

I) Modification et catégorie de réaction

Document 1 Grandes catégories de réactions en chimie organique

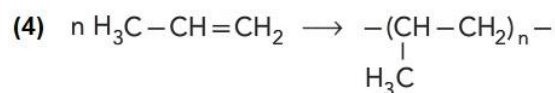
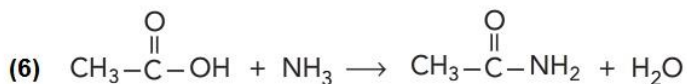
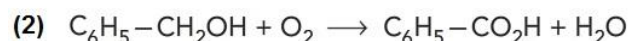
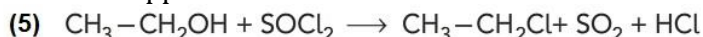
On peut classer les réactions de chimie organique en 3 grandes catégories : les **substitutions** lors desquelles un atome (ou un groupe d'atomes) est remplacé par un autre, les **éliminations** où des atomes sont éliminés pour former une liaison multiple, et les **additions** qui voient des atomes ajoutés à une liaison multiple.

Document 2 Modification de structures

En chimie organique les molécules peuvent également voir leur chaîne carbonée modifiée (raccourcie, modifiée, allongée), mais aussi des changements de leurs groupes caractéristiques.

1) Pour chaque réaction indiquer s'il s'agit d'une modification de chaîne ou de groupe caractéristique.

2) Préciser, quand c'est possible, à quelle catégorie de réaction elle appartient.



II) Exemple 2

Document 3 Echelle de Pauling (électronégativité)

Atome	F	O	N	Cl	Br	I	S	C	H
Electronégativité	4,0	3,5	3,0	3,2	3,0	2,7	2,6	2,5	2,2

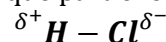
Document 5 Représentation de Lewis

La formule de Lewis est une représentation qui va nous permettre de visualiser les doublets liants et les doublets non liants d'une molécule ou d'un atome.

Document 4 Polarisation

Lorsqu'une liaison covalente s'établit entre deux atomes dont la différence d'électronégativité est grande, on dit que la liaison est **polarisée**.

L'atome le plus électronégatif porte alors une charge électrique partielle négative et le moins électronégatif une charge électrique partielle positive.



Document 6 Le mécanisme réactionnel

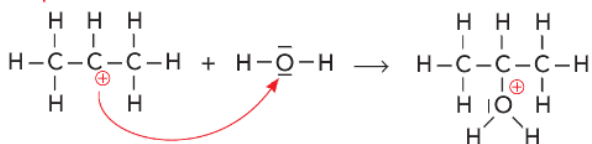
Lors d'une transformation, l'ensemble des réactions qui se produisent au niveau microscopique constitue le mécanisme réactionnel.

Chacune de ces réactions est une étape du mécanisme réactionnel et résulte de l'**interaction** entre un site **donneur** et un site **accepteur** de doublet d'électron.

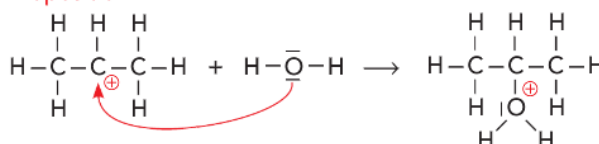
Le mouvement d'un doublet d'électrons est représenté par une **flèche courbe** reliant le site **donneur** et le site **accepteur** de doublet d'électrons. Ces flèches courbes permettent d'expliquer la formation ou la rupture de liaisons au cours de ces réactions et va toujours **du site donneur vers le site accepteur**.

1. Choisir une représentation pour le mouvement des doublets d'électrons

Proposition I



Proposition II



La réaction entre la N,N-diéthyléthylamine et le chlorométhane conduit à un précipité de chlorure de triéthylmethylammonium $((\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}-\text{CH}_3)^+ + \text{Cl}^-$

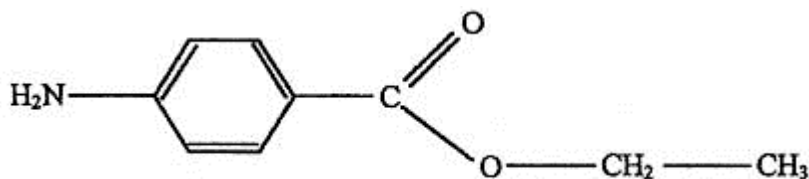
1. Ecrire l'équation de réaction : à quelle grande catégorie appartient cette réaction
2. Donner la représentation de Lewis des deux réactifs et indiquer la polarisation des liaisons C-N et C-Cl.
3. L'atome d'azote de l'amine est un site donneur d'électrons, l'atome de carbone du chlorométhane est un site accepteur d'électrons. Justifier ces affirmations.
4. Avec la représentation des flèches courbes essayer de trouver le mécanisme de cette réaction.

III) Exercice : Synthèse de la benzocaïne

La benzocaïne (4-aminobenzoate d'éthyle) est le principe actif de médicaments soulageant la douleur. On la trouve dans une pommade qui traite les symptômes de lésions cutanées (brûlures superficielles, érythèmes solaires).

III1) Etude de la molécule de benzocaïne

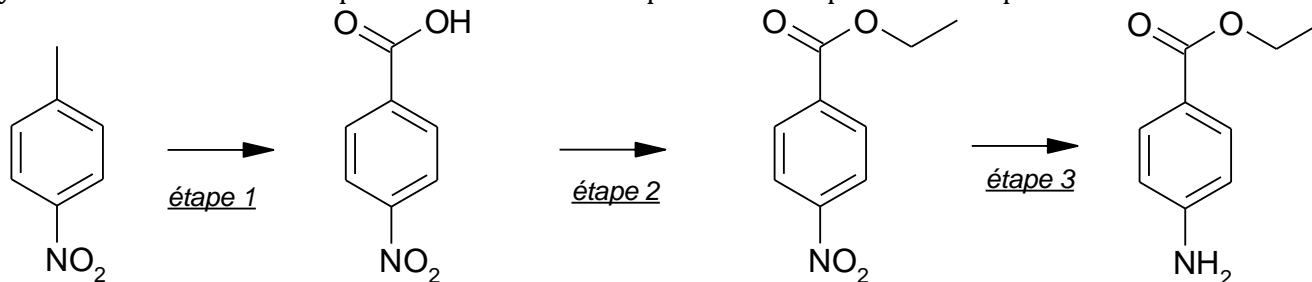
La formule semi-développée de la benzocaïne est la suivante :





1. Recopier la formule ci-contre, entourer et nommer les groupes caractéristiques.
2. Le nom systématique de la benzocaïne est le 4-aminobenzoate d'éthyle. Donner des arguments qui justifient le nom de cette molécule.

III2) Synthèse de la benzocaïne

La synthèse de la benzocaïne à partir du 4-nitrotoluène peut se décomposer en 3 étapes.



Document 2		Fiches toxicologiques	
Permanganate de potassium (130 €/kg)		Dichromate de potassium (180 €/kg)	
Favorise l'inflammation des matières combustibles. Nocif en cas d'ingestion. En cas d'inhalation : faire respirer de l'air frais. En cas de malaise, consulter un médecin. En cas de contact avec la peau : laver abondamment à l'eau. Enlever les vêtements souillés. En cas de contact avec les yeux : rincer abondamment à l'eau, en maintenant les paupières écartées. Consulter un ophtalmologiste.		Peut provoquer le cancer par inhalation. Peut provoquer des altérations génétiques héréditaires. Nocif par contact avec la peau. Toxique en cas d'ingestion. Très toxique par inhalation. Eviter l'exposition. En cas d'accident ou de malaise consulter immédiatement un médecin.	
En cas d'ingestion : faire boire beaucoup d'eau, provoquer le vomissement, consulter un médecin.		En cas d'ingestion : boire immédiatement de l'eau, puis du lait. Tenter de faire vomir. Consulter un médecin.	
			

Pour réaliser l'étape 1 sur le 4-nitrotoluène deux protocoles sont possibles.

Protocole 1 :

Dans un ballon tricol de 500 mL, contenant déjà 46 g de dichromate de potassium dihydraté, muni d'une agitation mécanique, d'un réfrigérant à reflux et d'une ampoule de coulée, introduire 16 g de 4-nitrotoluène ainsi que 100 mL d'eau. Ajouter, sous vive agitation, en 10 minutes environ, 60 mL d'acide sulfurique concentré au moyen de l'ampoule de coulée.

Lorsque tout l'acide a été introduit, porter doucement à ébullition pendant vingt minutes, à l'aide d'un chauffe-ballon. Il est important de ne pas trop chauffer sinon les ions sulfate forment avec les ions chrome (III) une épaisse mousse qui risque de provoquer le débordement du ballon et d'altérer le produit de la réaction. Il faut également noter que si le système d'agitation est défaillant, il se forme une croûte de 4-nitrotoluène dans le ballon et le rendement peut s'en trouver diminué. Il peut se former aussi un dépôt blanc dans le réfrigérant.

Refroidir puis verser avec précautions le mélange réactionnel dans 200 mL d'eau glacée. L'acide 4-nitrobenzoïque précipite.

Filtrer sur Büchner et laver le solide obtenu avec 100 mL d'eau.

Rendement : 80%.

D'après http://www.educnet.education.fr/rnchimie/conc_gen/annales/05/tp_cg_05_orga.pdf

Protocole 2 :

0,5 g de 4-nitrotoluène et 0,72 g de permanganate de potassium sont additionnés à une solution d'hydroxyde de sodium (1,2 g dans 0,18 L). Le mélange est agité et chauffé à reflux pendant 15 minutes.

La solution est ensuite refroidie et de l'éthanol est additionné (env. 2 mL) jusqu'à la disparition complète de la couleur violette.

Le dioxyde de manganèse, solide marron est séparé du milieu réactionnel par filtration.

Le filtrat incolore est refroidi dans la glace et de l'acide chlorhydrique est additionné (17 mL) jusqu'à précipitation complète.

L'acide 4-nitrobenzoïque est séparé par filtration et lavé avec de l'eau froide.

Rendement : 70%.

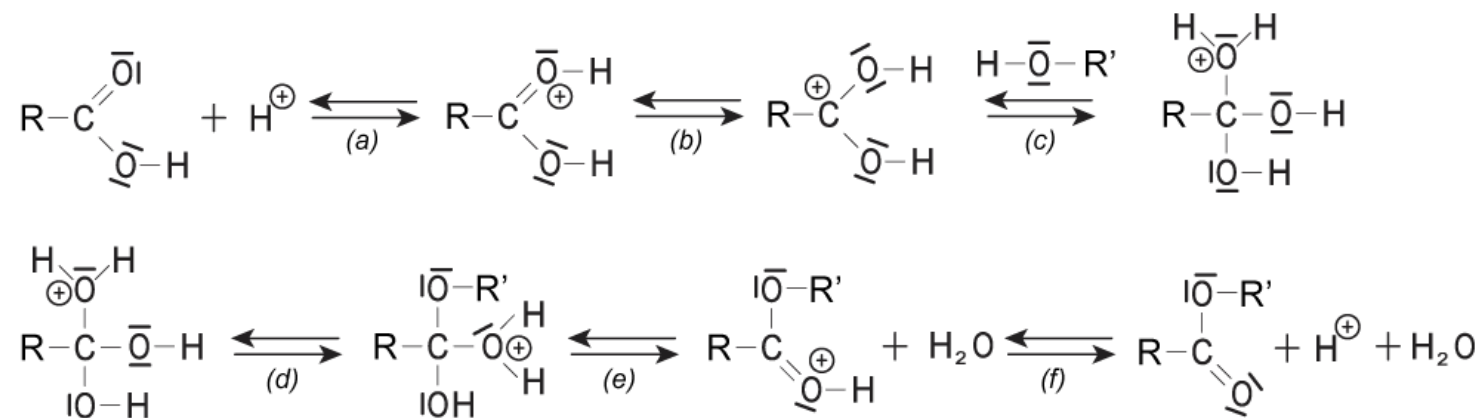
D'après <http://www.orgsyn.org/orgsyn/pdfs/CV1P0159.pdf>

1. Comment s'appelle le produit obtenu à l'issue de l'étape 1 ?

2. Comparer les avantages et les inconvénients de ces deux protocoles (rendement, temps de réaction, toxicité et coûts des produits chimiques utilisés). Quel protocole choisir ?

3. A quelle catégorie de réactions en chimie organique appartient l'étape 2 de la synthèse de la benzocaïne ?

Le mécanisme de cette réaction est détaillé ci-dessous :



4. Identifier les radicaux R et R'.

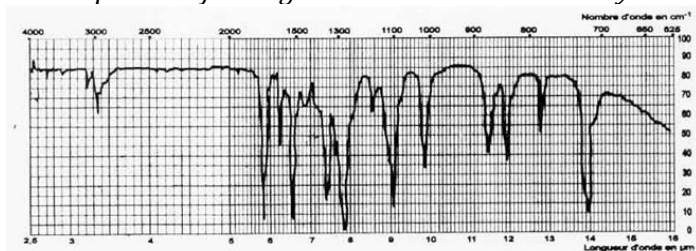
5. Pour les étapes (a) et (b) du mécanisme, identifier les sites donneurs et accepteurs d'électrons.

6. Représenter les transferts électroniques à l'aide du formalisme des flèches courbes pour chaque étape.

7. Lors de l'étape 2 on utilise de l'acide sulfurique qui apporte les ions H^+ nécessaires. Peut-on considérer l'acide sulfurique comme un réactif lors de cette transformation ? Donner une réponse argumentée.

8. A l'aide des spectres infrarouge ci-dessous, mettre en évidence la transformation subie lors de la troisième étape de la synthèse de la benzocaïne.

Spectre infrarouge du 4-nitrobenzoate d'éthyle



Spectre infrarouge de la benzocaïne

