

Stratégie de synthèse et chimie organique

COURS • C18 • TERMINALE

Spécialité de terminale, programme officiel. Cours original rédigé avec une IA. Le cours de ton enseignant fait foi.

Sommaire du cours

Ce que tu dois savoir faire	1
Cours	2
Exemples résolus	9
Méthodes et pièges	10
Vers le PASS	11
Exercices	11
Corrigés	12

Ce que tu dois savoir faire

- Reconnaître les familles fonctionnelles (alcool, aldéhyde, cétone, acide carboxylique, ester, amine, amide, halogénoalcane) à partir d'une formule.
- Nommer une molécule simple de ces familles et écrire sa formule semi-développée à partir de son nom.
- Distinguer isomérisation de constitution (de chaîne, de position, de fonction) et stéréoisomérisation.
- Identifier une isomérisation Z/E, un atome de carbone asymétrique, une molécule chirale ; représenter un carbone asymétrique en représentation de Cram.
- Reconnaître deux énantiomères et deux diastéréoisomères, et connaître leurs différences de propriétés.
- Classer une réaction en substitution, addition ou élimination, et repérer une modification de chaîne ou de groupe caractéristique.
- Identifier les sites donneurs et accepteurs de doublets d'électrons à l'aide de l'électronégativité, et représenter un acte élémentaire par des flèches courbes.
- Proposer des conditions pour accélérer une synthèse et pour en augmenter le rendement ; calculer un rendement.
- Justifier la nécessité de protéger un groupe caractéristique dans une synthèse à plusieurs étapes.
- Reconnaître un polymère, son motif et son monomère ; distinguer polyaddition et polycondensation.

Cours

1. Les familles fonctionnelles

Une molécule organique comporte un squelette carboné et, le plus souvent, un ou plusieurs **groupes caractéristiques** qui déterminent sa réactivité. L'ensemble des molécules possédant le même groupe forme une **famille fonctionnelle**.

Famille	Groupe caractéristique	Exemple	Nom
Alcool	hydroxyle -OH sur un carbone tétraédrique	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$	éthanol
Aldéhyde	carbonyle -CHO en bout de chaîne	$\text{CH}_3\text{-CHO}$	éthanal
Cétone	carbonyle C=O entre deux carbones	$\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$	propanone
Acide carboxylique	carboxyle -COOH	$\text{CH}_3\text{-COOH}$	acide éthanoïque
Ester	-COO- entre deux chaînes carbonées	$\text{CH}_3\text{-COO-CH}_2\text{-CH}_3$	éthanoate d'éthyle
Amine	azote lié à 1, 2 ou 3 carbones : -NH ₂ , -NH-, -N<	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-NH}_2$	éthanamine
Amide	-CO-N< (azote lié au carbone du carbonyle)	$\text{CH}_3\text{-CO-NH}_2$	éthanamide
Halogénoalcane	halogène X (F, Cl, Br, I) sur un carbone tétraédrique	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-Cl}$	chloroéthane

Remarques importantes :

- Une **amine** a un atome d'azote avec un **doublet non liant** : c'est une base et un bon site donneur. On distingue les amines primaires (N lié à un seul carbone), secondaires (deux) et tertiaires (trois).
- Dans un **amide**, l'azote est lié directement au carbone d'un C=O . Un azote lié à un carbone qui porte lui-même un C=O plus loin n'est pas un amide.
- Dans un **ester**, le carbone du C=O est lié à un oxygène lui-même lié à un carbone. Un ester se forme à partir d'un acide carboxylique et d'un alcool.

Les esters, amides et amines sont omniprésents dans le vivant : les lipides sont des esters, les protéines sont des enchaînements d'amides (liaisons peptidiques), et de nombreuses molécules actives contiennent un groupe amine.

2. Nomenclature

On nomme une molécule en suivant ces étapes :

- Étape 1 : Repérer le groupe caractéristique principal, qui fixe le suffixe.

- Étape 2 : Identifier la **chaîne principale** : la plus longue chaîne carbonée contenant le groupe principal (et la double liaison, s'il y en a une).
- Étape 3 : **Numéroter** la chaîne pour donner au groupe principal le plus petit numéro possible, puis aux ramifications.
- Étape 4 : Nommer les ramifications (méthyl, éthyl...) en préfixes, par ordre alphabétique, précédés de leur numéro.

Règles propres à chaque famille :

- **Alcool** : suffixe -ol (propan-2-ol). **Aldéhyde** : suffixe -al, le carbone 1 est celui du CHO (butanal). **Cétone** : suffixe -one (butan-2-one). **Acide** : acide ...oïque (acide propanoïque).
- **Amine** : suffixe -amine, avec le numéro du carbone porteur de N (propan-2-amine : $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{NH}_2)\text{-CH}_3$). Les groupes carbonés portés par l'azote sont indiqués par le préfixe N- (N-méthyléthanamine : $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-NH-CH}_3$).
- **Amide** : suffixe -amide, le carbone 1 est celui du C=O (propanamide : $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CO-NH}_2$). Les groupes portés par l'azote sont précédés de N- (N-méthylpropanamide : $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CO-NH-CH}_3$; N,N-diméthyléthanamide : $\text{CH}_3\text{-CO-N}(\text{CH}_3)_2$).
- **Ester** : nom en deux mots, « alcanolate d'alkyle ». La partie « alcanolate » vient de l'acide (elle contient le carbone du C=O), la partie « alkyle » vient de l'alcool (elle est liée à l'oxygène simple). $\text{CH}_3\text{-COO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$: éthanoate de propyle. H-COO-CH_3 : méthanoate de méthyle.
- **Halogénoalcane** : l'halogène est un préfixe (fluoro, chloro, bromo, iodo) avec son numéro, classé par ordre alphabétique parmi les ramifications. $\text{CH}_3\text{-CBr}(\text{CH}_3)\text{-CH}_3$: 2-bromo-2-méthylpropane.
- **Alcène** : suffixe -ène avec le numéro du premier carbone de la double liaison (but-2-ène). Avec un groupe principal : pent-3-èn-2-ol.

Astuce pour un ester : coupe mentalement la liaison entre le C=O et l'oxygène simple. La partie avec le C=O donne l'acide, la partie avec O donne l'alcool.

3. Isomérisation de constitution

Des **isomères** ont la même formule brute mais des structures différentes. Des **isomères de constitution** diffèrent par l'enchaînement de leurs atomes (leur formule semi-développée est différente). On distingue :

- l'isomérisation de **chaîne** : squelette différent (butan-1-ol et 2-méthylpropan-1-ol, tous deux $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$) ;
- l'isomérisation de **position** : même squelette et même groupe, placé ailleurs (butan-1-ol et butan-2-ol) ;
- l'isomérisation de **fonction** : groupes caractéristiques différents (éthanol $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$ et méthoxyméthane $\text{CH}_3\text{-O-CH}_3$, tous deux $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$; propanal et propanone, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$; acide propanoïque et éthanoate de méthyle, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$).

Les isomères de constitution sont des espèces chimiques différentes, avec des propriétés physiques et chimiques différentes.

4. Stéréoisomérisation

Des **stéréoisomères** ont la même formule semi-développée mais une disposition différente des atomes dans l'espace. On ne passe de l'un à l'autre qu'en rompant des liaisons.

À distinguer des **conformations** : la libre rotation autour d'une liaison simple C-C donne une infinité de dispositions spatiales d'une même molécule, qui se transforment l'une en l'autre sans rupture de liaison. Ce ne sont pas des isomères.

Représentation de Cram. Pour représenter un carbone tétraédrique : deux liaisons dans le plan de la feuille (traits simples), une liaison vers l'avant (triangle plein, la pointe vers le carbone), une liaison vers l'arrière (triangle hachuré).

Isomérisation Z/E. La double liaison C=C empêche la rotation. Si **chacun des deux carbones** de la double liaison porte deux groupes différents, il existe deux stéréoisomères :

- **Z** : les deux groupes prioritaires (au lycée, les deux atomes autres que H, ou les deux groupes les plus lourds) sont du même côté de la double liaison ;
- **E** : ils sont de part et d'autre.

Exemple : le but-2-ène $\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH}_3$ existe en (Z)-but-2-ène et (E)-but-2-ène. Le but-1-ène $\text{CH}_2\text{=CH-CH}_2\text{-CH}_3$ n'a pas d'isomère Z/E, car son carbone 1 porte deux H.

Chiralité. Un objet est **chiral** s'il n'est pas superposable à son image dans un miroir (comme une main). Une molécule chirale existe sous deux formes images l'une de l'autre, non superposables : ce sont deux **énantiomères**.

Un **atome de carbone asymétrique**, noté C, est un carbone tétraédrique lié à **quatre atomes ou groupes d'atomes tous différents**. Une molécule qui possède **un seul C** est chirale. Exemple : le butan-2-ol $\text{CH}_3\text{-C}^*\text{H(OH)-CH}_2\text{-CH}_3$, dont le carbone 2 porte H, OH, CH_3 et C_2H_5 . Le propan-2-ol, dont le carbone 2 porte deux CH_3 , n'est pas chiral.

Pour dessiner deux énantiomères en Cram, on dessine le premier, puis on échange deux des quatre groupes : on obtient l'autre.

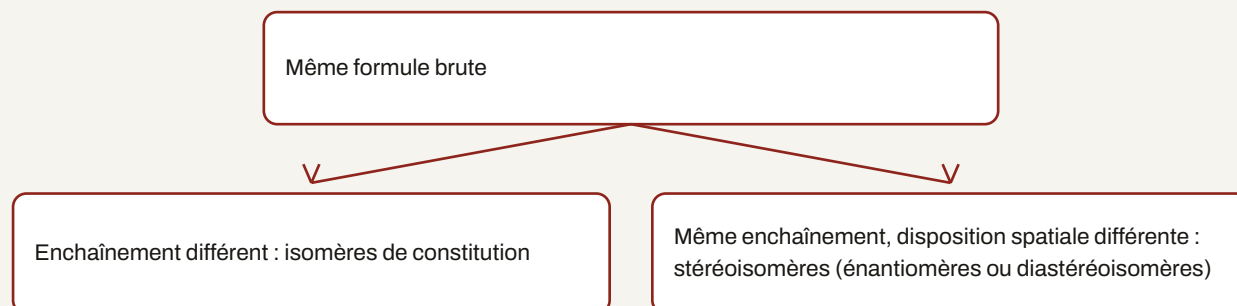
Diastéréoisomères. Deux stéréoisomères qui ne sont pas énantiomères sont des **diastéréoisomères**. C'est le cas :

- des isomères Z et E (ils ne sont pas images l'un de l'autre dans un miroir) ;
- de certaines molécules à deux C. Une molécule à n atomes de carbone asymétriques possède **au plus 2^n** stéréoisomères. Avec deux C (et des substituants différents), il y en a 4 : deux couples d'énantiomères, et chaque stéréoisomère est diastéréoisomère des deux qui ne sont pas son image.

Propriétés.

- Deux énantiomères ont les **mêmes propriétés physiques** (températures de changement d'état, solubilité, densité) et les mêmes propriétés chimiques vis-à-vis d'espèces non chirales. Ils se distinguent par leur action sur la lumière polarisée et par leurs interactions avec d'autres espèces chirales, notamment les récepteurs et enzymes du vivant : les deux énantiomères de la carvone ont des odeurs différentes (menthe verte et carvi).
- Deux diastéréoisomères ont des **propriétés physiques et chimiques différentes** : on peut les séparer par distillation, recristallisation ou chromatographie.

Classer deux isomères



Deux branches distinctes • ce schéma ne relie pas les deux issues entre elles

5. Les grandes catégories de réactions

Une transformation en chimie organique peut modifier la **chaîne carbonée** (allongement, raccourcissement, ramification, cyclisation, polymérisation) ou le **groupe caractéristique**, ou les deux. Pour la classer, on compare réactifs et produits :

- **Substitution** : un atome ou groupe d'atomes est remplacé par un autre.

$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-Br} + \text{HO}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH} + \text{Br}^-$ L'estérification est classée parmi les substitutions :
 $\text{CH}_3\text{-COOH} + \text{CH}_3\text{-OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{-COO-CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (le groupe OH de l'acide est remplacé par O-CH₃).

- **Addition** : deux molécules s'unissent en une seule ; une liaison multiple devient simple.

$\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$ (hydratation, catalysée par un acide) $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{Br-CH}_2\text{Br}$

- **Élimination** : une molécule perd des atomes portés par deux carbones voisins, et une liaison multiple se forme.

$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (déshydratation, en milieu acide à chaud)

Addition et élimination sont, sur le papier, inverses l'une de l'autre. D'autres catégories existent : réactions **acide-base** (transfert de H⁺) et d'**oxydoréduction** (oxydation d'un alcool en aldéhyde, cétone ou acide carboxylique).

6. Mécanisme réactionnel : sites donneurs, sites accepteurs, flèches courbes

L'équation d'une réaction décrit le bilan. Le **mécanisme réactionnel** décrit, à l'échelle microscopique, la succession d'**actes élémentaires** qui mènent des réactifs aux produits. Chaque acte élémentaire correspond à des formations et ruptures de liaisons. Les espèces formées dans un acte et consommées dans un autre sont des **intermédiaires réactionnels**.

Électronégativité et polarisation. L'électronégativité χ d'un atome traduit sa capacité à attirer vers lui les électrons d'une liaison. Valeurs de Pauling : H 2,20 ; C 2,55 ; N 3,04 ; O 3,44 ; Cl 3,16 ; Br 2,96. Une liaison entre deux atomes d'électronégativités différentes est **polarisée** : l'atome le plus électronégatif porte une charge partielle négative δ^- , l'autre une charge partielle positive δ^+ . Exemples : C(δ^+)-Br(δ^-), C(δ^+)=O(δ^-), O(δ^-)-H(δ^+). La liaison C-H est considérée comme non polarisée.

Site donneur de doublet d'électrons : zone riche en électrons :

- atome porteur d'un **doublet non liant** (O, N, halogènes), surtout s'il porte une charge négative (HO^- , CH_3O^-);
- **liaison multiple** $\text{C}=\text{C}$ (doublet de la liaison double);
- atome porteur d'une charge partielle δ^- .

Site accepteur de doublet d'électrons : zone pauvre en électrons :

- atome porteur d'une **charge positive** (H^+ , carbocation C^+);
- atome porteur d'une **charge partielle positive** δ^+ (le carbone d'une liaison $\text{C}-\text{Br}$ ou $\text{C}=\text{O}$, l'hydrogène d'une liaison $\text{O}-\text{H}$).

Flèche courbe. Un acte élémentaire se représente par une ou plusieurs **flèches courbes**. Chaque flèche part d'un **doublet d'électrons** (doublet non liant ou doublet de liaison) d'un site donneur et pointe vers un site accepteur. Elle représente le mouvement d'un doublet :

- si elle va d'un doublet non liant vers un atome, une liaison se forme ;
- si elle part d'un doublet de liaison et pointe vers un des deux atomes, la liaison se rompt et cet atome garde le doublet.

Les charges doivent être conservées dans chaque acte élémentaire.

Exemple : substitution du bromoéthane par les ions hydroxyde. En un seul acte élémentaire :

- une première flèche part d'un doublet non liant de l'oxygène de HO^- (site donneur, chargé négativement) et pointe vers le carbone lié au brome (site accepteur, δ^+) : la liaison $\text{C}-\text{O}$ se forme ;
- une seconde flèche part du doublet de la liaison $\text{C}-\text{Br}$ et pointe vers l'atome de brome : la liaison se rompt, le brome part sous forme Br^- .

Exemple : addition de l'eau sur l'éthène en milieu acide.

- Étape 1 : Le doublet de la double liaison $\text{C}=\text{C}$ (site donneur) attaque H^+ (site accepteur) : il se forme le carbocation $\text{CH}_3-\text{CH}_2^+$ (intermédiaire).
- Étape 2 : Un doublet non liant de l'oxygène de H_2O attaque le carbone chargé positivement : on obtient $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{OH}_2^+$.
- Étape 3 : Le doublet de la liaison $\text{O}-\text{H}$ se replie sur l'oxygène, un H^+ est libéré : on obtient l'éthanol.

L'ion H^+ consommé à l'étape 1 est régénéré à l'étape 3 : c'est un **catalyseur**. Il intervient dans le mécanisme mais n'apparaît pas dans le bilan.

Hydratation de l'éthène catalysée par H^+

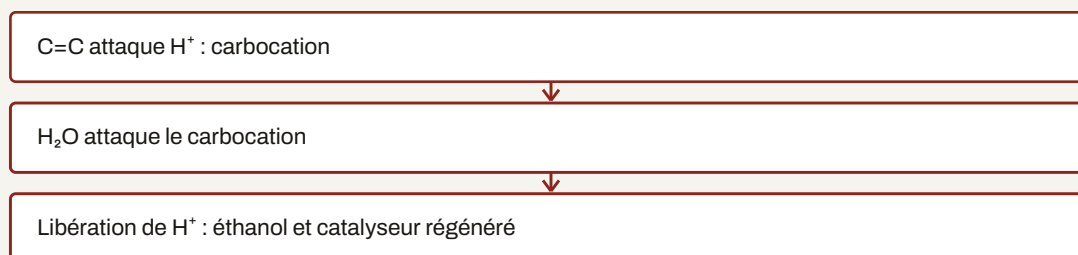


Schéma de principe original • lire les conditions et limites dans le texte

7. Stratégie et optimisation d'une synthèse

Une synthèse se déroule en quatre temps :

- Étape 1 : **Transformation** : choix des réactifs, du solvant, du catalyseur, de la température, du montage (chauffage à reflux, qui accélère la réaction sans perte de matière, les vapeurs étant condensées et renvoyées dans le ballon).
- Étape 2 : **Isolement** du produit brut : filtration (solide), extraction liquide-liquide par ampoule à décanter (choix d'un solvant non miscible à l'eau dans lequel le produit est très soluble), lavage, séchage.
- Étape 3 : **Purification** : recristallisation (solide), distillation (liquide).
- Étape 4 : **Analyse** : température de fusion (banc Kofler), chromatographie sur couche mince, spectroscopie infrarouge (bande large O-H vers 3 200 à 3 400 cm^{-1} , bande fine et intense C=O vers 1 700 à 1 750 cm^{-1} , bande N-H vers 3 300 à 3 500 cm^{-1}).

Optimiser la vitesse (facteurs cinétiques) :

- élever la **température** (chauffage à reflux) ;
- utiliser un **catalyseur** (acide sulfurique, enzyme), qui ne change pas l'état final ;
- augmenter les **concentrations** des réactifs.

Optimiser le rendement (pour une transformation non totale, facteurs liés à l'équilibre) :

- introduire un **réactif en excès**, de préférence le moins cher ;
- **éliminer un produit** au fur et à mesure : distillation de l'ester ou de l'eau, appareil de Dean-Stark pour l'eau. Le quotient de réaction reste inférieur à K et l'équilibre est déplacé dans le sens direct.
- remplacer un réactif par un réactif plus réactif qui rend la transformation totale (par exemple un anhydride d'acide à la place de l'acide carboxylique pour former un ester).

Le **rendement** est le rapport de la quantité de produit obtenu à la quantité maximale attendue :

$$\eta = n(\text{obtenu}) / n(\text{max}) = m(\text{obtenue}) / m(\text{max})$$

où $n(\text{max})$ se calcule avec l'avancement maximal (réactif limitant). Pour une synthèse en plusieurs étapes, le rendement global est le **produit** des rendements de chaque étape.

On cherche aussi à respecter les principes de la **chimie verte** : économie d'atomes, solvants peu nocifs ou absents, catalyse plutôt que réactifs en grande quantité, économie d'énergie, réduction des déchets.

Sélectivité et protection de groupes. Quand une molécule possède plusieurs groupes susceptibles de réagir avec un même réactif, une réaction peut ne pas être **sélective** : elle transforme aussi un groupe qu'on voulait conserver. On peut alors **protéger** ce groupe :

- Étape 1 : on le transforme en un groupe inerte dans les conditions de l'étape suivante (étape de protection) ;
- Étape 2 : on réalise la transformation voulue sur l'autre groupe ;
- Étape 3 : on régénère le groupe initial (étape de déprotection).

Un bon groupe protecteur se fixe sélectivement, résiste aux conditions de l'étape centrale et se retire facilement avec un bon rendement. Le prix à payer : deux étapes de plus, donc un rendement global plus faible et plus de déchets.

Exemple : synthèse du dipeptide glycine-alanine (Gly-Ala). La glycine $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ et l'alanine $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{COOH}$ ont chacune un groupe amine et un groupe carboxyle. Sans précaution, la formation de la liaison amide peut donner quatre dipeptides : Gly-Gly, Ala-Ala, Gly-Ala et Ala-Gly. On protège donc le groupe amine de la glycine et le groupe carboxyle de l'alanine, on forme la liaison amide, puis on déprotège. On obtient uniquement $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{COOH}$.

Stratégie de protection

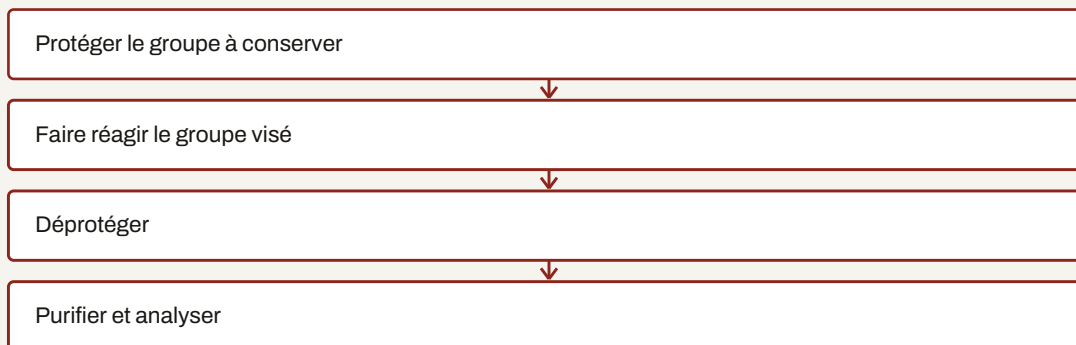


Schéma de principe original • lire les conditions et limites dans le texte

8. Les polymères

Un **polymère** est une macromolécule formée par la répétition d'un grand nombre de fois d'un même **motif**. Il est obtenu à partir de petites molécules, les **monomères**, par une réaction de **polymérisation**. Le nombre n de motifs est le **degré de polymérisation** :

$$n = M(\text{polymère}) / M(\text{motif})$$

Comme les chaînes n'ont pas toutes la même longueur, $M(\text{polymère})$ est une masse molaire moyenne.

Polyaddition : les monomères, porteurs d'une double liaison $\text{C}=\text{C}$, s'additionnent les uns aux autres sans perte d'atomes. Le motif a la même formule brute que le monomère.

- $n \text{ CH}_2=\text{CH}_2 \rightarrow -(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-$: polyéthylène (emballages, flacons).
- $n \text{ CH}_2=\text{CHCl} \rightarrow -(\text{CH}_2-\text{CHCl})_n-$: polychlorure de vinyle, PVC (tuyaux, gaines).
- $n \text{ CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5 \rightarrow$ polystyrène.

Exemple : un polyéthylène de masse molaire moyenne $2,8 \times 10^5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ a un degré de polymérisation $n = 2,8 \times 10^5 / 28 = 1,0 \times 10^4$.

Polycondensation : les monomères portent chacun **deux** groupes caractéristiques ; ils réagissent par substitution (estérification, formation d'amide) en libérant une petite molécule, souvent l'eau.

- Polyesters : un diacide et un dialcool (acide téréphtalique et éthane-1,2-diol donnent le PET des bouteilles).
- Polyamides : un diacide et une diamine (acide hexanedioïque et hexane-1,6-diamine donnent le nylon 6,6, de motif $-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}-$).

Polymères naturels : cellulose et amidon (enchaînements de glucose), protéines (enchaînements d'acides aminés par liaisons amide), ADN (enchaînement de nucléotides), caoutchouc naturel.

Les propriétés d'un polymère (souplesse, résistance, température de ramollissement) dépendent de la longueur des chaînes, de leurs ramifications et des interactions entre chaînes. Leur fin de vie pose la question du recyclage et de la biodégradabilité.

À retenir : une synthèse se pense en trois questions. Quelle réaction (catégorie, mécanisme) ? Comment l'accélérer et en augmenter le rendement ? Faut-il protéger un groupe pour la rendre sélective ?

Exemples résolus

Exemple 1 : nommer et classer

Énoncé : identifier la famille et nommer chacune des molécules suivantes. a) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$; b) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CO-NH-CH}_3$; c) $\text{CH}_3\text{-COO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$; d) $\text{CH}_3\text{-CBr(CH}_3\text{)-CH}_3$. e) Écrire la formule semi-développée du butanoate de méthyle.

Résolution : a) Azote lié à un seul carbone et à deux H : **amine**. Chaîne de 3 carbones, N sur le carbone 1 : **propan-1-amine**. b) Azote lié au carbone d'un C=O : **amide**. Chaîne principale contenant le C=O : 3 carbones ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CO-}$), le carbone 1 est celui du C=O : propanamide ; l'azote porte un méthyle : **N-méthylpropanamide**. c) Groupe -COO- entre deux chaînes : **ester**. On coupe entre C=O et O : la partie $\text{CH}_3\text{-CO-}$ vient de l'acide éthanoïque (éthanoate), la partie $\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ vient du propan-1-ol (propyle) : **éthanoate de propyle**. d) Brome sur un carbone tétraédrique : **halogénoalcane**. Chaîne principale : 3 carbones, le carbone central porte Br et un méthyle : **2-bromo-2-méthylpropane** (bromo avant méthyl par ordre alphabétique). e) « Butanoate » : partie acide à 4 carbones, C=O compris ; « méthyle » : partie alcool à 1 carbone liée à l'oxygène simple. $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COO-CH}_3$.

Exemple 2 : stéréoisomères du pent-3-èn-2-ol

Énoncé : on considère le pent-3-èn-2-ol $\text{CH}_3\text{-CH(OH)-CH=CH-CH}_3$. a) Montrer que la molécule possède un atome de carbone asymétrique. b) Montrer qu'elle présente une isomérie Z/E. c) Combien de stéréoisomères existe-t-il ? Préciser les relations entre eux.

Résolution : a) Le carbone 2 est lié à quatre groupes différents : H, OH, CH_3 et CH=CH-CH_3 . C'est un **carbone asymétrique**, la molécule est chirale. b) Double liaison entre C3 et C4. C3 porte H et CH(OH)-CH_3 (deux groupes différents) ; C4 porte H et CH_3 (deux groupes différents). **Les deux conditions sont remplies : isomérie Z/E**. c) Chaque élément de stéréoisomérisation offre deux possibilités, indépendantes : $2 \times 2 = 4$ **stéréoisomères**. Notons-les (Z, forme 1), (Z, forme 2), (E, forme 1), (E, forme 2), où « forme 1 » et « forme 2 » désignent les deux configurations du C^* .

- (Z, 1) et (Z, 2) sont **énantiomères** : images l'une de l'autre dans un miroir (le miroir conserve la géométrie Z de la double liaison et inverse le C^*). De même (E, 1) et (E, 2).
- Un isomère Z et un isomère E sont **diastéréoisomères** : ils ne sont pas images l'un de l'autre. Il y a donc 4 couples de diastéréoisomères : (Z,1)/(E,1), (Z,1)/(E,2), (Z,2)/(E,1), (Z,2)/(E,2).

Exemple 3 : synthèse de l'éthanoate de 3-méthylbutyle

Énoncé : l'éthanoate de 3-méthylbutyle (odeur de banane) se prépare en chauffant à reflux 0,20 mol d'acide éthanoïque et 0,10 mol de 3-méthylbutan-1-ol, avec quelques gouttes d'acide sulfurique concentré. Après isolement et purification, on obtient 9,1 g d'ester. $M(\text{ester}) = 130 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. a) Écrire l'équation de la réaction et indiquer sa catégorie. b) Justifier le chauffage à reflux, l'acide sulfurique et l'excès d'acide éthanoïque. c) Calculer le rendement. d) Dans la première étape du mécanisme, l'acide sulfurique apporte H^+ , qui se fixe sur l'oxygène du $\text{C}=\text{O}$ de l'acide. Identifier le site donneur et le site accepteur de l'étape suivante, où l'alcool attaque l'acide protoné.

Résolution : a) $\text{CH}_3\text{-COOH} + \text{HO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_3 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{-COO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$. Le groupe OH de l'acide est remplacé : **substitution** (estérification, transformation non totale). b) Le **chauffage** accélère la réaction, le **reflux** évite les pertes de matière (les vapeurs sont condensées et retombent). L'**acide sulfurique** est un catalyseur : il accélère la réaction sans modifier l'état final. L'**excès d'acide éthanoïque** déplace l'équilibre dans le sens direct et augmente le rendement par rapport à l'alcool, réactif limitant. c) Coefficients égaux à 1, l'alcool est limitant : $n(\text{max}) = 0,10 \text{ mol}$, $m(\text{max}) = 0,10 \times 130 = 13 \text{ g}$. $n(\text{obtenu}) = 9,1 / 130 = 7,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$. $\eta = 7,0 \times 10^{-2} / 0,10 = 0,70$, soit **70 %**. d) Après protonation, le carbone du groupe carbonyle porte une charge positive accrue : c'est le **site accepteur**. L'oxygène de l'alcool, porteur de deux doublets non liants, est le **site donneur**. La flèche courbe part d'un doublet non liant de cet oxygène et pointe vers ce carbone.

Méthodes et pièges

- Pour nommer : trouve d'abord le groupe principal, puis la chaîne la plus longue qui le contient, puis numérote pour lui donner le plus petit numéro.
- Pour un ester, coupe entre le $\text{C}=\text{O}$ et l'oxygène simple : la partie avec $\text{C}=\text{O}$ donne « alcanoate », l'autre « alkyle ». Ne les inverse pas.
- Un azote lié au carbone d'un $\text{C}=\text{O}$ est un amide, pas une amine ; un oxygène entre deux carbones sans $\text{C}=\text{O}$ voisin est un éther, pas un ester.
- Isomérisie Z/E : vérifie que CHACUN des deux carbones de la double liaison porte deux groupes différents.
- Carbone asymétrique : il doit être tétraédrique (pas de double liaison) et porter quatre groupes différents en regardant tout le groupe, pas seulement le premier atome.
- Une flèche courbe part toujours d'un doublet d'électrons (jamais d'un atome H ni d'une charge +) et pointe vers un site accepteur.
- Ne confonds pas vitesse et rendement : un catalyseur ou une température plus haute accélèrent, mais seuls un excès de réactif ou l'élimination d'un produit augmentent le rendement d'une transformation non totale.
- Pour un rendement, calcule $n(\text{max})$ avec le réactif limitant ; pour plusieurs étapes, multiplie les rendements.
- En polyaddition, le motif a la même formule brute que le monomère ; en polycondensation, il manque la petite molécule libérée.

Vers le PASS

En PASS, la stéréochimie est approfondie : règles de priorité de Cahn, Ingold et Prelog, descripteurs R et S d'un carbone asymétrique, projections de Fischer et de Newman, composés méso, et pouvoir rotatoire. Ces outils sont indispensables pour les sucres (série D), les acides aminés (série L), la reconnaissance d'un médicament par son récepteur et l'activité différente de deux énantiomères. Les mécanismes de substitution (SN1, SN2) et d'élimination (E1, E2), dont le lycée donne les bases avec les flèches courbes, y sont étudiés en détail, ainsi que la réactivité des carbonyles et des dérivés d'acides (esters, amides, liaison peptidique).

Suite en PASS : Conformation, configuration et stéréochimie

Exercices

Niveau 1 : s'entraîner

1. Identifier la famille fonctionnelle et nommer chaque molécule. a) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-NH}_2$; b) $\text{CH}_3\text{-CO-NH}_2$; c) H-COO-CH_3 ; d) $\text{CH}_3\text{-CHCl-CH}_3$.
2. Écrire la formule semi-développée de : a) propanoate d'éthyle ; b) N,N-diméthyléthanamide ; c) butan-2-amine ; d) 1-bromo-2-méthylpropane.
3. Classer chaque réaction en substitution, addition ou élimination. a) $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{Br-CH}_2\text{Br}$; b) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$; c) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-Br} + \text{HO}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH} + \text{Br}^-$; d) $\text{CH}_3\text{-COOH} + \text{CH}_3\text{-OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{-COO-CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$.
4. Parmi les molécules suivantes, lesquelles présentent une isomérisation Z/E ? Justifier. a) but-1-ène $\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{-CH}_3$; b) but-2-ène $\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH}_3$; c) 2-méthylbut-2-ène $(\text{CH}_3)_2\text{C=CH-CH}_3$; d) pent-2-ène $\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH}_2\text{-CH}_3$.
5. Les molécules suivantes possèdent-elles un atome de carbone asymétrique ? Si oui, le repérer. a) butan-2-ol $\text{CH}_3\text{-CH(OH)-CH}_2\text{-CH}_3$; b) propan-2-ol $\text{CH}_3\text{-CH(OH)-CH}_3$; c) 2-chlorobutane $\text{CH}_3\text{-CHCl-CH}_2\text{-CH}_3$; d) acide lactique $\text{CH}_3\text{-CH(OH)-COOH}$.

Niveau 2 : type bac

6. On considère les isomères de formule brute $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$. a) Écrire et nommer les quatre alcools de cette formule. b) Quel type d'isomérisation relie le butan-1-ol et le butan-2-ol ? le butan-1-ol et le 2-méthylpropan-1-ol ? le butan-1-ol et l'éthoxyéthane $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_3$? c) Lequel des quatre alcools est chiral ? d) Représenter ses deux énantiomères en Cram et préciser ce qui les distingue.
7. On étudie la réaction $\text{CH}_3\text{-Cl} + \text{HO}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{-OH} + \text{Cl}^-$, qui se fait en un seul acte élémentaire. Électronégativités : C 2,55 ; Cl 3,16 ; O 3,44 ; H 2,20. a) Indiquer la polarisation de la liaison C-Cl. b) Identifier le site donneur et le site accepteur. c) Décrire les flèches courbes de l'acte élémentaire. d) Préciser la catégorie de la réaction.
8. On synthétise l'aspirine (acide acétylsalicylique, $M = 180 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) à partir de 5,0 g d'acide salicylique ($M = 138 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) et d'un excès d'anhydride éthanóïque. On obtient 4,8 g d'aspirine sèche. Une mole d'acide salicylique donne au plus une mole d'aspirine. a) Calculer la quantité de matière d'acide salicylique. b) Calculer la masse maximale d'aspirine. c) Calculer le rendement. d) Proposer une technique de purification et deux méthodes pour contrôler la pureté du produit. e) Pourquoi utilise-t-on l'anhydride éthanóïque plutôt que l'acide éthanóïque ?

9. a) Le PVC est obtenu à partir du chloroéthène $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ ($M = 62,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$). Écrire l'équation de polymérisation, préciser son type et calculer le degré de polymérisation d'un PVC de masse molaire moyenne $1,00 \times 10^5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. b) Le nylon 6,6 a pour motif $-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}-$. Calculer la masse molaire du motif ($\text{C} : 12,0$; $\text{H} : 1,0$; $\text{N} : 14,0$; $\text{O} : 16,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$), puis le degré de polymérisation d'un échantillon de masse molaire moyenne $4,52 \times 10^4 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. c) Quel est le type de cette polymérisation et quelle petite molécule est libérée ?

Niveau 3 : vers le PASS

10. a) Repérer les atomes de carbone asymétriques du 3-chlorobutan-2-ol $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-\text{CHCl}-\text{CH}_3$. b) Combien de stéréoisomères possède-t-il ? Combien de couples d'énantiomères et de couples de diastéréoisomères ? c) Le 2,3-dibromobutane $\text{CH}_3-\text{CHBr}-\text{CHBr}-\text{CH}_3$ possède aussi deux C^* , mais seulement trois stéréoisomères. Proposer une explication.
11. On veut synthétiser le dipeptide Gly-Ala, $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{COOH}$, à partir de glycine $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ et d'alanine $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{COOH}$. a) Écrire l'équation de la formation directe de Gly-Ala et nommer la fonction créée. b) Combien de dipeptides peut-on obtenir sans précaution ? Les écrire en notation abrégée. c) Quels groupes faut-il protéger ? d) La synthèse comporte quatre étapes : protection de la glycine (90 %), protection de l'alanine (85 %), couplage (80 %), déprotection (90 %). Calculer le rendement global, en considérant que chaque rendement s'applique au réactif limitant de l'étape.
12. L'estérification acide éthanoïque + éthanol a pour constante $K = 4,0$. a) Calculer le rendement obtenu avec 1,0 mol d'éthanol et 3,0 mol d'acide éthanoïque. b) Comparer au rendement d'un mélange équimolaire (67 %). c) On ajoute de l'acide sulfurique et l'on chauffe : quel est l'effet sur la durée et sur le rendement ? d) Quelle modification du montage permettrait d'approcher un rendement de 100 % avec un mélange équimolaire ?
13. L'hydratation du propène en milieu acide donne majoritairement le propan-2-ol. Le mécanisme est analogue à celui de l'éthène. a) Écrire l'équation de la réaction et préciser sa catégorie. b) Décrire les trois étapes du mécanisme menant au propan-2-ol, en précisant pour chacune le site donneur, le site accepteur et l'espèce formée. c) Identifier les intermédiaires réactionnels. d) Justifier le rôle de catalyseur de H^+ .

Corrigés

1. a) N lié à un seul carbone : **amine, éthanamine**.
 b) N lié au carbone du $\text{C}=\text{O}$: **amide, éthanamide**. c) $-\text{COO}-$ entre $\text{H}-\text{C}(=\text{O})$ et CH_3 : **ester**. Partie acide à un carbone (méthanoate), partie alcool à un carbone (méthyle) : **méthanoate de méthyle**. d) Cl sur un carbone tétraédrique : **halogénoalcane, 2-chloropropane**.
2. a) Partie acide à 3 carbones avec $\text{C}=\text{O}$, partie alcool à 2 carbones : **$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$** .
 b) Éthanamide dont l'azote porte deux méthyles : **$\text{CH}_3-\text{CO}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$** . c) Chaîne de 4 carbones, NH_2 sur le carbone 2 : **$\text{CH}_3-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{CH}_2-\text{CH}_3$** . d) Chaîne de 3 carbones, Br sur C1, méthyle sur C2 : **$\text{Br}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_3$** .
3. a) Deux molécules donnent une seule, la double liaison disparaît : **addition**.
 b) L'alcool perd H et OH portés par deux carbones voisins, une double liaison apparaît : **élimination**.
 c) Br est remplacé par OH : **substitution**. d) Le groupe OH de l'acide est remplacé par $\text{O}-\text{CH}_3$: **substitution** (estérification).

4. a) Le carbone 1 porte deux H : **pas d'isomérisation Z/E**.
 b) C2 porte H et CH₃, C3 porte H et CH₃ : **isomérisation Z/E**. c) C2 porte deux CH₃ : **pas d'isomérisation Z/E**. d) C2 porte H et CH₃, C3 porte H et C₂H₅ : **isomérisation Z/E**.
5. a) Le carbone 2 porte H, OH, CH₃, C₂H₅ : **oui, C2 est asymétrique**.
 b) Le carbone 2 porte deux CH₃ : **non**, aucun C*. c) Le carbone 2 porte H, Cl, CH₃, C₂H₅ : **oui, C2**. d) Le carbone 2 porte H, OH, CH₃, COOH : **oui, C2** (l'acide lactique est chiral).
6. a) **Butan-1-ol** CH₃-CH₂-CH₂-CH₂-OH ; **butan-2-ol** CH₃-CH(OH)-CH₂-CH₃ ; **2-méthylpropan-1-ol** (CH₃)₂CH-CH₂-OH ; **2-méthylpropan-2-ol** (CH₃)₃C-OH.
 b) Butan-1-ol et butan-2-ol : même chaîne, même groupe, position différente : **isomérisation de position**. Butan-1-ol et 2-méthylpropan-1-ol : squelettes différents : **isomérisation de chaîne**. Butan-1-ol et éthoxyéthane : groupes caractéristiques différents (alcool et éther) : **isomérisation de fonction**. c) Seul le **butan-2-ol** possède un C (H, OH, CH₃, C₂H₅) ; les autres ont un carbone porteur de deux groupes identiques ou de deux H. d) **Premier énantiomère** : C au centre, H et CH₃ dans le plan, OH vers l'avant (triangle plein), C₂H₅ vers l'arrière (triangle hachuré). **Second énantiomère** : on échange deux groupes, par exemple OH vers l'arrière et C₂H₅ vers l'avant. **Ils sont images l'un de l'autre dans un miroir et non superposables** ; ils ont les mêmes propriétés physiques et se distinguent par leur action sur la lumière polarisée et leurs interactions avec des espèces chirales.
7. a) $\chi(\text{Cl}) = 3,16 > \chi(\text{C}) = 2,55$: **C porte δ^+ et Cl porte δ^-** .
 b) **Site donneur** : l'oxygène de HO⁻, porteur de doublets non liants et d'une charge négative. **Site accepteur** : le carbone δ^+ lié au chlore. c) **Flèche 1** : d'un doublet non liant de O vers le carbone (formation de la liaison C-O). **Flèche 2** : du doublet de la liaison C-Cl vers l'atome de chlore (rupture de la liaison, départ de Cl⁻). Les charges sont conservées : -1 à gauche, -1 à droite. d) Cl est remplacé par OH : **substitution**.
8. a) $n = m / M = 5,0 / 138 = 3,6 \times 10^{-2} \text{ mol}$ ($3,62 \times 10^{-2}$).
 b) L'anhydride est en excès : l'acide salicylique est limitant. $n(\text{max}) = 3,62 \times 10^{-2} \text{ mol}$; $m(\text{max}) = 3,62 \times 10^{-2} \times 180 = 6,5 \text{ g}$. c) $\eta = 4,8 / 6,52 = 0,74$, soit **74 %**. d) Purification : **recristallisation** dans un solvant où l'aspirine est très soluble à chaud et peu soluble à froid, les impuretés restant dissoutes. Contrôle : **mesure de la température de fusion** au banc Kofler (comparaison à la valeur tabulée), **chromatographie sur couche mince** (une seule tache, au même niveau que l'aspirine de référence) ; on peut aussi utiliser la spectroscopie infrarouge. e) La réaction avec l'acide éthanóïque serait **lente et non totale** (équilibre d'estérification) ; avec l'anhydride, plus réactif, elle est **plus rapide et quasi totale**, ce qui améliore le rendement.
9. a) $n \text{ CH}_2=\text{CHCl} \rightarrow -(\text{CH}_2-\text{CHCl})_n-$; c'est une **polyaddition** (monomère à double liaison, pas de perte d'atomes). Le motif a la masse molaire du monomère : $n = 1,00 \times 10^5 / 62,5 = 1,60 \times 10^3$.
 b) Motif : 12 C, 22 H, 2 N, 2 O (6 + 6 carbones des CH₂, plus 2 des C=O ; 12 + 8 H des CH₂ plus 2 H des NH). $M = 12 \times 12,0 + 22 \times 1,0 + 2 \times 14,0 + 2 \times 16,0 = 144 + 22 + 28 + 32 = 226 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. $n = 4,52 \times 10^4 / 226 = 200$. c) Diamine et diacide réagissent par formation d'amides en libérant de l'eau : **polycondensation, libération de H₂O**.
10. a) C2 porte H, OH, CH₃ et CHCl-CH₃ ; C3 porte H, Cl, CH₃ et CH(OH)-CH₃ : deux carbones asymétriques.
 b) Au plus $2^2 = 4$ **stéréoisomères** ; les substituants des deux C sont différents, donc les 4 existent. Ils forment **2 couples d'énantiomères**. Chaque stéréoisomère est diastéréoisomère des deux qui ne sont pas son image : il y a **4 couples de diastéréoisomères** (6 couples au total, moins les 2 couples d'énantiomères). c) Les

deux C portent les mêmes groupes (H, Br, CH₃ et l'autre moitié identique). Une des combinaisons possède un **plan de symétrie interne** : elle est superposable à son image, donc non chirale, bien qu'elle ait deux C*. Les deux « énantiomères » attendus pour cette combinaison sont en fait la même molécule. Il reste **un couple d'énantiomères et cette forme symétrique** (appelée composé méso en PASS), soit 3 stéréoisomères. La règle « 2ⁿ » est bien un maximum.

11. a) $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH} + \text{H}_2\text{N}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{COOH} \rightarrow \text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$; la fonction créée est un **amide** (liaison peptidique).

b) Le groupe carboxyle de chaque acide aminé peut réagir avec le groupe amine de l'un ou de l'autre : **4 dipeptides : Gly-Gly, Gly-Ala, Ala-Gly, Ala-Ala**. c) Pour que seul le COOH de la glycine réagisse avec le NH₂ de l'alanine, on **protège le groupe amine de la glycine et le groupe carboxyle de l'alanine**. d) Rendement global = $0,90 \times 0,85 \times 0,80 \times 0,90 = 0,765 \times 0,80 \times 0,90 = 0,612 \times 0,90 = 0,55$, soit **55 %**. Les étapes de protection et de déprotection garantissent la sélectivité mais font baisser le rendement global.

12. a) Tableau : éthanol 1,0 - x ; acide 3,0 - x ; ester x ; eau x. L'éthanol est limitant : $x_{\text{max}} = 1,0$ mol. À l'équilibre : $x^2 / ((1,0 - x)(3,0 - x)) = 4,0$, soit $x^2 = 4,0 \times (3,0 - 4,0x + x^2) = 12 - 16x + 4,0x^2$, d'où $3,0x^2 - 16x + 12 = 0$. Discriminant : $256 - 144 = 112$; $\sqrt{112} = 10,58$. $x = (16 - 10,58) / 6,0 = 0,903$ mol (l'autre racine, 4,43 mol, dépasse x_{max}). $\eta = 0,903 / 1,0 = 90 \%$.

b) **Le rendement passe de 67 % à 90 %** grâce à l'excès d'acide, qui déplace l'équilibre dans le sens direct. c) Le catalyseur et le chauffage **diminuent la durée** pour atteindre l'équilibre mais **ne modifient pas le rendement** (K et l'état final inchangés ; on suppose K peu sensible à la température, ce qui est le cas de l'estérification). d) **Éliminer l'eau au fur et à mesure avec un appareil de Dean-Stark** (ou distiller l'ester s'il est le constituant le plus volatil) : $Q < K$ reste inférieur à K et la réaction se poursuit jusqu'à épuisement du réactif limitant.

13. a) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3$: deux molécules en donnent une, la double liaison disparaît : **addition**.

b) **Étape 1** : le doublet de la liaison C=C (site donneur) attaque H⁺ (site accepteur) ; H se fixe sur le carbone 1, il se forme le carbocation $\text{CH}_3-\text{CH}^+-\text{CH}_3$. **Étape 2** : un doublet non liant de l'oxygène de l'eau (site donneur) attaque le carbone chargé positivement (site accepteur) ; il se forme $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH}_2^+)-\text{CH}_3$. **Étape 3** : le doublet de la liaison O-H se replie sur l'oxygène, un ion H⁺ est libéré ; on obtient $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3$, le **propan-2-ol**. c) Les **intermédiaires réactionnels** sont le carbocation $\text{CH}_3-\text{CH}^+-\text{CH}_3$ et l'ion $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH}_2^+)-\text{CH}_3$: formés puis consommés, ils n'apparaissent pas dans le bilan. d) H⁺ est consommé à l'étape 1 et **régénéré à l'étape 3** : il intervient dans le mécanisme, accélère la réaction et n'apparaît pas dans l'équation bilan. **C'est un catalyseur**.