

Activité documentaire : Modifications de structure de chaîne
Introduction

Pour fabriquer une grande partie des matériaux qui nous entourent, les carburants, les médicaments, etc., l'industrie chimique doit modifier les structures chimiques dont elle dispose.

Des vidéos pour commencer...:

« le raffinage du pétrole » https://www.youtube.com/watch?v=o9Rr-_E-eMQ

C'est pas sorcier « le pétrole » entre <http://www.youtube.com/watch?v=TCIO38TCspk>

Quelles modifications subissent les molécules organiques du pétrole pour être valorisables ?

I- Les grandes catégories de réaction
Investigation :

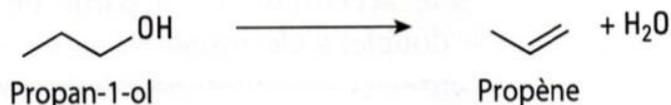
A partir de l'examen des réactifs et des produits principaux, la plupart des réactions de chimie organique sont classées dans une des catégories suivantes définies par l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) : **addition**, **élimination** et **substitution**.

Quel type de réaction associer aux équations suivantes ? Justifier.

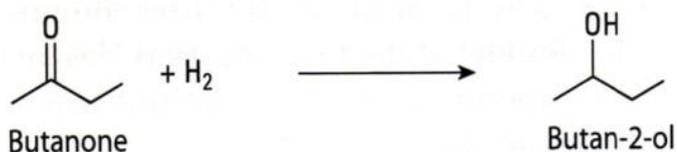
Réaction 1 :



Réaction 2 :



Réaction 3 :



II- Les modifications de chaîne des molécules organiques qui constituent le pétrole

Le pétrole est un mélange de plusieurs centaines d'hydrocarbures différents issus de la dégradation d'organismes végétaux ou animaux effectuée il y a environ cent millions d'années. N'étant pas directement adapté aux besoins économiques, le pétrole brut doit être raffiné, c'est-à-dire subir un ensemble de procédés permettant de le transformer en produits utiles.

La première étape du raffinage est la distillation fractionnée. Elle permet d'obtenir différentes « coupes » pétrolières (Fig. 1). Certaines de ces coupes

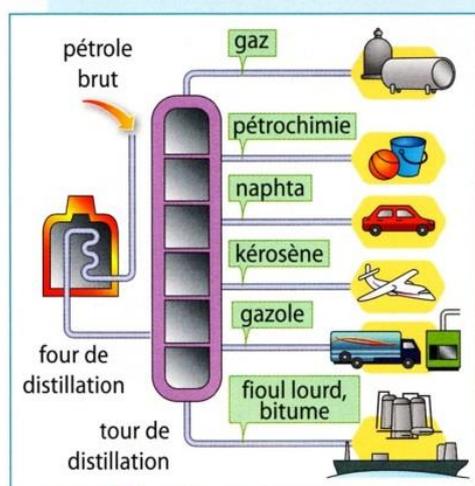


Fig. 1 Tour de distillation et usage des différentes coupes pétrolières.

sont directement exploitables, par exemple les gaz (méthane, éthane, propane, butane), utilisés comme combustibles domestiques, ou le kérosène, utilisé comme carburant dans les réacteurs d'avion. Ce n'est pas le cas du naphtha, qui sert de base à la fabrication du carburant automobile.

Le naphtha est constitué principalement d'alcane linéaires contenant cinq à dix atomes de carbone. Dans le moteur à combustion des voitures, ce carburant, mélangé à l'air, présente l'inconvénient de s'auto-enflammer avant que l'étincelle n'ait jailli de la bougie. Ce phénomène de pré-allumage se produit beaucoup moins avec les alcanes ramifiés. Le **reformage** des alcanes linéaires permet d'augmenter la proportion d'alcane ramifiés et donc d'améliorer la qualité de l'essence, mesurée par son indice d'octane. Par exemple, dans le cas du pentane, un reformage catalytique

permet d'obtenir majoritairement du méthylbutane (33 %), ainsi que les produits suivants : pent-1-ène, pent-2-ène, 2-méthylbut-1-ène, 3-méthylbut-1-ène, méthylbut-2-ène et cyclopentane.

Les coupes pétrolières dites « lourdes » (comme le gazole, constitué d'alcane contenant treize à vingt atomes de carbone) subissent quant à elles une opération de **craquage**, au cours de laquelle les molécules à longue chaîne carbonée sont « cassées » afin d'obtenir des molécules à chaîne plus courte. La **figure 2** en donne un exemple.

Certains produits obtenus par reformage ou craquage du pétrole servent de base à la fabrication des matières plastiques. Ainsi, la **polymérisation** de l'éthylène $H_2C=CH_2$, obtenu par craquage, permet d'obtenir le polyéthylène $\dots-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-\dots$ utilisé principalement dans les emballages et sacs plastiques.

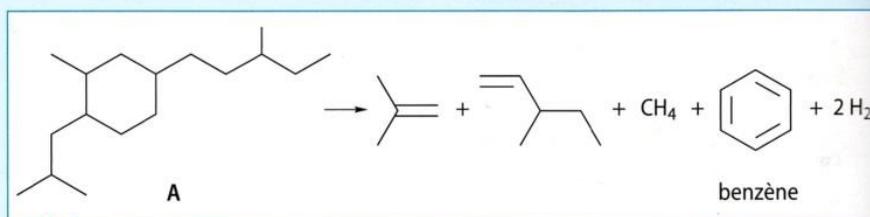


Fig. 2 Équation de la réaction de craquage catalytique de la molécule A.

Répondre aux questions suivantes :

- Donner la formule topologique du pentane et de chaque produit obtenu lors de son reformage.
 - Pour chacun des produits obtenus lors du reformage du pentane, choisir la catégorie (étudiée en I-) à laquelle appartient la réaction qui conduit à sa formation.
 - Pour chacun des produits obtenus lors du reformage de pentane, choisir également parmi les mots suivants celui ou ceux qui vous paraissent décrire la réaction qui conduit à sa formation : *isomérisation*, *déshydrogénation*, *cyclisation*.
- Donner la formule semi-développée de la molécule A (fig 2) et repérer les liaisons carbone-carbone qui sont « cassées » lors du craquage.
 - Nommer les alcènes obtenus.
- Le nombre de carbone se conserve-t-il lors du craquage, du reformage ou de la polymérisation ?
 - En déduire une classification des modifications de chaîne en trois catégories.
- Dégager l'intérêt du reformage et du craquage au cours du raffinage du pétrole.

Question supplémentaire : Rappeler le principe de la distillation fractionnée

Activité documentaire : Modifications de structure de chaîne - CORRECTION

I. Les grandes catégories de réaction

Réactif principal	Produit principal	
Chlorométhane $\text{H}_3\text{C}-\text{Cl}$	Méthanol $\text{H}_3\text{C}-\text{OH}$	SUBSTITUTION Remplacement d'un atome par un groupe d'atomes toujours lié à un C. Modification de groupe fonctionnel
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$ Propan-1-ol	propène $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$	ELIMINATION Un atome (H) et un groupe d'atomes (OH) sont ôtés de la molécule sans que celle-ci n'en gagne. Modification de groupe fonctionnel + Modification de chaîne
$\text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2\text{CH}_3$ Butanone	Butan-2-ol $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2\text{CH}_3$	ADDITION Un atome (H) et un groupe d'atomes (OH) se lient à la molécule sans que celle-ci n'en perde. Modification de groupe fonctionnel

Résumé de la démarche :

La détermination de la catégorie est fondée sur la comparaison de la structure des réactifs et produits principaux :

Il faut repérer les atomes ou groupe d'atomes ôtés ou rajoutés :

- Y a-t-il des atomes perdus sans gain ? → élimination
- Y a-t-il des atomes gagnés sans perte ? → addition
- Echange d'un atome ou groupe d'atomes par un autre atome ou groupe d'atomes ? → Substitution

SUBSTITUTION : un atome (ou un groupe d'atomes) en remplace un autre dans la molécule initiale.

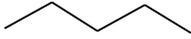
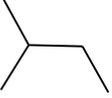
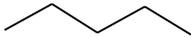
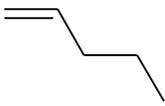
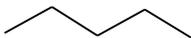
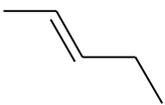
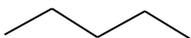
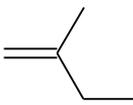
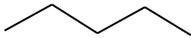
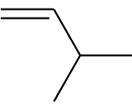
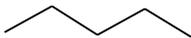
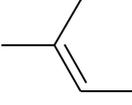
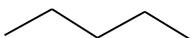
ADDITION : une molécule se scinde en deux fragments, qui se fixent sur une autre molécule.

ÉLIMINATION : une molécule perd certains de ses atomes et il en résulte la création d'une liaison supplémentaire en son sein (liaison multiple, cyclisation).

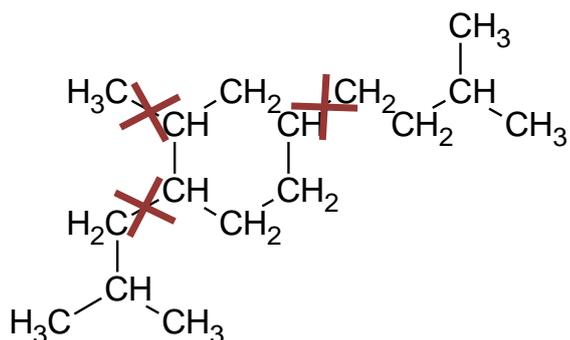
*D'après Les cours de Paul Arnaud,
Chimie organique, Dunod, 2009.*

II. Les modifications de chaîne des molécules organiques qui constituent le pétrole

1.a.b.c

Réactif principal	Produit principal	Catégorie de réaction
 pentane	 Méthylbutane C ₅ H ₁₂	Substitution ? (isomérisation)
 pentane	 Pent-1-ène C ₅ H ₁₀	Elimination (déshydrogénation)
 pentane	 Pent-2-ène C ₅ H ₁₀	Elimination (déshydrogénation)
 pentane	 2-méthylbut-1-ène C ₅ H ₁₀	Elimination (déshydrogénation)
 pentane	 3-méthylbut-1-ène C ₅ H ₁₀	Elimination (déshydrogénation)
 pentane	 Méthylbut-2-ène C ₅ H ₁₀	Elimination (déshydrogénation)
 pentane	 cyclopentane C ₅ H ₁₀	Elimination (cyclisation)

2.a. Formule semi développée et liaisons C-C cassées lors du craquage



2.b. Noms des alcènes obtenus :

alcène	nom
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_2\text{C}=\text{C} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	méthylpropène
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{CH} \\ \\ \text{CH}-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \end{array}$	3-méthylpent-1-ène
$\begin{array}{c} \text{HC}-\text{CH}=\text{CH} \\ \quad \\ \text{HC} \quad \text{CH} \\ \quad / \\ \text{CH} \end{array}$	benzène

3.a.

Une modification de chaîne peut avoir lieu :

- **Avec conservation du nombre d'atomes de carbone** : c'est le type de chaîne qui est alors modifié.

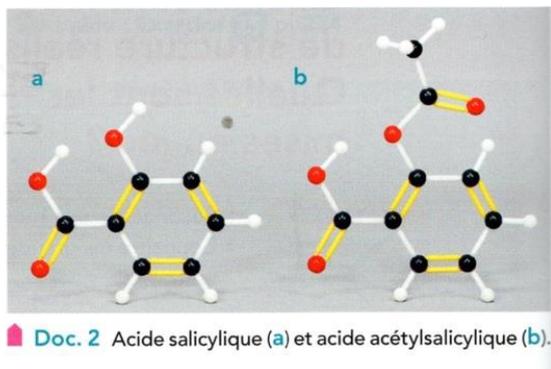
ex : isomérisation (chaîne linéaire → ramifiée), cyclisation, déshydrogénation au cours d'un reformage.

- **Avec diminution du nombre d'atomes de carbone** : les molécules à longue chaîne carbonée peuvent être « cassées » et subir un raccourcissement de chaîne

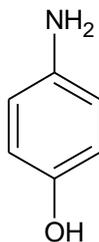
Ex : craquage

- **Avec augmentation du nombre d'atomes de carbone** : la réaction entre plusieurs molécules carbonées peut conduire à un allongement de chaîne.

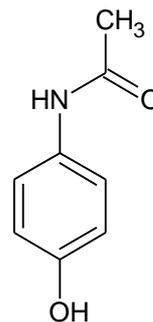
Ex : polymérisation

III. Les modifications subies par les réactifs des synthèses de l'aspirine et du paracétamol

para-aminophénol



paracétamol



1.

Molécule transformée	Molécule obtenue	
		Groupes carboxyle, hydroxyle et ester. 1 liaison C-C en plus et 2 atomes de carbone en plus.
		Groupes hydroxyle, amine et amide. 1 liaison C-C en plus et 2 atomes de carbone en plus.

2. Quelle modification a été visée lors de ces deux synthèses ?

La chaîne carbonée principale reste identique, on a remplacé une fonction organique par une autre.

Fonction alcool → Fonction ester

Fonction amine → Fonction amide

3. Choisir la catégorie (étudiée en I.) à laquelle appartiennent ces deux synthèses.

Il s'agit d'une substitution.

Synthèse : aspect macroscopique d'une transformation

Pour **synthétiser** une espèce chimique organique, le chimiste part d'espèces disponibles dans le commerce. Il choisit la nature et l'ordre des transformations pour réaliser les modifications qu'il envisage tout en intégrant des critères de **coût** et **d'environnement**.

Les deux types de modifications envisagées sont **modification de chaîne** ou (et) **modification de groupe fonctionnel**.

En envisageant ces deux types de modification on obtient une multitude de réactions chimiques en chimie organique que le chimiste classe principalement en trois grandes catégories : **ELIMINATION, ADDITION et SUBSTITUTION**