

COURS

Chimie organique

— Synthèse et identification

Tle

Programme de terminale générale, enseignement de spécialité — BO spécial n°8 du 25 juillet 2019

Deux molécules peuvent avoir la même formule, les mêmes liaisons, la même température d'ébullition, la même solubilité — et l'une soigner quand l'autre ne fait rien. Elles ne diffèrent que par leur image dans un miroir. Ce chapitre montre pourquoi cette différence est invisible à presque toutes les méthodes de séparation, et ce qui sait pourtant la détecter.

1 Trois grands types de réactions

PROPRIÉTÉ

Une réaction de **substitution** remplace un atome ou un groupe par un autre : le squelette carboné est conservé. Une réaction d'**élimination** retire deux groupes portés par des carbones voisins et crée une **double liaison**. Une réaction d'**addition** fait l'inverse : elle ouvre une double liaison pour y fixer deux groupes. Reconnaître laquelle est en jeu se fait en comparant le **nombre d'insaturations** du réactif et du produit.

Ces trois transformations peuvent souvent affecter les **mêmes** réactifs, et les conditions expérimentales décident laquelle l'emporte : la nature du solvant, la température et la base employée orientent une compétition entre **substitution** et **élimination**. Une même équipe de réactifs peut donc donner deux produits différents selon le protocole — d'où l'importance de décrire les conditions, et pas seulement les espèces.

2 La chiralité

DÉFINITION

Une molécule est **chirale** lorsqu'elle n'est **pas superposable** à son image dans un miroir — comme une main gauche et une main droite. Le cas le plus fréquent au lycée est celui d'un carbone portant **quatre groupes différents**, dit carbone asymétrique. Les deux molécules images l'une de l'autre s'appellent des **énantiomères**.

chiralité : non superposable à son image spéculaire

RÈGLE

Deux **énantiomères** ont **exactement** les mêmes propriétés physiques et chimiques — même masse molaire, même température de fusion, même solubilité, mêmes spectres usuels — **sauf** face à un milieu lui-même **chiral**. Seul un tel milieu sait les distinguer : la lumière polarisée, qu'ils font tourner en sens opposés, et les systèmes biologiques, dont les récepteurs et les enzymes sont eux-mêmes chiraux.

LE PIÈGE QUI COÛTE LE PLUS DE POINTS

Chercher à séparer deux énantiomères par distillation, ou les identifier par leur température de fusion. — Ces méthodes reposent sur des différences de propriétés **physiques**, que deux **énantiomères** n'ont précisément pas. Une distillation les fera passer **ensemble**, et la température de fusion sera la **même** pour les deux. Il faut passer par un milieu **chiral** : réaction avec un réactif chiral, ou chromatographie sur phase stationnaire chirale.

Le réflexe : Pour séparer des **énantiomères**, il faut un **partenaire chiral**.

C'est pourquoi la **chiralité** est décisive en pharmacologie : un récepteur biologique étant chiral, il n'accueille en général qu'un des deux **énantiomères**. Le second peut être inactif, ou produire un effet différent. Une synthèse qui produit les deux en quantités égales fabrique donc au mieux la moitié de ce qu'on cherche — d'où l'importance des méthodes de synthèse **sélectives**.

3 Identifier par les spectres

DÉFINITION

La **spectroscopie IR** repose sur l'absorption d'infrarouges par les liaisons, qui vibrent à des fréquences caractéristiques. Elle sert donc à **identifier les groupes caractéristiques** présents : une bande large vers les nombres d'onde élevés signale une liaison O—H d'**alcool**, une bande fine et intense une liaison C=O. Elle renseigne sur les **fonctions**, très peu sur le squelette carboné.

DÉFINITION

La **RMN** du proton renseigne sur le **squelette** : elle distingue les protons selon leur **environnement** chimique. Trois informations se lisent sur un spectre. Le **nombre de signaux** donne le nombre de groupes de protons équivalents. La **courbe d'intégration** donne le nombre de protons de chaque groupe. La **multiplicité** d'un signal — la façon dont il se découpe — renseigne sur les protons portés par les **atomes voisins**.

Les deux techniques sont **complémentaires** et ne se remplacent pas : la **spectroscopie IR** dit quelles **fonctions** sont présentes, la **RMN** dit comment les atomes sont **agencés**. Chercher un squelette dans un spectre infrarouge ou une fonction dans un spectre de **RMN** revient à demander à chaque méthode ce qu'elle ne mesure pas.

IDENTIFIER UNE MOLÉCULE À PARTIR DE SES SPECTRES

- 1 Relever la **formule brute** si elle est donnée, et calculer le nombre d'insaturations.
- 2 Lire la **spectroscopie IR** pour identifier les **groupes caractéristiques** présents et surtout **absents**.
- 3 Compter les **signaux** de **RMN** : c'est le nombre de groupes de protons **équivalents**.
- 4 Lire la **courbe d'intégration** pour attribuer un nombre de protons à chaque signal.
 $6 + 2 + 1 = 9$
Trois signaux intégrant pour 6, 2 et 1 protons correspondent à neuf protons au total.
- 5 Exploiter la **multiplicité** pour placer les groupes les uns par rapport aux autres, puis proposer une structure et la **vérifier** sur tous les spectres à la fois.

À VÉRIFIER

- Ai-je comparé les **insaturations** pour identifier le type de réaction ?
- Ai-je précisé les **conditions** et pas seulement les réactifs ?
- Ai-je vérifié les **quatre groupes différents** avant de conclure à la **chiralité** ?
- Ai-je écarté toute séparation d'**énantiomères** par une méthode **non chirale** ?
- Ai-je demandé à l'**IR** les **fonctions** et à la **RMN** le **squelette** ?
- Ai-je vérifié ma structure sur **tous** les spectres, pas seulement sur un ?

À RETENIR

- **Substitution** : remplacement. **Élimination** : création d'une double liaison. **Addition** : l'inverse.
- Comparer les **insaturations** du réactif et du produit pour trancher.
- Les **conditions** décident entre substitution et élimination.
- **Chiralité** : non superposable à son image ; cas courant du **carbone asymétrique**.
- Deux **énantiomères** ont les **mêmes** propriétés physiques et chimiques...
- ...sauf face à un milieu **chiral** : lumière polarisée, enzymes, récepteurs.
- Aucune distillation ne sépare deux énantiomères : il faut un **partenaire chiral**.
- **Spectroscopie IR** : les **fonctions** — O–H large, C=O fine et intense.
- **RMN** : le **squelette** — nombre de signaux, **intégration**, multiplicité.
- Les deux techniques sont **complémentaires**, jamais interchangeables.
- Une structure se vérifie sur **tous** les spectres à la fois.