



VOIE GÉNÉRALE

2^{DE}

1^{RE}

T^{LE}

Physique-chimie

ENSEIGNEMENT

SPECIALITE

UTILISER UNE BANQUE DE RÉACTIONS EN CHIMIE ORGANIQUE

Après avoir abordé le regard multi-échelles¹ porté par le chimiste pour modéliser une transformation et l'évolution d'un système siège d'une transformation chimique, le programme de la spécialité physique-chimie de terminale propose l'utilisation d'une banque de réactions en chimie organique.

En ne se concentrant plus uniquement sur une transformation isolée, cette partie du programme vise à initier une réflexion sur les stratégies mises en œuvre par des chimistes pour synthétiser des espèces organiques à partir de réactifs disponibles commercialement et d'un cahier des charges précisant les contraintes économiques et écologiques.

Comme dans un jeu de construction, synthétiser une espèce nécessite de choisir des transformations ainsi que l'ordre dans lequel elles doivent être réalisées, mais aussi de prendre en compte des risques de modifications non désirées.

Ainsi, au-delà de la mise en lumière d'activités du chimiste, quelques objectifs pédagogiques peuvent être dégagés :

- entraîner les élèves à la **reconnaissance de groupes caractéristiques associés à des familles fonctionnelles** au sein d'entités « complexes² » ;
- les **sensibiliser à l'importance des conditions opératoires³** (température, durée, présence ou non d'un catalyseur, etc.) ;

1. Échelle macroscopique (modélisation d'une transformation par une réaction, suivi temporel et modélisation par des lois cinétiques, prévision de la composition à l'état final et modification de paramètres pour obtenir la composition finale souhaitée) et échelle microscopique (modélisation par un mécanisme réactionnel pour rendre compte des modifications de structure des entités).

2. L'utilisation de représentations faisant appel à des groupements alkyls ou autres représentés par des lettres « R » sera évitée pour familiariser les élèves avec des structures d'entités « complexes ».

3. Cela sera l'occasion de réinvestir d'autres parties du programme (évolution temporelle cinétique et évolution thermodynamique) et de prolonger la réflexion en TP avec l'analyse de protocoles de synthèse mis en œuvre.

- **les mettre en situation de faire des choix** (choix de conditions opératoires, de réactifs, de l'ordre séquentiel des transformations) dans le cadre d'une stratégie de synthèse à élaborer, et le cas échéant, identifier la nécessité d'une séquence de protection/déprotection.

Recommandations pour créer une banque de réactions

Plusieurs aspects sont à prendre en compte au moment de concevoir une banque de réactions ou réactiothèque :

- combien de réactions y inclure ?
- comment les classer ?
- quelles informations y faire apparaître ?

Concernant la taille de la banque de réactions proposée aux élèves, la difficulté d'appropriation des réactions pour des élèves non familiers avec les représentations topologiques incite à limiter le nombre de réactions et à minimiser, au moins, dans un premier temps, le nombre d'informations inutiles.

Plusieurs présentations peuvent être envisagées pour cette banque de réactions une entrée par :

- famille fonctionnelle de départ ;
- famille fonctionnelle cible.

Une entrée par famille fonctionnelle de départ peut aider à identifier des situations nécessitant une protection de groupe caractéristique, une entrée par famille fonctionnelle cible peut aider à l'élaboration de raisonnements rétro-synthétiques.

En fonction des objectifs recherchés, le professeur pourra décider de mentionner, par exemple, une durée indicative de transformation, l'utilisation d'un dispositif de chauffage, la présence d'un catalyseur, la nature du solvant, le rendement, etc. Le recours à des conditions opératoires authentiques sera privilégié⁴.

4. Des sites internet peuvent aider à concevoir une banque :

- <http://www.orgsyn.org> présente des transformations authentiques avec conditions opératoires et rendements. Le moteur de recherche permet d'obtenir des exemples à partir du nom d'une réaction, de celui d'une fonction ou par la représentation de la structure d'une entité réactive ou produite ;
- <https://www.organic-chemistry.org> possède également un moteur de recherche performant. Les réactions sont d'abord présentées avec l'utilisation de groupements « R », mais des exemples réels avec conditions opératoires, rendements et référence bibliographique après clic.

Des livres indiquent également des exemples de réactions avec références bibliographiques dont C. Arnaud, 1998, Carey, 2003, Carey & Sundberg, 1997, March, 2001, Smith, 1994, Introduction à la chimie organique de Jacques Drouin, 2005.

Des conseils pour la création d'une banque sont également donnés dans l'annexe de la thèse de didactique de D. Lafarge : <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00578419>

Retrouvez éducol sur



Réaction ou schéma de transformation ?

La réaction est l'outil du bilan de matière dans la mesure où elle traduit, grâce à son équation⁵, les proportions qui lient les quantités de matière consommées des espèces réactives et formées des espèces produites.

Un schéma de transformation mentionne uniquement l'espèce de départ et l'espèce cible, sans nécessairement traduire la conservation des éléments. Il est d'usage de mentionner des conditions opératoires sur une flèche représentant le sens de réalisation de la transformation.

Equation de réaction

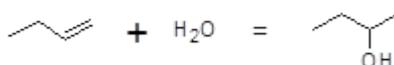
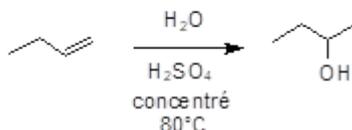
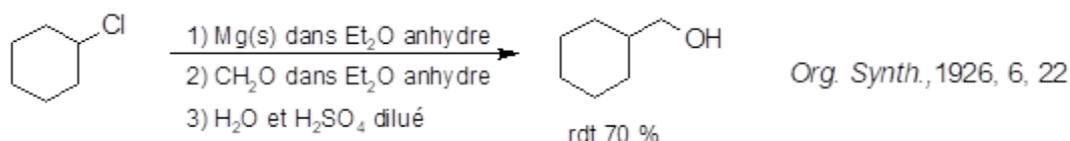


Schéma de transformation



Le schéma d'une transformation peut faire apparaître l'utilisation successive de conditions opératoires différentes. Dans ce cas, l'ordre de ces conditions est indiqué au moyen de numéros. Le composé formé intermédiairement n'est pas isolé expérimentalement et n'est pas représenté sur le schéma.



S'approprier une banque de réactions

Des défis pour les élèves

L'utilisation d'une banque de réactions engendre plusieurs défis pour les élèves :

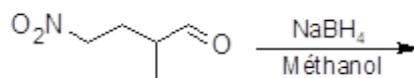
- reconnaissance de groupes caractéristiques sur des représentations topologiques ;
- analyse des modifications des structures des entités ;
- analyse des informations relatives aux conditions expérimentales.

Aussi, il pourrait être utile de mettre d'abord les élèves en situation d'utiliser une seule réaction de la banque de réactions pour en faciliter l'appropriation, par exemple, en leur demandant de déterminer la structure d'une espèce produite ou celle d'une espèce réactive.

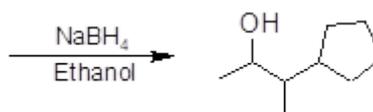
5. Dans cette fiche, il a été choisi d'utiliser un signe « = » pour l'écriture des équations de réaction et une flèche pour l'écriture des schémas de transformations, sans que ce choix ait un caractère normatif. Il est possible d'utiliser des flèches pour l'écriture des équations de réaction ; l'IUPAC donne la possibilité d'utiliser les deux symboles, signe égal et flèche, pour les équations des réactions.

Exemple d'appropriation de la banque de réactions

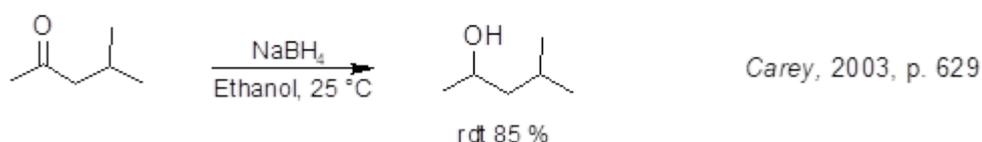
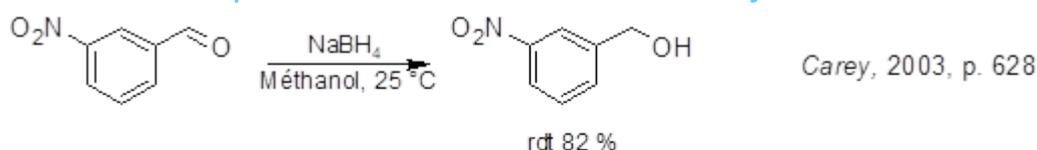
Retrouver la formule de l'espèce chimique produite lors de la séquence suivante :



Proposer la formule d'une espèce chimique réactive dont la transformation conduit à l'espèce chimique produite suivante :



Extrait de la banque de réactions : « Réduction des aldéhydes et cétones »



Jeux didactiques pour l'accompagnement des élèves

Il ne faudrait pas minimiser les difficultés que peut représenter cette tâche pour certains élèves. Un accompagnement semble nécessaire dans l'appropriation de cette démarche complexe :

Dans un premier temps, l'exemple (ou les exemples) doit (doivent) être analysé(s) :

- reconnaissance des groupes caractéristiques dans l'espèce de départ et dans l'espèce cible ;
- identification des groupes caractéristiques transformés et éventuellement eux restés intacts ;
- identification des conditions expérimentales.

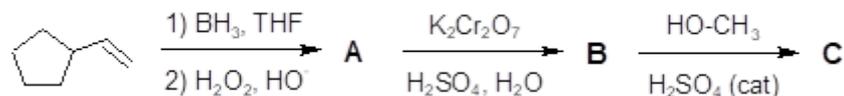
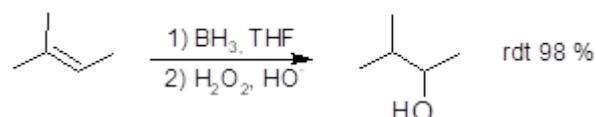
Ensuite, les exemples sont sortis de leur contexte (étape de modélisation), puis transposés à une autre espèce chimique sur laquelle l'élève a identifié la présence de groupes caractéristiques similaires.

Les conditions opératoires retenues laissent-elles intactes les éventuelles autres familles chimiques ?

Dans un second temps, la banque de réactions peut être utilisée pour trouver la structure de l'espèce produite par une séquence de réactions.

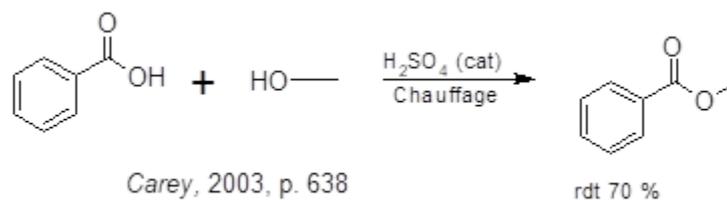
Exemple d'appropriation de la banque

Représenter les structures des espèces A, B et C obtenues lors de la séquence de transformations suivante :

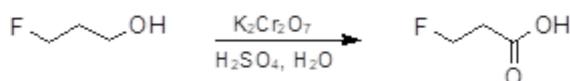
**Extraits de la banque de réactions****Hydroboration, oxydation d'alcène**

Carey, 2003, p. 251

Le groupe « -OH » se fixe sur l'atome de carbone le moins encombré de la double liaison C=C.

Estérification

Carey, 2003, p. 638

Oxydation d'alcool

Carey, 2003, p. 641

Utiliser une banque de réactions

La banque communiquée aux élèves n'a pas vocation à être mémorisée. Elle sert à développer des modes de raisonnement spécifiques à la synthèse organique.

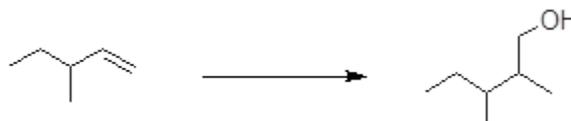
Afin de faciliter l'élaboration de nouvelles situations par les professeurs, cinq exemples d'utilisation d'une banque de réactions sont proposés plus loin :

- élaborer une séquence raisonnable de réactions ;
- identifier la nécessité d'une séquence protection/déprotection ;
- sensibiliser à l'importance des conditions opératoires ;
- illustrer la synthèse de polymères ;
- comparer deux voies de synthèse.

Élaborer une séquence de réactions

Il convient d'être raisonnable sur le nombre de réactions d'une séquence réactionnelle pour une synthèse multi-étapes.

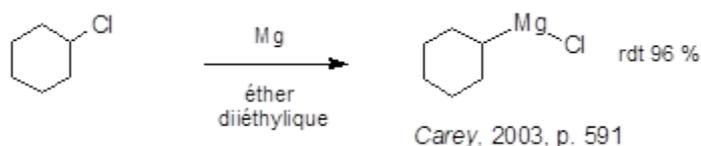
Proposer une séquence multi-étapes permettant de synthétiser, à partir de l'alcène, l'alcool dont la structure est représentée ci-dessous :



Extraits de la banque de réactions

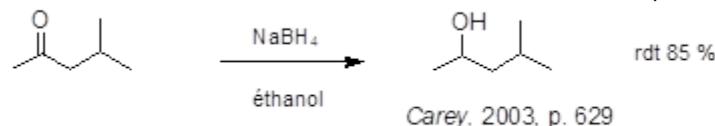
Exemple de transformations pour la famille fonctionnelle cible des organomagnésiens

Formation à partir d'un halogénoalcane

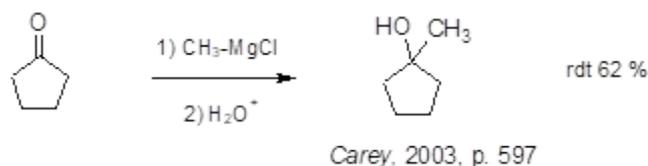


Exemples de transformations pour la famille fonctionnelle cible des alcools

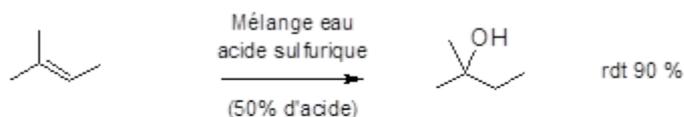
Sans allongement de chaîne (réduction par NaBH₄)



Avec allongement de chaîne (réduction par un organomagnésien)



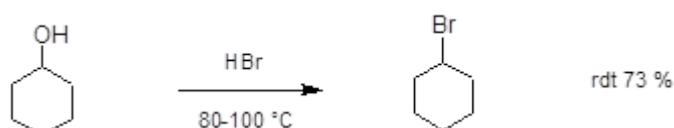
Hydratation d'un alcène



Le groupe -OH se fixe sur l'atome de carbone de la liaison C=C le plus substitué

Carey, 2003, p. 597

Exemple de transformations pour la famille fonctionnelle cible des halogénoalcanes



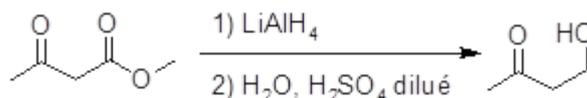
Carey, 2003, p. 152

Retrouvez éducol sur



Identifier la nécessité d'une protection de groupe caractéristique

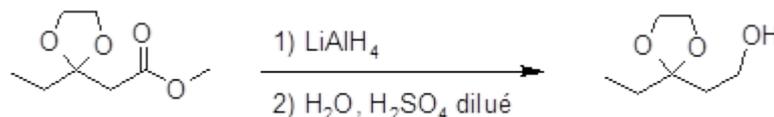
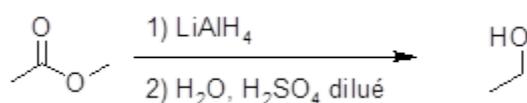
La séquence de réactions suivantes peut-elle conduire à l'espèce dont la structure est représentée ci-dessous ? Si non, proposer une modification de la séquence.



Extraits de la banque de réactions

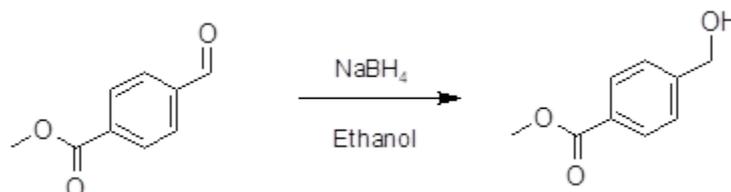
Exemple de transformation à partir de la famille fonctionnelle ester

Réduction de l'ester par LiAlH_4

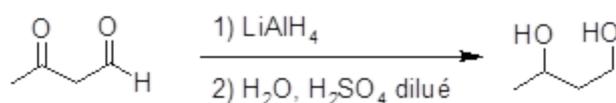


Exemple de transformation à partir des familles fonctionnelles aldéhyde et cétone

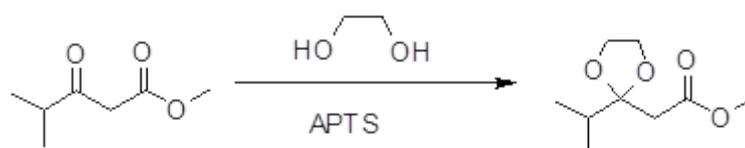
Réduction par action de NaBH_4



Réduction par action de LiAlH_4

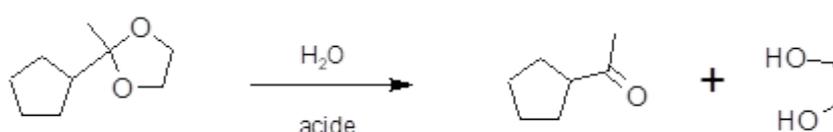


Formation d'un acétal



Exemple de transformation à partir de la famille fonctionnelle acétal

Hydrolyse d'un acétal



Sensibiliser à l'importance des conditions opératoires

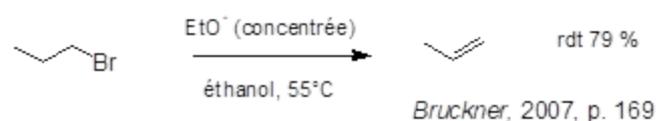
Proposer une séquence de plusieurs réactions permettant de transformer l'aldéhyde dont la structure est représentée ci-dessous en alcène :



Extraits de la banque de réactions

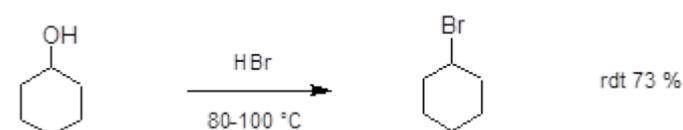
Exemple de transformations pour cibler la famille fonctionnelle des alcènes

Élimination sur un halogénoalcane



Exemple de transformations pour cibler la famille fonctionnelle des halogénoalcanes

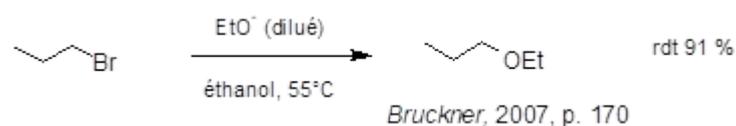
Substitution sur un alcool



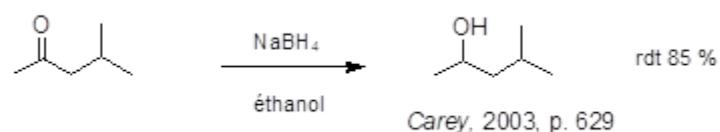
Carey, 2003, p. 152

Exemple de transformations pour cibler la famille fonctionnelle des alcools

Substitution sur un halogénoalcane



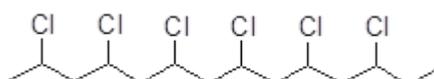
Réduction d'un aldéhyde



Illustrer la synthèse de polymères

Les polymères sont formés de molécules de très grandes tailles (appelées aussi macromolécules) présentant la même unité de répétition. Ils entrent dans la composition de nombreuses matières plastiques. Les chaînes des macromolécules formant deux polymères, le PVC et le PETE, sont représentés ci-dessous. À partir de la banque de réactions, retrouver les structures des espèces réactives nécessaires pour les obtenir.

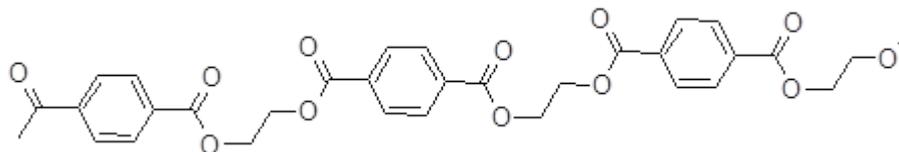
PVC : polyvinylchlorure (en anglais) et polychlorure de vinyle



Retrouvez éducol sur



PETE : polyéthylènetéréphtalate

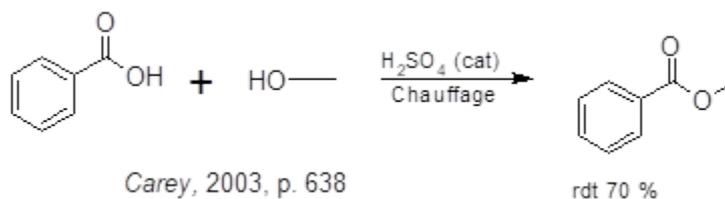


Représenter la structure du Kevlar obtenu à partir des deux monomères représentés ci-dessous. Le kevlar entre dans la fabrication de gilets pare-balle, voiles de bateau, etc.

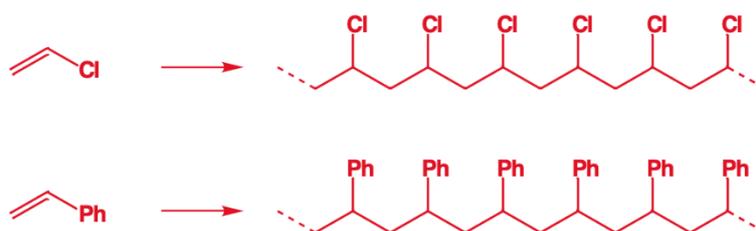


Extraits de la banque de réactions

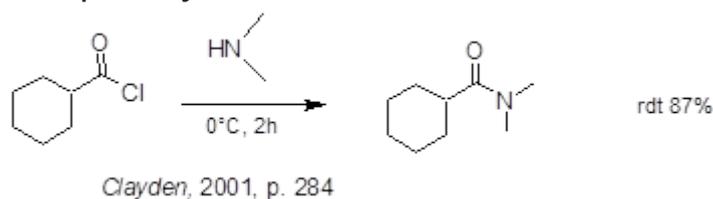
Exemple d'estérification



Exemple de polycondensation



Exemple d'acylation d'une amine

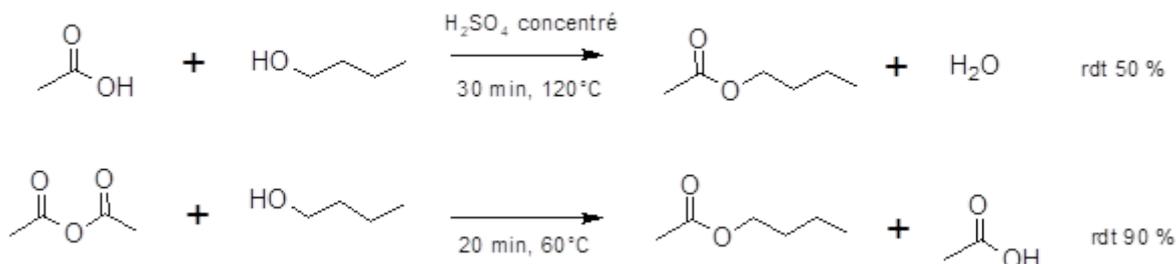


Comparer des voies de synthèse⁶

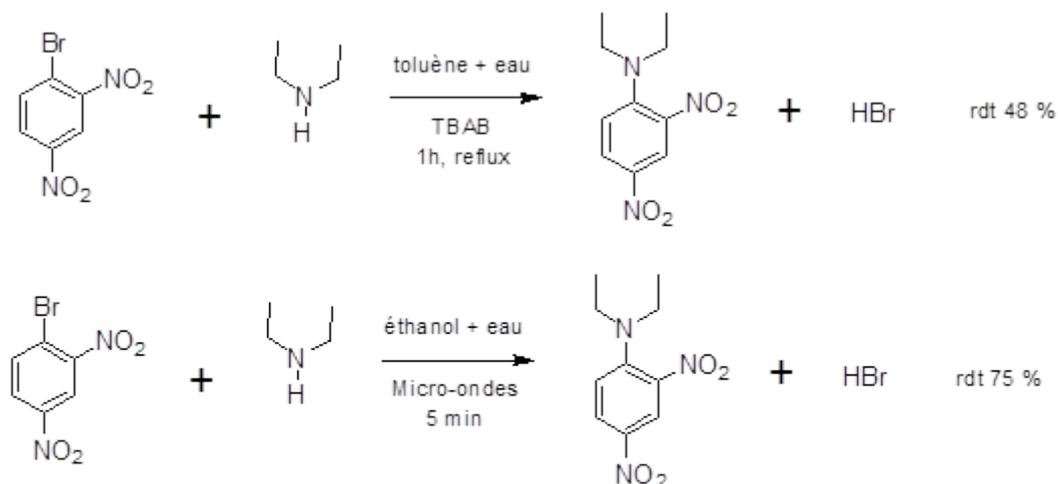
En vous appuyant sur les exemples présentés dans la banque de réactions ci-dessous, et en les complétant par des recherches personnelles, comparer les voies de synthèse proposées en termes de toxicité, de production de déchets, de consommation d'énergie et de rendement.

Extraits de la banque de réactions

Deux voies de synthèses proposées pour la formation de l'éthanoate de butyle



Deux voies de synthèses proposées pour une substitution sur dérivé aromatique



Devin Latimer & Michael Wiebe (2015) Greening the organic chemistry laboratory: a comparison of microwave-assisted and classical nucleophilic aromatic substitution reactions, *Green Chemistry Letters and Reviews*, 8:2, 39-42, DOI: 10.1080/17518253.2015.1065010

6. De nombreux sujets d'épreuves écrites du baccalauréat scientifique ont proposé des synthèses multi-étapes ou des comparaisons entre plusieurs voies de synthèse et peuvent être adaptés :

- Synthèses de l'ibuprofène, 2013, Antilles, Guyane
- Synthèse de méthacrylate de méthyle, 2014, Amérique du Nord
- Synthèse du phénol, 2014, métropole
- Synthèse de l'acétate d'isoamyle, 2017, Amérique du Nord
- Synthèse de la benzoïne, 2017, centres étrangers
- etc.

Retrouvez éducol sur

