

CHAPITRE 13 – INTRODUCTION A L'ETUDE DES TRANSFORMATIONS EN CHIMIE ORGANIQUE

Table des matières

Introduction	2
I. Description macroscopique d'une transformation en chimie organique.....	3
1. Ecriture d'une transformation en chimie organique : schéma de synthèse	3
a. Conventions d'écriture	3
b. Distinction réactif / substrat	3
2. Schéma de synthèse multi-étapes	4
3. Nature des transformations macroscopique en chimie organique.....	5
II. Une première approche à la stratégie de synthèse.....	7
1. Principe et utilisation des banques de réactions	7
a. Un exemple de banque de réactions	7
b. Démarche pour proposer une séquence de réactions	8
2. Sélectivité d'une transformation ou d'un réactif.....	9
a. Chimiosélectivité :	9
b. Régiosélectivité :	9
c. Stéréosélectivité :	9
d. Stéréospécificité :	10
3. Méthodes expérimentales de validation de la transformation	11
a. Méthodes spectroscopiques :	11
b. Mesure d'activité optique :	12
III. Description microscopique d'une transformation en chimie organique	14
1. Electrophilie et nucléophilie.....	14
a. Électrophiles	14
b. Nucléophiles	15
2. Utilisation du formalisme des flèches courbes.....	16
TP : Polarimétrie :	18
– Exercices –	21

INTRODUCTION

La chimie organique étudie les transformations qui permettent la synthèse, à partir d'entités chimiques simples, de molécules complexes utilisées dans de nombreuses branches de l'industrie (pharmacie, cosmétique, agroalimentaire, matériaux,...).

Pour comprendre et prévoir les caractéristiques d'une réaction organique (conditions opératoires, vitesse, sélectivité, rendement,...), il est nécessaire de s'intéresser au mécanisme réactionnel ainsi qu'à la réactivité des entités chimiques impliquées (réactifs et/ou intermédiaires réactionnels).

La chimie organique n'est pas uniquement des réactions et des mécanismes à apprendre par cœur. Les mécanismes réactionnels se déduisent de propriétés chimiques des molécules.

Les outils et connaissances suivantes seront donc à maîtriser parfaitement avant de commencer toute étude plus approfondie de la réactivité de certaines fonctions chimiques.

I. DESCRIPTION MACROSCOPIQUE D'UNE TRANSFORMATION EN CHIMIE ORGANIQUE

1. ECRITURE D'UNE TRANSFORMATION EN CHIMIE ORGANIQUE : SCHEMA DE SYNTHESE

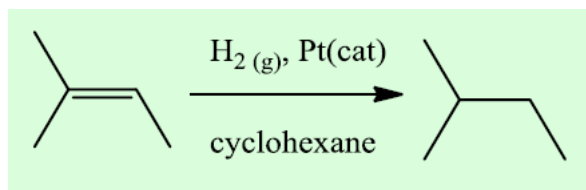
a. Conventions d'écriture

Le schéma de synthèse décrit de façon compacte la réaction.

Y figurent **les réactifs et produits, le solvant, le catalyseur** éventuel mais aussi les **conditions opératoires** (température, pression, durée de réaction...).

Une flèche simple sépare le « système réactif » du « système produit ».

Exemple : réduction catalytique d'un alcène



Rq : il n'y a pas de convention officielle donc parfois le solvant sera indiqué au-dessus de la flèche à la suite des réactifs, parfois en dessous. Il s'agit donc d'avoir une bonne connaissance des solvants usuels et des réactifs usuels pour ne pas les confondre.

Attention à ne pas confondre avec l'équation de réaction qui traduit le **bilan de matière** lors de la réaction. Elle est **équilibrée** en charges et en atomes. **Solvants et catalyseurs** n'apparaissent pas. Un signe égal (=) sépare le « système réactif » du « système produit ».

Exemple :

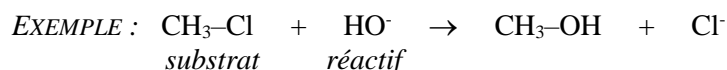
b. Distinction réactif/ substrat

Les réactions en chimie organique impliquent souvent deux partenaires que nous pourrions différencier à l'aide des termes :

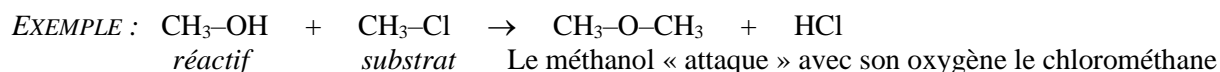
- **REACTIF** : « **qui réagit avec** »

- **SUBSTRAT** : « **qui a été soumis à** »

Cette différenciation sera aisée lors de la réaction entre un réactif organique et un réactif minéral : le réactif organique, le substrat, est soumis à l'attaque du réactif minéral, le réactif.



Lorsque la réaction implique deux composés organiques, il est nécessaire de connaître des notions de réactivité pour savoir « qui « attaque » qui ? ». Ainsi, le réactif « attaque » le substrat.



2. SCHEMA DE SYNTHESE MULTI-ETAPES

Une **synthèse organique** fait généralement intervenir **plusieurs transformations chimiques**.

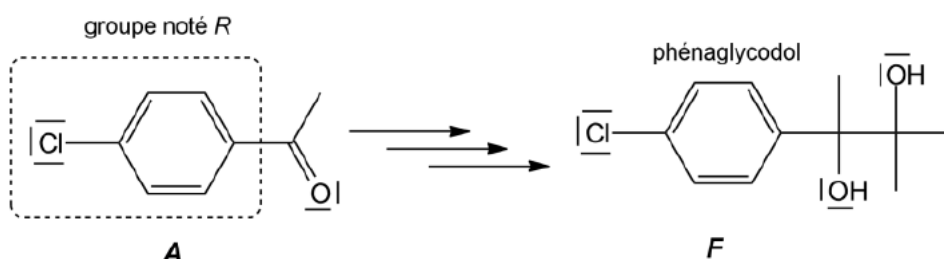
Chacune des étapes peut faire intervenir :

- une **modification de groupe caractéristique**
et/ou
- une **modification de la chaîne carbonée** (allongement ou coupure).

Dans ce contexte de l'étude d'une suite de transformations en chimie organique, le produit obtenu en fin de synthèse est appelé l'**espèce cible**.

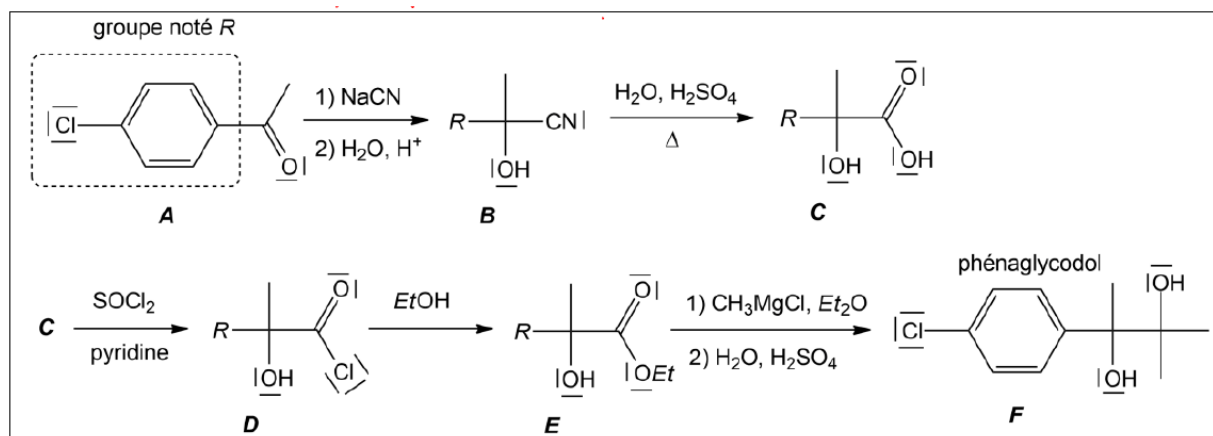
Voyons sur un exemple comment ces synthèses dites multi-étapes sont représentées.

Exemple : dans la synthèse du phénaglycodol, utilisé comme tranquillisant, le substrat est l'espèce **A** et l'espèce cible est la molécule **F**.



Les flèches multiples signifient que la transformation a lieu en plusieurs étapes.

La séquence réactionnelle permettant de transformer en est décrite ci-dessous :



Capacité°1 : REPERER LE TYPE DE MODIFICATION EFFECTUEE DANS CHACUNE DES ETAPES DE LA SEQUENCE REACTIONNELLE

3. NATURE DES TRANSFORMATIONS MACROSCOPIQUE EN CHIMIE ORGANIQUE

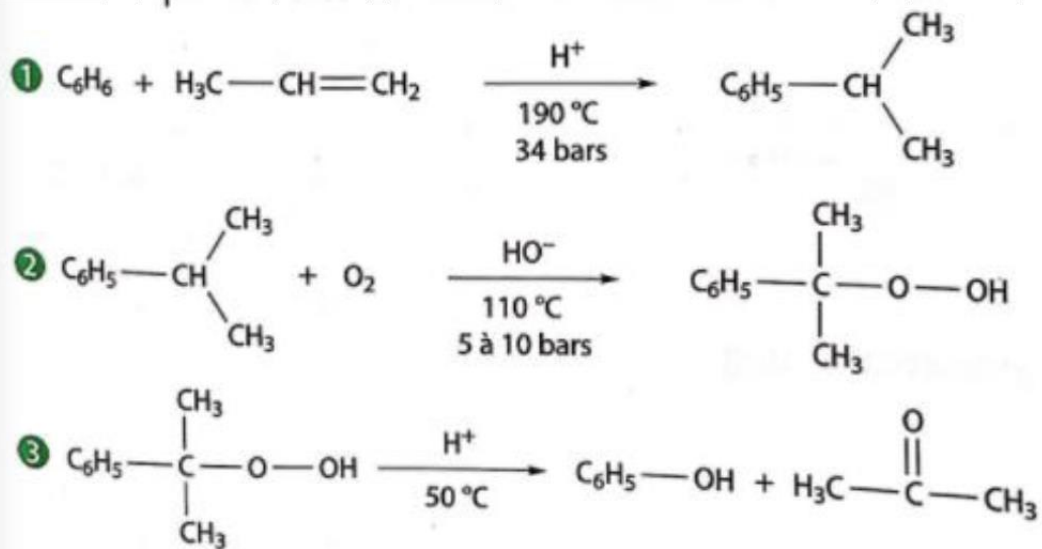
D'un point de vue macroscopique il est possible de classer la plupart des différentes transformations subies par un substrat dans différentes catégories.

Type de réaction	Schéma - bilan	Exemple
Addition	Un substrat insaturé fixe une molécule dite réactif conduisant à une nouvelle molécule sans aucun sous-produit. La réaction s'accompagne de la disparition d'une liaison π et de la formation de 2 liaisons σ .	
	$A + B \rightarrow AB$	$Br_2 + CH_3-CH=CH_2 \rightarrow CH_3-CHBr-CH_2Br$
Substitution	Un atome ou groupe d'atomes (groupe partant) d'une molécule substrat est remplacé par un autre	
	$A + B-C \rightarrow A-B + C$	$HO^- + CH_3I \rightarrow CH_3OH + I^-$
Elimination	Il s'agit de la réaction inverse de l'addition. Le départ de 2 groupes d'atomes provoque la formation d'une petite molécule et la création d'une double liaison .	
	$AB \rightarrow A + B$	$CH_3-CHI-CH_3 \rightarrow CH_3-CH=CH_2 + HI$
Réaction Acido-basique	Un proton H^+ est échangé	$CH_3-CH_2-COOH + CH_3-CH_2-O^- \rightarrow CH_3-CH_2-COO^- + CH_3-CH_2-OH$
Réaction d'oxydo-réduction	réaction au cours de laquelle un élément du substrat (en général un ou plusieurs atomes de carbone) voit son nombre d'oxydation évoluer.	
Réaction de réduction	Oxydant + ne^- = réducteur	$ \begin{array}{c} H & & H \\ & \backslash & / \\ & C=C \\ & / & \backslash \\ H & & H \end{array} + H_2 \xrightarrow{\text{Nickel Catalyst}} \begin{array}{c} H & H \\ & \\ H-C & -C-H \\ & \\ H & H \end{array} $
Réaction d'oxydation	réducteur = Oxydant + ne^-	

Remarques : Certaines transformations peuvent appartenir à plusieurs catégories : en particulier la plupart des réactions d'oxydoréduction en chimie organique sont aussi des réactions d'addition ou d'élimination.

Capacité°2 : IDENTIFIER LA NATURE DES REACTIONS DANS UNE SYNTHÈSE

Exemple 1 : synthèse du phénol (qui est un précurseur de l'industrie chimique) selon le procédé HOCK



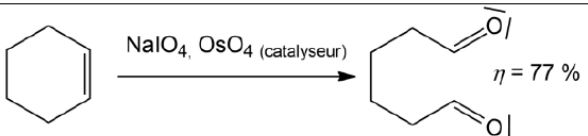
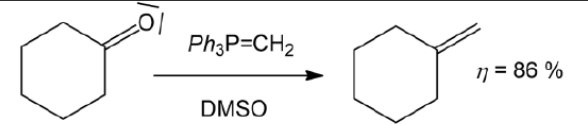
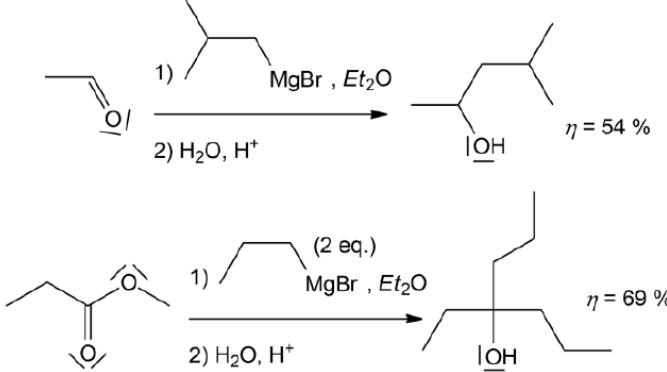
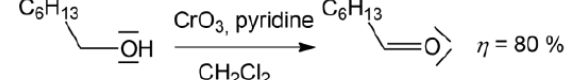
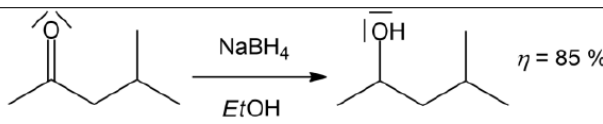
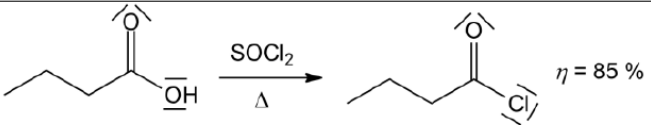
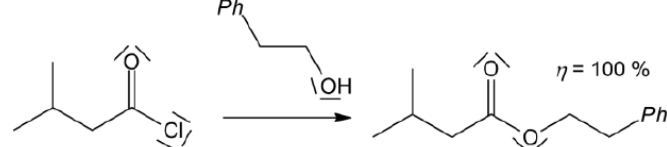
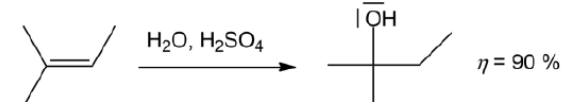
II. UNE PREMIERE APPROCHE A LA STRATEGIE DE SYNTHESE

Nous nous intéressons désormais à la conception d'une séquence réactionnelle permettant de transformer un substrat en cible. Pour ce faire, il est nécessaire de prévoir les transformations à effectuer, d'en choisir l'ordre, de s'assurer qu'il existe des réactifs permettant de les réaliser, de vérifier que d'autres transformations que celles prévues ne peuvent se dérouler et enfin d'envisager des outils de vérification du bon déroulement de la synthèse.

L'exercice est ambitieux. Pour s'y initier, des « banques de réaction » peuvent être mises à disposition.

1. PRINCIPE ET UTILISATION DES BANQUES DE REACTIONS

a. Un exemple de banque de réactions

	Transformation souhaitée	Exemples (Les % indiqués sont les rendements)
a	Rompre une liaison C = C $C = C \rightarrow 2 C = O$	
b	Créer une liaison C = C $C = O \rightarrow C = C$	
c	Créer une ou deux liaisons C – C $C = O \rightarrow C(OH) - C$	
d	Transformer un groupe hydroxyle en groupe carbonyle $C - OH \rightarrow C = O$	 Ce réactif permet également l'oxydation des alcools secondaires en cétone
e	Transformer un groupe carbonyle en groupe hydroxyle $C = O \rightarrow C - OH$	
f	Transformer un acide carboxylique en chlorure d'acyle $COOH \rightarrow COCl$	
g	Transformer un chlorure d'acyle en ester $COCl \rightarrow COOR$	
h	Transformer un alcène en alcool $C = C \rightarrow C(OH) - CH$	

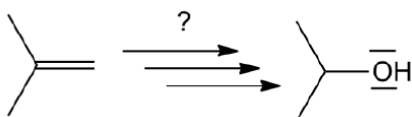
b. Démarche pour proposer une séquence de réactions

Méthode :

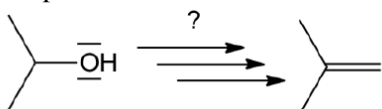
1. Observer attentivement la structure du substrat et de la cible afin de déterminer les modifications à apporter : modification de la chaîne carbonée et/ou modification d'un ou plusieurs groupe(s) caractéristique(s)
2. Rechercher dans la banque les transformations qui permettent de réaliser les modifications souhaitées.
3. Choisir l'ordre dans lequel effectuer les transformations. Une démarche par tâtonnement est parfois nécessaire pour atteindre son but.

Capacité°3 : UTILISER UNE BANQUE DE REACTIONS POUR PROPOSER UNE SYNTHÈSE MULTI-ETAPES

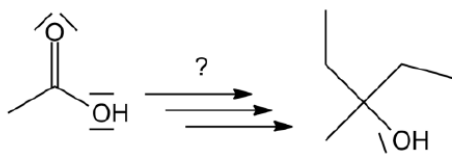
Exemple 1 :



Exemple 2 :



Exemple 3 :



2. SELECTIVITE D'UNE TRANSFORMATION OU D'UN REACTIF

Les réactions **hautement sélectives** sont privilégiées en chimie organique car elles permettent de **synthétiser un unique produit** et non un mélange de plusieurs molécules qu'il faudrait séparer en fin de réaction.

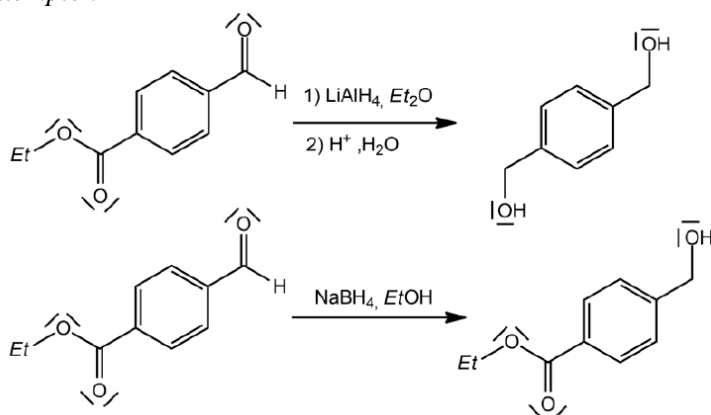
Il existe plusieurs **types de sélectivité** selon la nature des produits formés et la relation d'isomérisie qu'il y a éventuellement entre eux. :

a. Chimiosélectivité :

A retenir

Un réactif est chimiosélectif si, parmi plusieurs fonctions d'une même molécule, il agit préférentiellement sur l'une d'entre elles.

Exemple :

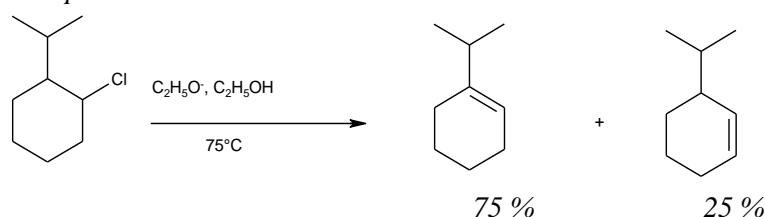


b. Régiosélectivité :

A retenir

Une réaction est dite régiosélective si elle privilégie la formation d'un isomère de constitution par rapport à un autre.

Exemple :

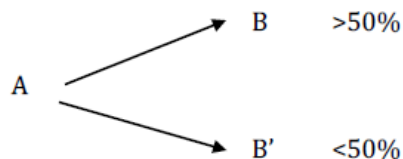


c. Stéréosélectivité :

A retenir

Une réaction est dite stéréosélective si elle privilégie la formation d'un stéréoisomère par rapport à un autre.

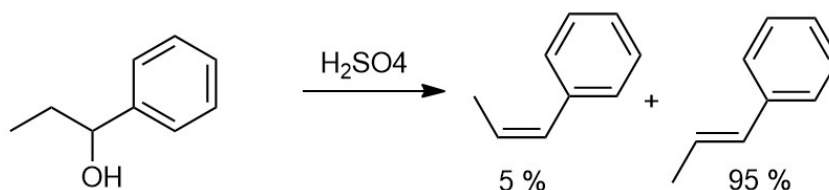
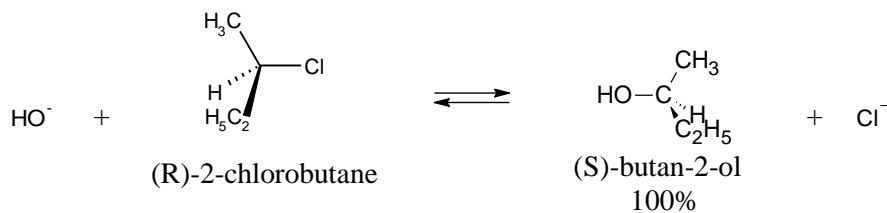
Schéma général :



Si B et B' sont énantiomères, la réaction est dite énantiosélective.

Si B et B' sont diastéréoisomères, la réaction est dite diastéréosélective.

Exemples :

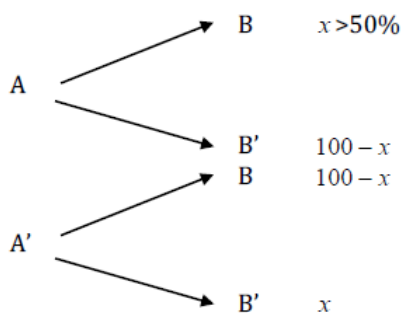


d. Stéréospécificité :

A retenir

Une réaction est dite stéréospécifique si elle est stéréosélective et qu'un stéréoisomère A' de A donne les stéréoisomères B et B' dans les proportions inverses.

Schéma général :



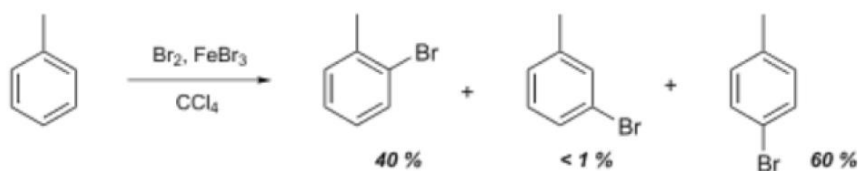
Si B et B' sont énantiomères, la réaction est dite énantiospécifique.

Si B et B' sont diastéréoisomères, la réaction est dite diastéréospécifique.

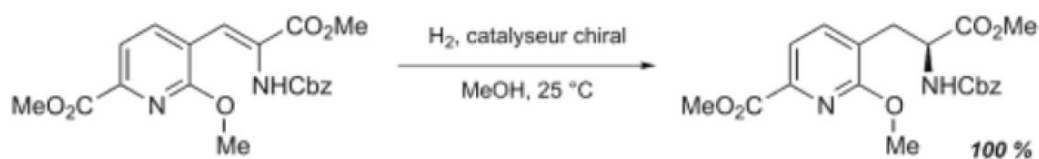


Capacité°4 : PRÉCISER, POUR CHACUNE DES RÉACTIONS SUIVANTES, LE TYPE DE SÉLECTIVITÉ MIS EN ÉVIDENCE

Réaction 1



Réaction 2

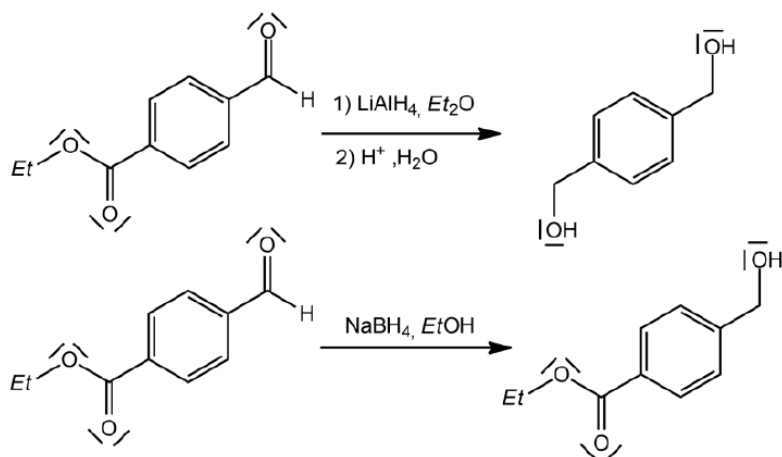


3. METHODES EXPERIMENTALES DE VALIDATION DE LA TRANSFORMATION

a. Méthodes spectroscopiques :

Les spectroscopies infrarouge et RMN du proton permettent de vérifier qu'une transformation s'est bien déroulée comme souhaité, voire de vérifier la sélectivité d'un réactif ou d'une transformation.

Exemples :



Spectroscopie IR :

Le **substrat** présente deux bandes caractéristiques:

autour de 1750 cm^{-1} :

autour de 1720 cm^{-1} :

Produit A :

Plus de bande entre 1700 et 1750 cm^{-1} :

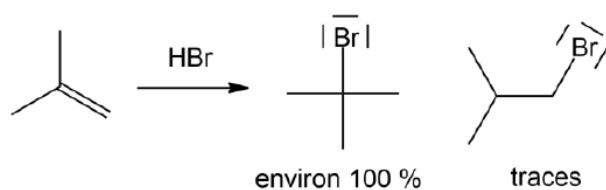
Large bande entre 3000 et 3500 cm^{-1} :

Produit B :

Disparition de la bande autour de 1720 cm^{-1} :

Présence d'une bande autour de 1750 cm^{-1} :

Large bande entre 3000 et 3500 cm^{-1} :



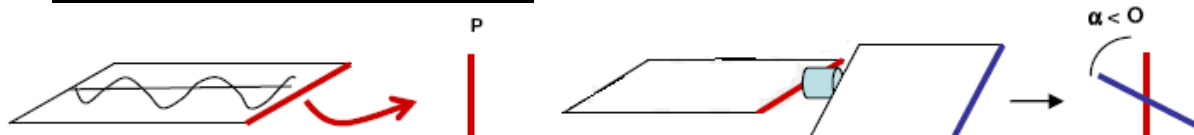
Spectroscopie RMN :

b. Mesure d'activité optique :

La chiralité se manifeste par son action sur la lumière polarisée : elle fait tourner le plan de polarisation de la lumière polarisée.

La mesure de l'activité optique d'une molécule chirale est réalisée avec un **polarimètre**.

PRINCIPE SIMPLIFIÉ DE LA MESURE :



Le polarimètre est un appareil qui utilise la lumière polarisée (lumière qui n'évolue que dans un plan, appelé le plan de polarisation).

Les composés chiraux sont placés (dans la cuve cylindrique) sur le trajet de cette lumière. Ils ont la propriété de faire dévier le plan de polarisation de la lumière (= activité optique) d'un angle alpha (α) soit :

- à gauche, on affecte un signe négatif à alpha et le composé est dit lévogyre, ou L, ou (-),
- à droite, on affecte un signe positif à alpha et le composé est dit dextrogyre, ou D ou (+).

Seuls les composés chiraux possèdent une activité optique ($\alpha = 0$ pour un composé achiral).

L'angle de rotation α du plan de polarisation est appelé **pouvoir rotatoire**.

On peut relier le pouvoir rotatoire d'une substance à sa concentration grâce à la **loi de Biot** :

A retenir

$$\alpha = [\alpha]_{\lambda}^{\theta} \times l \times C \quad \text{avec} \quad \begin{cases} \alpha : \text{pouvoir rotatoire en } ^{\circ} \\ l : \text{longueur de la cuve en dm} \\ C : \text{concentration en g / cm}^3 \\ [\alpha]_{\lambda}^{\theta} : \text{pouvoir rotatoire spécifique, fonction de } l \text{ et } \theta, \\ \text{de la longueur d'onde } \lambda \text{ et du solvant (en } ^{\circ} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{dm}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \text{).} \end{cases}$$

Propriété 1 : Notons que la loi de Biot est additive

$$\alpha = \left(\sum_i [\alpha_i]_{\lambda}^{\theta} \times C_i \right) \times l$$

Propriété 2 : deux énantiomères ont un pouvoir rotatoire opposé.

SIGNE DU POUVOIR ROTATOIRE SPÉCIFIQUE

Le pouvoir rotatoire spécifique des substances optiquement actives est une grandeur algébrique.

Si $\alpha > 0$, alors $[\alpha]_{\lambda}^{\theta} > 0$: l'énantiomère est dit **dextrogyre** ; le symbole utilisé est (+).

Si $\alpha < 0$, alors $[\alpha]_{\lambda}^{\theta} < 0$: l'énantiomère est dit **lévogyre** ; le symbole utilisé est (-).

Ainsi, selon que l'énantiomère est dextrogyre ou lévogyre, le plan de polarisation tourne dans un sens ou dans l'autre.

RELATION ENTRE ENANTIOMERIE ET POUVOIR ROTATOIRE SPECIFIQUE

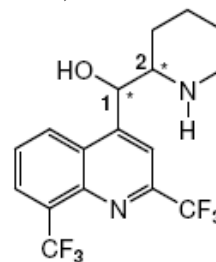
Exemple : Pouvoir rotatoire spécifique de la méfloquine Lariam (médicament antipaludéen)

$$\begin{array}{l} 1R, 2R \\ [\alpha]_D^{25^\circ C} = +54^\circ \cdot \text{dm}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \end{array}$$

$$\begin{array}{l} 1S, 2S \\ [\alpha]_L^{25^\circ C} = -54^\circ \cdot \text{dm}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \end{array}$$

$$\begin{array}{l} 1R, 2S \\ [\alpha]_D^{25^\circ C} = +33^\circ \cdot \text{dm}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \end{array}$$

$$\begin{array}{l} 1S, 2R \\ [\alpha]_L^{25^\circ C} = -33^\circ \cdot \text{dm}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \end{array}$$



Les pouvoirs rotatoires spécifiques de deux énantiomères d'un couple sont opposés.

Le pouvoir rotatoire d'un mélange racémique est nul.

Aucun lien entre les pouvoirs rotatoires spécifiques de deux diastérisomères.

Capacité^o5 : SUIVRE UNE TRANSFORMATION CHIMIQUE A PARTIR DE MESURE D'ACTIVITE OPTIQUE

L'hydrolyse du saccharose est une transformation chimique quantitative qui est traduite par l'équation de réaction :



Du fait de la réaction d'hydrolyse, le pouvoir rotatoire α d'une solution de saccharose évolue au cours du temps.

Une solution de saccharose de concentration massique initiale $C = 6,00 \times 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ est hydrolysée, en milieu tamponné à $\text{pH} = 3,5$ et à la température de 20°C .

L'évolution du pouvoir rotatoire de la solution est suivie à l'aide d'un polarimètre dont le tube à échantillon est de longueur $L = 1,00 \text{ dm}$.

Espèces chimiques optiquement actives	Pouvoir rotatoire spécifique $[\alpha]$ à 20°C pour la raie D du sodium (en $^\circ \cdot \text{dm}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^3$)	Masse molaire (en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)
Saccharose	+ 66,5	342
Glucose	+ 52,7	180
Fructose	- 92,2	180

Déterminer le pouvoir rotatoire α_0 de la solution à l'instant initial.

Le pouvoir rotatoire de la solution mesuré au bout d'un temps $t = 100 \text{ h}$ est $\alpha = -1,20^\circ$. En déduire le rendement de la réaction.

III. DESCRIPTION MICROSCOPIQUE D'UNE TRANSFORMATION EN CHIMIE ORGANIQUE

1. ELECTROPHILIE ET NUCLEOPHILIE

Pour connaître les sites impliqués dans la réaction entre deux composés, il est nécessaire de savoir identifier les sites électrophiles et nucléophiles.

a. Électrophiles

A retenir

UN ELECTROPHILE EST UN COMPOSE PRESENTANT UNE GRANDE AFFINITE POUR LES SITES RICHES EN ELECTRONS.

UN SITE ELECTROPHILE EST UN SITE DEFICITAIRE EN ELECTRONS (PORTEUR D'UNE CHARGE + OU $\delta+$ OU D'UNE LACUNE ELECTRONIQUE).

Exemples :

Entités électrophiles présentant une lacune électronique

Carbocation	Proton	Borane	Trichlorure d'aluminium

Entités électrophiles présentant une liaison polarisée :

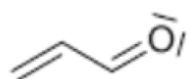
Halogénoalcane	Aldéhyde	Cétone	Ester

Remarques :

- Il n'est pas toujours évident de pouvoir prédire qu'une entité respectant les critères d'électrophile, le sera suffisamment pour pouvoir réagir en tant que tel. Par exemple un alcool, ayant pourtant une liaison polarisée est un très mauvais électrophile et ne réagira jamais en tant que tel (cf. programme de deuxième année, il faudra activer son électrophilie)

- Du fait de la délocalisation possible d'électrons de valence, traduite par la représentation de formules mésomères, une espèce peut présenter plusieurs sites électrophiles.

Exemple :



b. Nucléophiles

A retenir

UN NUCLEOPHILE EST UN COMPOSE PRESENTANT UNE GRANDE AFFINITE VIS-A-VIS DE NOYAUX OU DE COMPOSES PAUVRES EN ELECTRONS.

C'est un composé qui possède un doublet non liant, ou un doublet π ou un composé à site riche en électrons (ie : porteur d'une charge δ^-).

UN SITE NUCLEOPHILE EST UN SITE RICHE EN ELECTRONS.

UN « BON » NUCLEOPHILE EST DE PETITE TAILLE ET EST CHARGE NEGATIVEMENT

Ainsi HO^- est un meilleur nucléophile que l'eau.

Exemples :

Entités nucléophiles anioniques : bons voir très bons nucléophiles (= réagissant très vite)

Hydroxyde	Cyanure	Hydrure	Alcoolate	Halogénure	Carbanion

Entités nucléophiles neutres : souvent moins bons nucléophiles (= réagissant moins vite)

Ammoniac	Amine	Eau	Alcool	Alcène

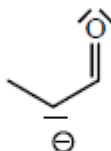
Cas particulier des organomagnésiens mixtes :

Rq :

- Il n'est pas toujours évident de pouvoir prédire qu'une entité respectant les critères de nucléophile, le sera suffisamment pour pouvoir réagir en tant que tel. Par exemple un halogénoalcane, ayant pourtant des doublets non liant sur l'atome d'halogène est un très mauvais nucléophile et ne réagira jamais en tant que tel.

- Du fait de la délocalisation possible d'électrons de valence, traduite par la représentation de formules mésomères, une espèce peut présenter plusieurs sites nucléophiles.

Exemple :



2. UTILISATION DU FORMALISME DES FLECHES COURBES

Une transformation macroscopique peut se dérouler, à l'échelle microscopique des entités, en un ou plusieurs actes élémentaires. Au cours d'un acte élémentaire, les électrons de valence des entités se réorganisent. Cette réorganisation peut être représentée à l'aide du formalisme des flèches courbes qui représentent le déplacement des doublets de valence.

Il s'agit d'indiquer les ruptures de liaison, les formations de liaison et les réorganisations internes des doublets d'électrons qui ont lieu pour passer des réactifs d'un acte élémentaire au produit de ce même acte élémentaire.

Ces flèches partent toujours d'un doublet d'électrons, et pointent vers un atome ou une liaison (site accepteur d'électrons).

Méthode :

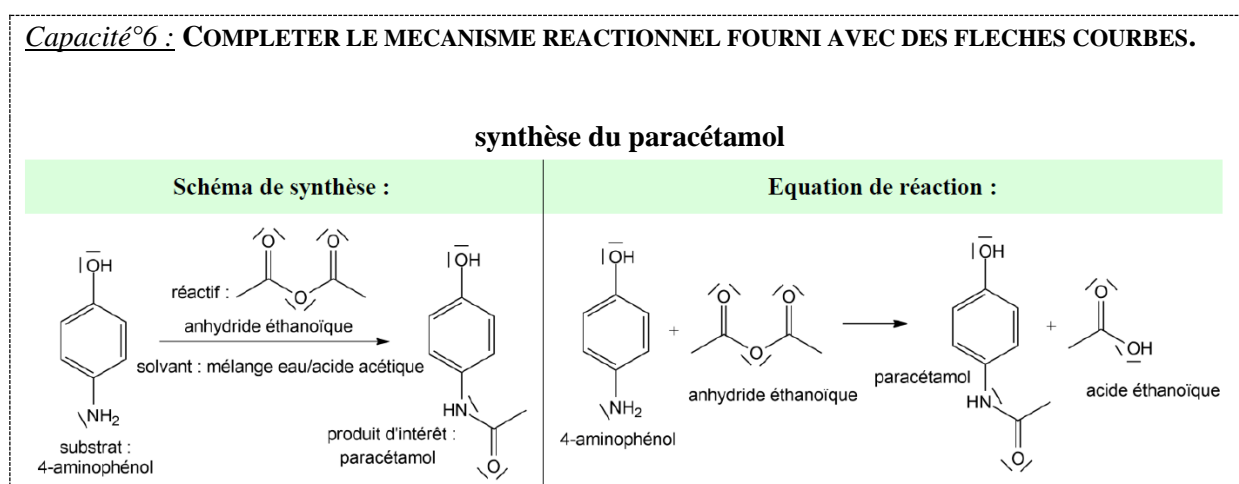
- Identifier les sites nucléophiles et électrophiles des entités réactives de l'acte élémentaire.
- Développer la représentation des entités réactives de l'acte élémentaire autour de ces sites (faire apparaître les doublets liants et non liants et les charges partielles).
- Matérialiser les déplacements de doublets électroniques traduisant la rupture ou la formation de liaisons par des flèches courbes. Chaque flèche part d'un doublet d'électrons (doublet non liant sur l'atome nucléophile, liaison double, doublet de liaison d'une liaison polarisée), et pointe vers l'atome accepteur d'électrons.

Exemple : On considère l'acte élémentaire suivant

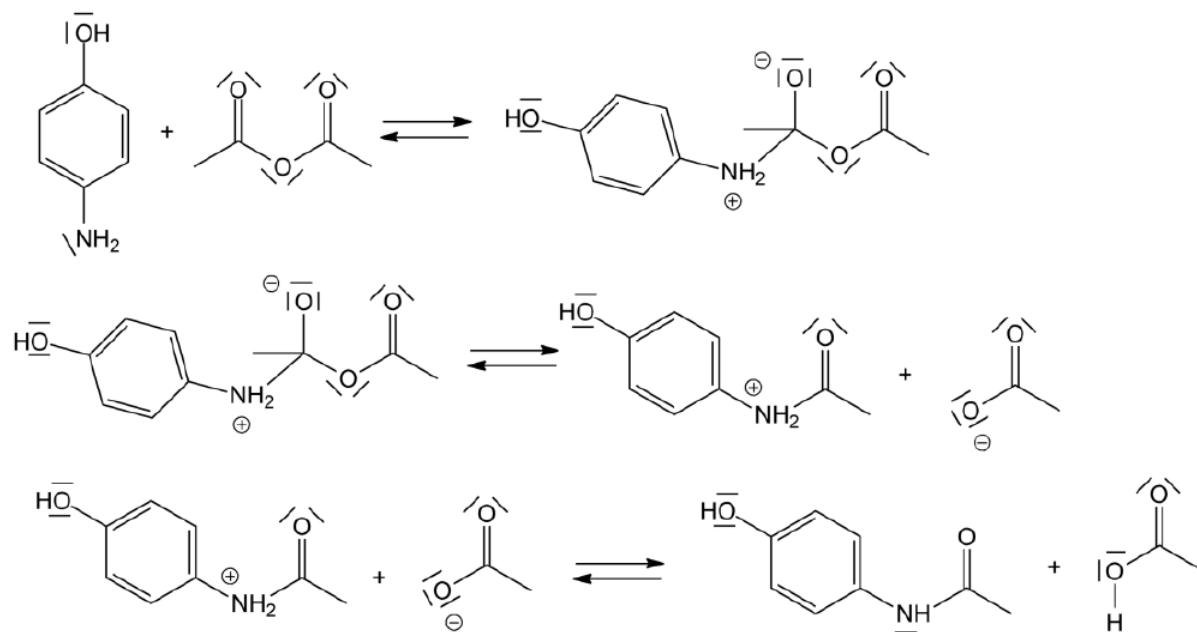


Y ajouter les flèches courbes

Capacité°6 : COMPLETER LE MECANISME REACTIONNEL FOURNI AVEC DES FLECHES COURBES.



Mécanisme réactionnel :



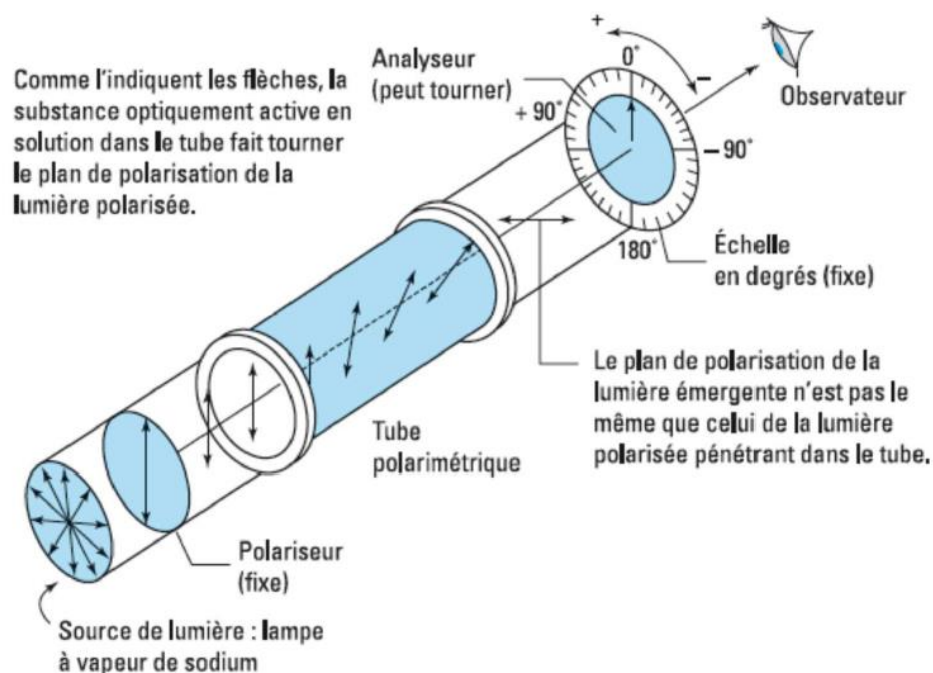
TP : POLARIMETRIE :

1. PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT DU POLARIMETRE :

L'angle α de rotation du plan de polarisation d'une lumière polarisée rectilignement à la traversée d'une substance active est appelé pouvoir rotatoire. Il est positif pour une substance dextrogyre et négatif pour une substance lévogyre.

Le pouvoir rotatoire est mesuré avec un polarimètre.

Schéma de principe d'un polarimètre :



Le polarimètre est constitué d'une source lumineuse (en général une lampe à vapeur de sodium) produisant une lumière monochromatique non polarisée, d'un polariseur fixe, d'un tube polarimétrique contenant la solution étudiée et d'un analyseur mobile permettant de déterminer la direction du champ électrique à la sortie du tube.

Le polarimètre de Laurent :



- Oculaire
- Molette de réglage de netteté
- Molette de mesure
- Vernier gradué
- Loupe de lecture
- Emplacement du tube polarimétrique

Les tubes présentent un renflement qui permet de piéger une éventuelle d'air pour éviter qu'elle ne se trouve sur le trajet optique.



- Lampe à vapeur de sodium

2. MODE OPERATOIRE

- 1°) Allumer la lampe à vapeur de sodium et enlever le tube polarimétrique.
- 2°) En regardant dans le viseur, faire une mise au point nette sur le cercle lumineux.
- 3°) Observer les deux espaces d'intensités différentes. Tourner doucement l'ensemble solidaire analyseur et viseur : l'éclairement des deux espaces se modifie.



Equi-pénombre

Remarque : si on tourne dans un sens tel que la plage la plus sombre s'obscurcisse de plus en plus, il arrive un moment où cette plage est "éteinte" : ceci correspond au cas où l'analyseur et le polariseur sont perpendiculaires ($\theta = 90^\circ$), le flux lumineux transmis est nul.

- 4°) Rechercher la position correspondant à l'équi-pénombre : les deux espaces distincts présentent des intensités faibles et égales.

Remarque : dans cette position d'équi-pénombre, on constate sur le cercle gradué la coïncidence des zéros.

- 5°) Remplir l'un des tubes polarimétriques avec la solution à étudier. Essayer soigneusement l'extérieur des lames de verre qui assurent la fermeture.
- 6°) Refaire, si nécessaire, la mise au point en modifiant le réglage de l'oculaire.
- 7°) L'introduction de la cuve contenant le liquide actif ayant fait tourner le plan de polarisation de la lumière d'un angle α , tourner l'analyseur pour rechercher à nouveau l'équi-pénombre.
- 8°) Lire l'angle α . Le sens de rotation de l'analyseur indique la nature (dextrogyre ou lévogyre) de la solution active.
- 9°) Refaire la manipulation avec l'autre tube polarimétrique.

Utilisation du vernier pour la lecture de l'angle α :

Afin d'éliminer une possible différence de mesure due à l'excentricité, l'instrument utilise deux échelles vernier. La roue rotative est divisée en 360° et le vernier est divisé en 20 parties (gradués de 0 à 10) et peut être utilisé pour relever directement la mesure avec une lecture au $0,05^\circ$.

Méthode de lecture du vernier à partir de l'exemple ci-dessous :



On lit la partie entière de l'angle à partir de la position du zéro du vernier : le zéro est entre 57 et 58 $\Rightarrow \alpha = 57^\circ$

Puis, les décimales sont estimées grâce à l'alignement de la graduation principale avec celle du vernier : la graduation 5 du vernier est alignée avec la graduation principale

$$\Rightarrow \alpha = 57,50^\circ$$

EN RESUME

- **On part de l'égalité des intensités des deux espaces distincts (équi-pénombre) sans avoir interposé la substance optiquement active.**
- **On interpose la substance optiquement active.**
- **On rétablit l'égalité des intensités des deux espaces (équi-pénombre) en tournant l'analyseur.**

3. DEMARCHE EXPERIMENTALE

Proposer et réaliser un protocole pour vérifier de la loi de Biot :

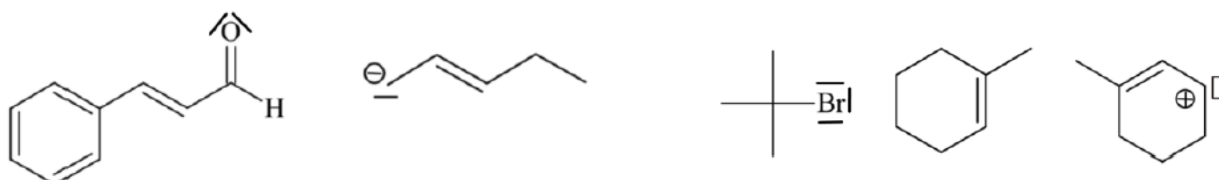
Proposer et réaliser un protocole pour vérifier l'additivité de la loi de Biot

CHAPITRE 13 : REACTIONS EN CHIMIE ORGANIQUE

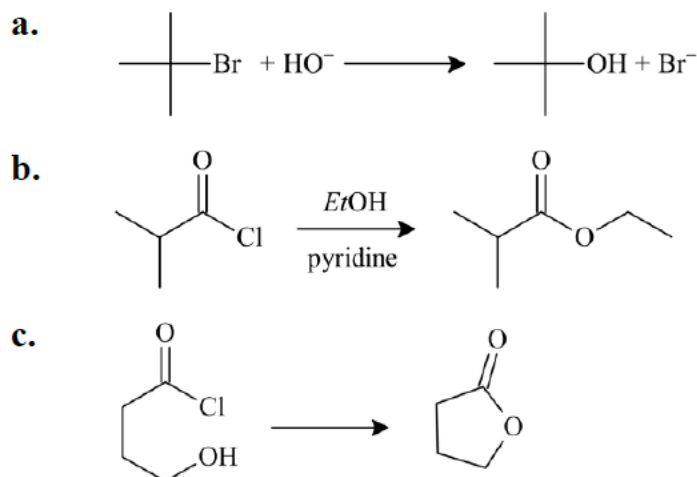
– EXERCICES –

EXERCICE 1 : Identification des sites électrophiles et nucléophiles

1. Les entités suivantes ont chacun un caractère électrophile ou nucléophile, déterminer le en le justifiant. Puis déterminer le ou les sites électrophiles/nucléophiles de chacune.

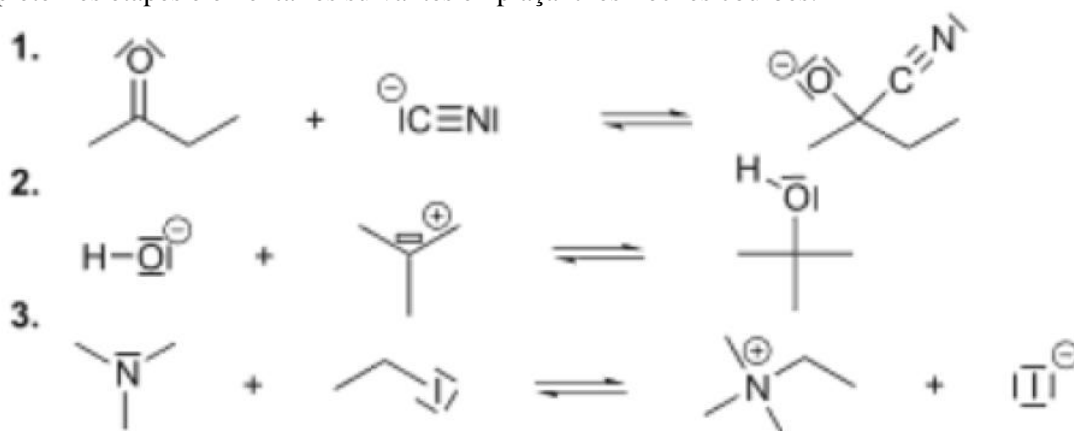


2. Sur les schémas de synthèse ou les équations de réaction suivants identifier le nucléophile et l'électrophile en entourant pour chacun le site réactif.



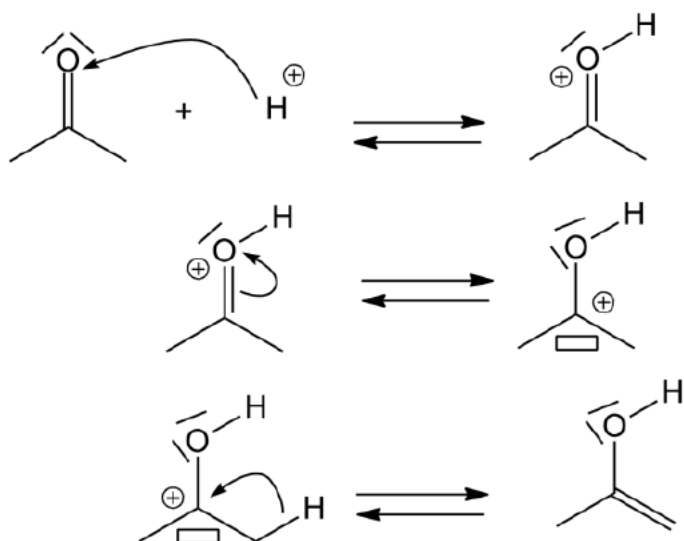
EXERCICE 2 : Mécanisme

Compléter les étapes élémentaires suivantes en plaçant les flèches courbes.



EXERCICE 3 : Chasse aux erreurs

1. En milieu acide une cétone est en équilibre avec sa forme énol, le mécanisme simplifié (H^+ au lieu de H_3O^+) de la réaction est le suivant :



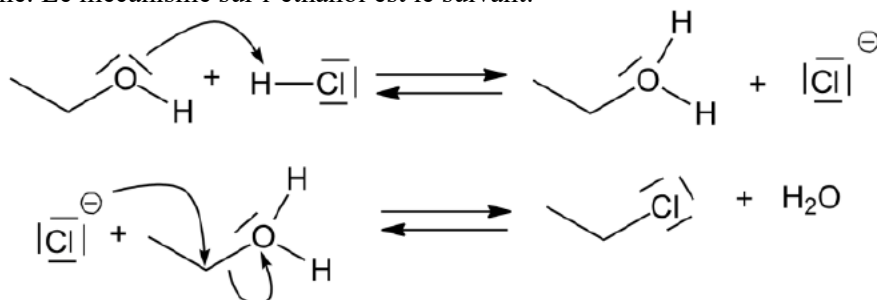
1.1. Ecrire l'équation de réaction correspondante.

1.2. On parle de réaction d'isomérisation, justifier ce terme.

1.3. Quel peut être le rôle de l'ion H^+ dans la transformation ?

1.4. Repérer et corriger 3 erreurs ou oublis dans le mécanisme.

2. En présence de chlorure d'hydrogène en solution aqueuse, un alcool peut se transformer en halogénoalcane. Le mécanisme sur l'éthanol est le suivant.



2.1. Donner le schéma de synthèse correspondant.

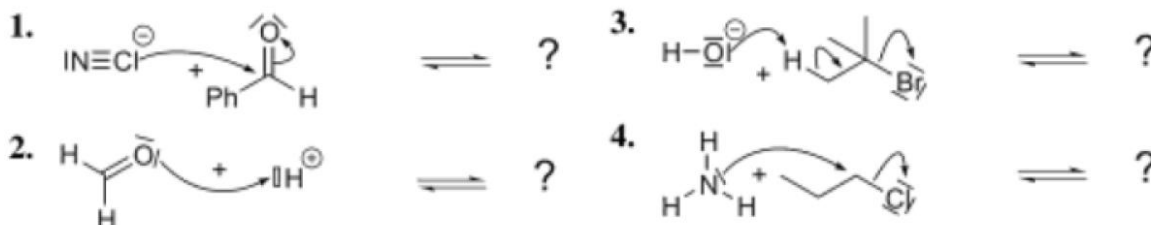
2.2. Donner l'équation de réaction correspondante.

2.3. Repérer et corriger 3 erreurs ou oublis dans le mécanisme.

2.4. Identifier pour chaque acte élémentaire, le nucléophile et l'électrophile ou l'acide et la base dans le cas d'échange d'ion, en justifiant.

EXERCICE 4 : Produit inconnu

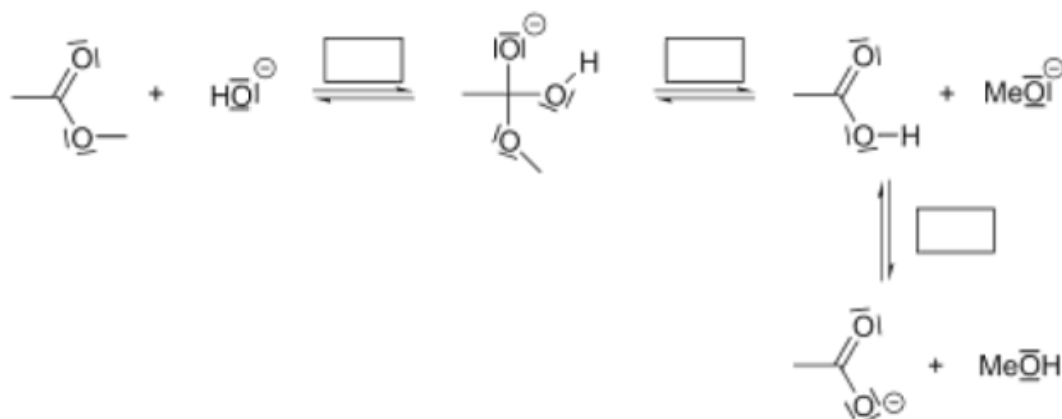
Pour les étapes élémentaires suivantes, déterminer les produits obtenus compte tenu des flèches courbes indiquées.



EXERCICE 5 : Mécanisme de la saponification

1) Attribuer à chaque étape un qualificatif : réaction acido-basique (A/B), addition nucléophile (A_N) ou électrophile (A_E), élimination (E), substitution nucléophile (S_N) ou électrophile (S_E) et l'indiquer dans la case correspondante.

2) Compléter par des flèches courbes les mécanismes.



EXERCICE 6 : Une synthèse en deux étapes à proposer

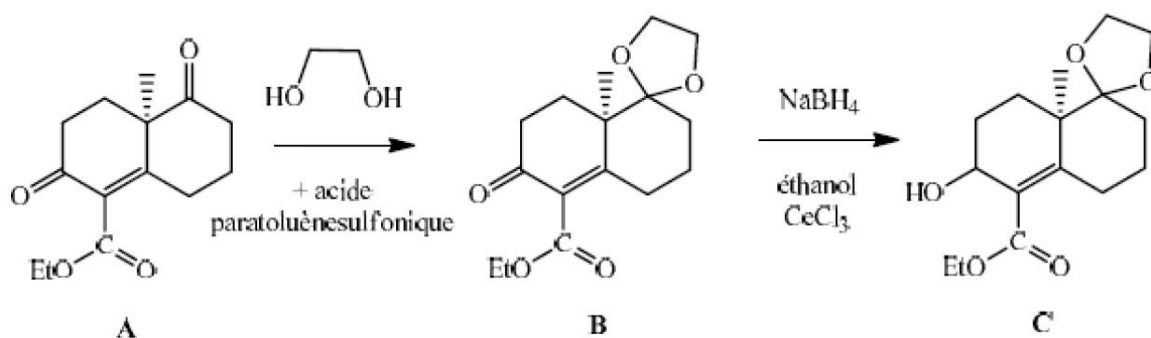
À l'aide de la banque de réaction proposée dans le cours, prévoir une synthèse en deux étapes permettant la transformation ci-dessous :



EXERCICE 7 : Etapes d'une synthèse et sélectivité

Une masse de 5,95 g du composé **A**, ainsi que 0,41 g d'acide paratoluènesulfonique (un catalyseur acide) et 1,7 g d'éthane-1,2-diol dans 100 mL de benzène sont chauffés à reflux (dans un appareil de Dean-Stark) pendant 4 h. Quand la réaction est terminée, le mélange réactionnel est traité par 5 mL de triéthylamine puis le solvant est évaporé sous pression réduite. Après purification par chromatographie, une masse $m = 5,18$ g de composé **B** est obtenue.

Le composé **B** est ensuite opposé à NaBH_4 dans l'éthanol en présence de CeCl_3 pour conduire à l'alcool **C** avec un rendement de 82 %.



1. Nommer les fonctions organiques présentes dans les composés **A**, **B** et **C**.
2. Pourquoi les transformations étudiées peuvent-elles être qualifiées de chimiosélectives ?
3. Calculer le rendement de la synthèse de **B**, puis le rendement global de la transformation de **A** en **C**.

Données : masses molaires atomiques $M(\text{C}) = 12 \text{ g.mol}^{-1}$, $M(\text{O}) = 16 \text{ g.mol}^{-1}$, $M(\text{H}) = 1,0 \text{ g.mol}^{-1}$
masses molaires des composés **A** et **B**, $M(\text{A}) = 250 \text{ g.mol}^{-1}$, $M(\text{B}) = 294 \text{ g.mol}^{-1}$.