

Cette séquence s'appuie sur la notion de **fonction chimique** et sur la **nomenclature de molécules organiques** (1^{ère}STL.PCM)

Objectifs :

- Identifier les fonctions ester, anhydride d'acide, amide et chlorure d'acyle dans une formule chimique.
- Associer un nom à une molécule organique simple.
- Écrire l'équation de réaction d'estérification, d'oxydation d'un alcool ou de réduction d'une cétone, en milieu acide ou basique.
- Écrire l'équation de réaction de formation d'un ester ou d'un amide.
- Identifier les réactifs permettant de synthétiser un ester ou un amide donné.
- Écrire l'équation d'hydrolyse d'un ester ou d'un amide en milieu acide ou en milieu basique.
- Mettre en évidence par une CCM un ou des produits issus de l'oxydation d'un alcool.

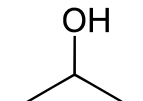
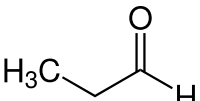
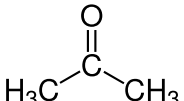
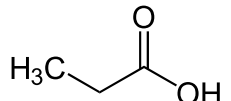
0.0. Règles de nomenclature des molécules organiques

- ↳ Repérer la chaîne carbonée la plus longue contenant la fonction chimique de la molécule.
- ↳ Déterminer le préfixe correspondant à cette chaîne principale (meth-, eth-, etc. ...)
- ↳ Numéroté la chaîne en sorte que l'atome de carbone portant la fonction ait le plus petit numéro.
- ↳ Repérer et nommer les groupes alkyles présents sur cette chaîne.
- ↳ Nommer la molécule en se basant sur le nom de l'alcane correspondant et en utilisant les préfixes et suffixes caractéristiques de la fonction repérée.

- Les fonctions chimiques doivent être reconnues pour pouvoir nommer n'importe quelle molécule.

0.1. Fonctions connues et Nomenclature

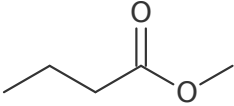
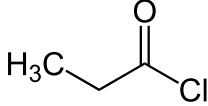
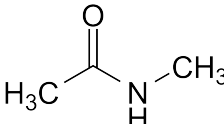
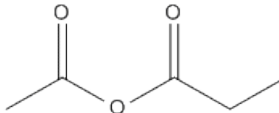
- ↳ R désigne n'importe quel groupe alkyle.

	Alcool	Aldéhyde	Cétone	Acide carboxylique
	$\text{R}-\text{O}-\text{H}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{R}^1 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C} \\ \\ \text{OH} \end{array}$
Exemples	 Propan-2-ol	 Propanal	 Propan-2-one	 Acide propanoïque

- Les chiffres sont toujours séparés des lettres par un tiret.
- Les groupes alkyles sont énoncés dans l'ordre alphabétique.
- Plusieurs groupes alkyles identiques sont nommés ensemble.

1. Dérivés d'acides carboxyliques

- Le remplacement du groupe hydroxyle $-OH$ par un autre groupe fonctionnel conduit aux dérivés d'acides carboxyliques. Il s'agit des esters ($-O-R'$) des chlorures d'acyle ($-Cl$) des amides ($-NRR'$) et des anhydrides d'acides ($-O-CO-R'$)
- La chaîne portant la double liaison $C=O$ permet la construction du nom.

	Ester	Chlorure d'acyle	Amide⁽¹⁾	Anhydride d'acide⁽²⁾
	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C} \\ \diagdown \\ \text{O}-\text{R}' \end{array}$ <p>-oate de -yle</p>	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{Cl} \end{array}$ <p>Chlorure de -oyle</p>	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{N} \\ \quad \quad \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \text{R}' \end{array}$ <p>-amide</p>	$\begin{array}{c} \text{R}^1 \quad \quad \quad \text{R}^2 \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \quad \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{O} \\ \quad \quad \quad \parallel \quad \quad \quad \parallel \\ \quad \quad \quad \text{C} \quad \quad \quad \text{C} \\ \quad \quad \quad \diagup \quad \quad \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \text{O} \quad \quad \quad \text{O} \end{array}$ <p>Anhydride -oïque -oïque</p>
Exemples	 <p>Butanoate de méthyle</p>	 <p>Chlorure de propanoyle</p>	 <p>N-méthyléthamide</p>	 <p>Anhydride éthanoïque propanoïque</p>

(1) Les éventuels substituants R' et R'' (différents de H) sont précédés de N- comme d'un numéro.

(2) Si les substituants sont identiques, leur nom n'est indiqué qu'une fois.

2. Classe d'un alcool et réactions redox (cf. TE06)

- La classe d'un alcool est définie par le nombre d'atomes de carbone liés à l'atome de carbone fonctionnel.

Alcool primaire	Alcool secondaire	Alcool tertiaire
$\text{R}-\text{CH}_2-\text{OH}$	$\begin{array}{c} \text{R}-\text{CH}-\text{OH} \\ \\ \text{R}' \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{R}'' \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{R}' \end{array}$
méthanol CH_3OH éthanol $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{OH}$	propan-2-ol $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2-méthylpropan-2-ol $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$

- Les alcools, aldéhydes, cétones et acides carboxyliques sont mis en jeu dans des couples redox. Ces espèces peuvent alors subir des réductions, ou des oxydations « ménagées » – au cours desquelles la chaîne carbonée reste intacte –

Oxydant / Réducteur		Oxydant / Réducteur	
Aldéhyde $\begin{array}{c} \text{R}-\text{C}=\text{O} \\ \\ \text{H} \end{array}$	/ Alcool primaire	$\text{R}-\text{CH}_2-\text{OH}$	noté : $\text{R}-\text{CHO} / \text{R}-\text{CH}_2\text{OH}$
Cétone $\begin{array}{c} \text{R}-\text{C}=\text{O} \\ \\ \text{R}' \end{array}$	/ Alcool secondaire	$\begin{array}{c} \text{R}-\text{CH}-\text{OH} \\ \\ \text{R}' \end{array}$	noté : $\text{R}-\text{CO}-\text{R}' / \text{R}-\text{CHOH}-\text{R}'$
Acide carboxylique $\begin{array}{c} \text{R}-\text{C}=\text{O} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	/ Aldéhyde	$\begin{array}{c} \text{R}-\text{C}=\text{O} \\ \\ \text{H} \end{array}$	noté : $\text{R}-\text{COOH} / \text{R}-\text{CHO}$

- Les demi-équations de ces couples sont :

- ↳ Aldéhyde / Alcool primaire : $R-CHO + 2 e^- + 2 H^+_{(aq)} = R-CH_2OH$

- ↳ Cétone / Alcool secondaire : $R-CO-R' + 2 e^- + 2 H^+_{(aq)} = R-CHOH-R'$

- ↳ Acide carboxylique / Aldéhyde : $R-COOH + 2 e^- + 2 H^+_{(aq)} = R-CHO + H_2O_{(l)}$

- ↳ Lorsque une réaction mettant en jeu un acide carboxylique se déroule en milieu basique, ce dernier est remplacé par sa base conjuguée : $R-COO^- / R-CHO$

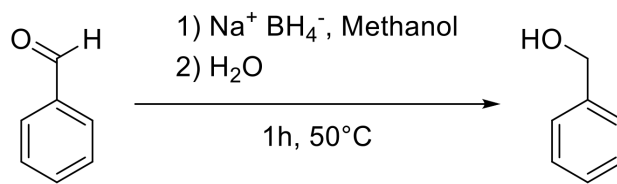
- Oxydants possibles

- ↳ L'oxydant classiquement utilisé est l'ion permanganate du couple MnO_4^- / Mn^{2+} présent dans le permanganate de potassium $KMnO_4$.

- Réducteurs possibles

- ↳ Deux réducteurs peuvent être utilisés : $NaBH_4$ et $LiAlH_4$. Le tétrahydruoborate de sodium $NaBH_4$ est un réducteur plus sélectif et plus doux que le tétrahydroaluminat de lithium $LiAlH_4$, extrêmement dangereux.

- ↳ Une mole de ces réducteurs peut réduire 4 moles de composé carbonylé.



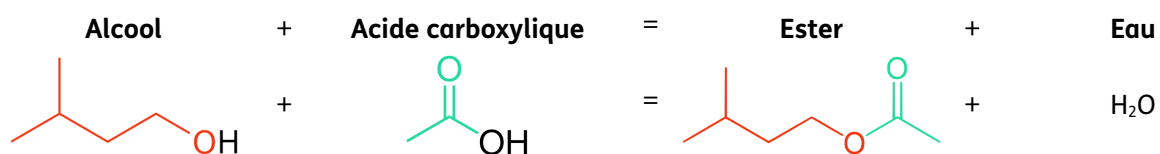
3.1. Esters

- Les acides carboxyliques et les alcools réagissent pour former des esters et de l'eau.

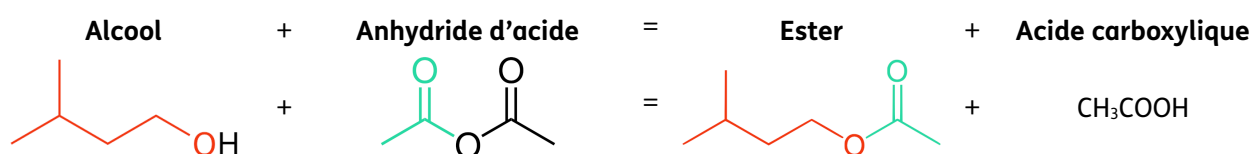
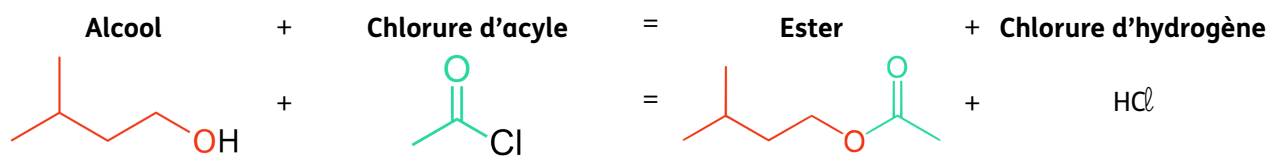
- ↳ L'estérification est très lente à température ambiante. Elle est accélérée par l'ajout d'un catalyseur (Acide sulfurique ou APTS)

- ↳ L'estérification est un équilibre chimique limité : à l'état final, les quatre espèces chimiques sont présentes dans le milieu réactionnel. ($K^0_{298K} = 4$ pour l'éthanoate d'éthyle) On cherche donc à le déplacer afin d'accroître le rendement (Appareil de Dean-Stark)

- ↳ L'estérification est une réaction athermique : elle ne libère pas / ne reçoit pas d'énergie thermique du milieu extérieur.

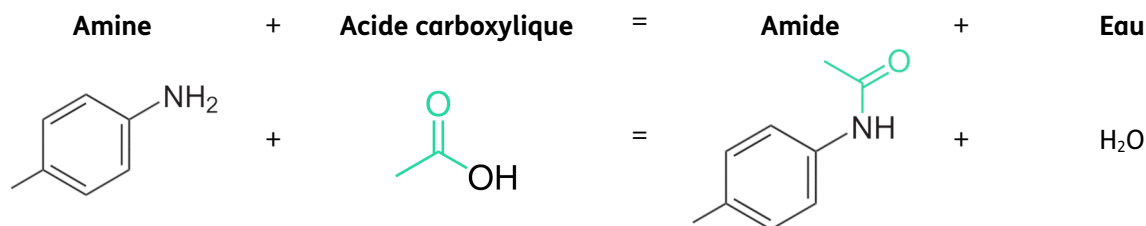


- Dans de nombreuses circonstances, il est préférable de réaliser la synthèse de l'ester à partir du chlorure d'acyle ou de l'anhydride d'acide correspondant. Les rendements sont en général très élevés (90%)

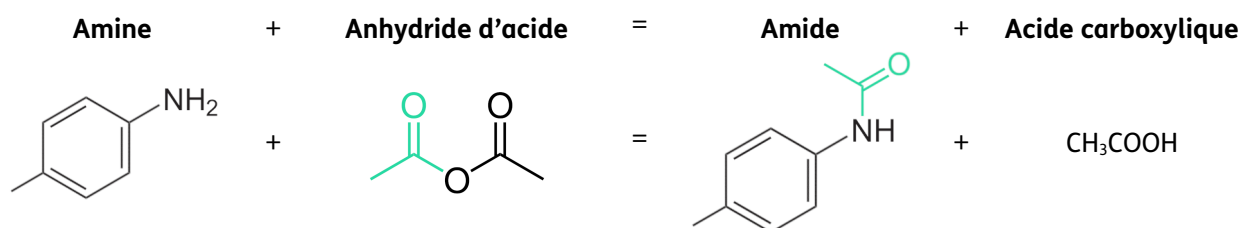
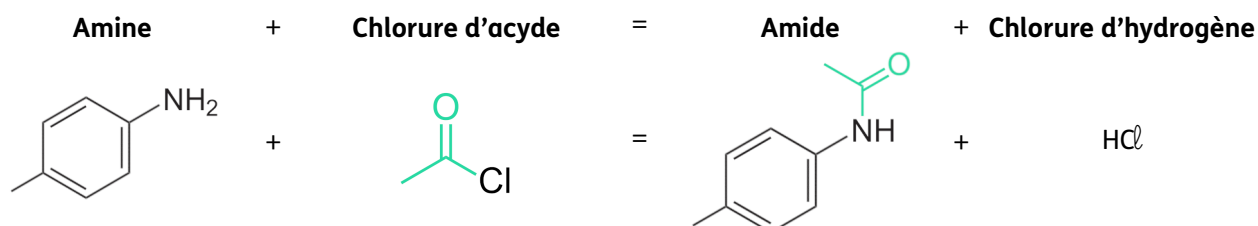


3.2. Amides

- L'équation de formation des amides ressemble formellement à celle des esters (Mais ni du point de vue des conditions expérimentales, thermodynamique ou mécanistique) en remplaçant l'alcool par une amine.

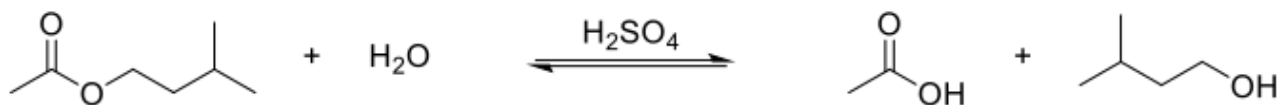


- Comme pour les esters, il est possible de réaliser la synthèse de l'amide à partir du chlorure d'acyle ou de l'anhydride d'acide correspondant.



3.3. Hydrolyse des esters et des amides

- L'hydrolyse d'un ester consiste à faire réagir un ester avec de l'eau pour conduire à la formation d'un acide carboxylique et d'un alcool. C'est la réaction inverse de l'estérification : elle est lente, limitée et athermique. Elle doit être catalysée pour avoir lieu dans des durées raisonnables.



- L'hydrolyse basique d'un ester est appelée saponification. Elle conduit à la formation d'un ion carboxylate et d'un alcool. Cette réaction est rapide et très déplacée dans le sens des produits.



- L'hydrolyse d'un amide est également possible, calquée sur celle des esters.

