

10 Synthèse organique

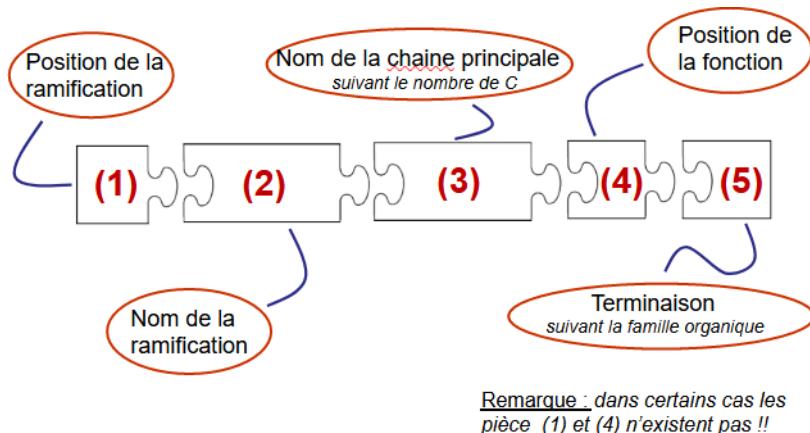
Cours

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.

I. 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.)
- Numérotter 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.

↳ R désigne n'importe quel groupe alkyle.

	Alcool	Aldéhyde	Cétone	Acide carboxylique
Exemples	$\text{R}-\text{O}-\text{H}$	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{H}$	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{R}^1$	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{OH}$
Propan-2-ol	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3 \end{array}$	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{H}$	$\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{CH}_3$	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{OH}$
Propanal			Propan-2-one	Acide propanoïque

Les chiffres sont toujours séparés des lettres par un tiret.

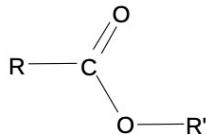
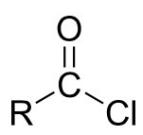
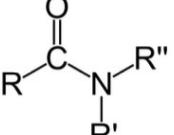
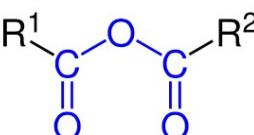
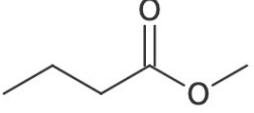
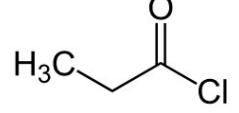
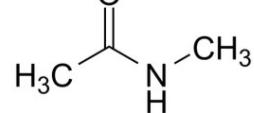
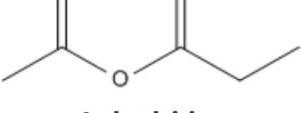
Les groupes alkyles sont énoncés dans l'ordre alphabétique.

Plusieurs groupes alkyles identiques sont nommés ensemble.

II. Dérivés d'acides Carboxyliques

Le remplacement du groupe hydroxyle $-\text{OH}$ par un autre groupe fonctionnel conduit aux dérivés d'acides carboxyliques. Il s'agit des esters ($-\text{O}-\text{R}'$) des chlorures d'acyle ($-\text{Cl}$) des amides ($-\text{NRR}'$) et des anhydrides d'acides ($-\text{O}-\text{CO}-\text{R}'$)

- La chaîne portant la double liaison $\text{C}=\text{O}$ permet la construction du nom.

	Ester  -oate de -yle	Chlorure d'acyle  Chlorure de -oye	Amide⁽¹⁾  -amide	Anhydride d'acide⁽²⁾  Anhydride -oïque -oïque
Exemples	 Butanoate de méthyle	 Chlorure de propanoyl	 N-méthyléthanamide	 Anhydride éthanoïque propanoïque

(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.

III. Classe D'un Alcool Et Réactions Redox

- 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
$\text{R}-\text{CH}_2-\text{OH}$	$\text{R}-\underset{\text{R}'}{\text{CH}}-\text{OH}$	$\text{R}-\underset{\text{R}'}{\text{C}}-\text{OH}$ R''
méthanol CH_3OH éthanol $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{OH}$	propan-2-ol $\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{OH}$	2-méthylpropan-2-ol $\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{OH}$

- 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 : R-CHO / R-CH ₂ 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 : R-CO-R' / R-CHOH-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 : R-COOH / R-CHO	

- Les demi-équations de ces couples sont :

↪ Aldéhyde / Alcool primaire : $\text{R}-\text{CHO} + 2 \text{e}^- + 2 \text{H}^+_{(\text{aq})} = \text{R}-\text{CH}_2\text{OH}$
 ↪ Cétone / Alcool secondaire : $\text{R}-\text{CO}-\text{R}' + 2 \text{e}^- + 2 \text{H}^+_{(\text{aq})} = \text{R}-\text{CHOH}-\text{R}'$
 ↪ Acide carboxylique / Aldéhyde : $\text{R}-\text{COOH} + 2 \text{e}^- + 2 \text{H}^+_{(\text{aq})} = \text{R}-\text{CHO} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$

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

♥ Oxydants et réducteurs possibles

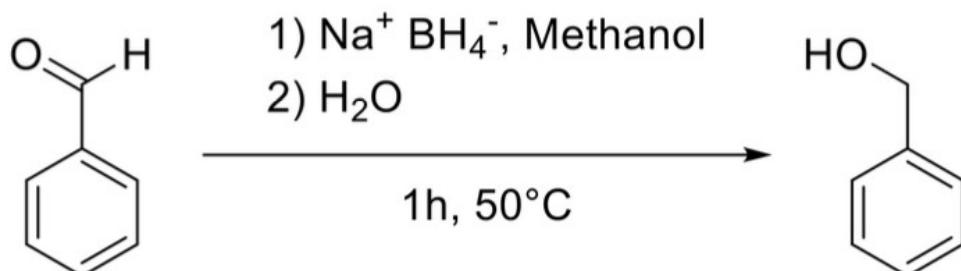
• Oxydants possibles

↪ L'oxydant classiquement utilisé est l'ion permanganate du couple $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ présent dans le permanganate de potassium KMnO_4^- .

• Réducteurs possibles

↪ Deux réducteurs peuvent être utilisés : NaBH_4 et LiAlH_4 . Le tétrahydruroborate de sodium NaBH_4 est un réducteur plus sélectif et plus doux que le tétrahydruroaluminate de lithium LiAlH_4 , extrêmement dangereux.

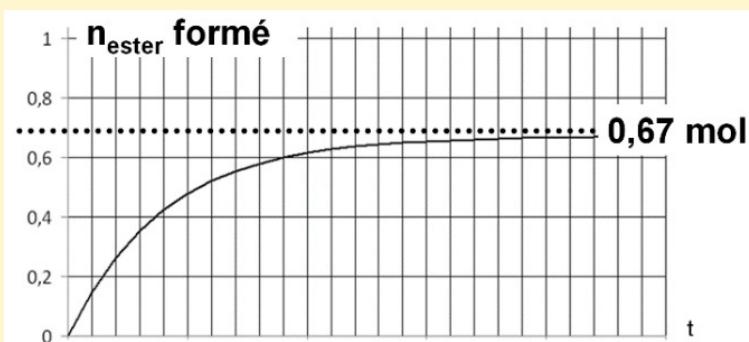
↪ Une mole de ces réducteurs peut réduire 4 moles de composé carbonylé.



IV. Estérification

Réaction d'estérification

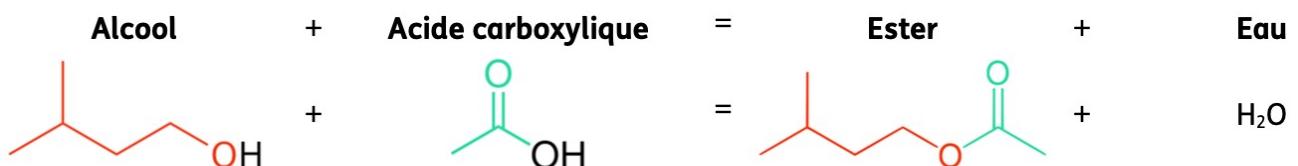
- Les acides carboxyliques et les alcools réagissent pour former des esters et de l'eau.
- L'estérification est très lente à température ambiante. Elle est accélérée par l'ajout d'un catalyseur (Acide sulfurique ou APTS)
- L'estérification est un équilibre chimique limité : à l'état final, les quatre espèces chimiques sont présentes dans le milieu réactionnel. ($K_{298\text{ K}}^0 = 4$ pour l'éthanoate d'éthyle)



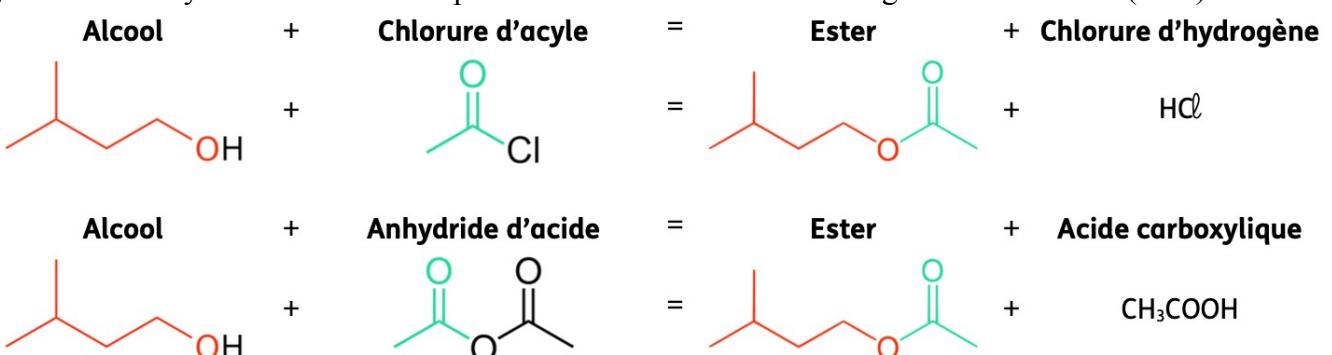
A partir d'**1 mole d'acide** et d'**1 mole d'alcool**, on devrait obtenir 1 mole d'ester et 1 mole d'eau. En réalité, on obtient seulement 0,67 mole d'ester

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.

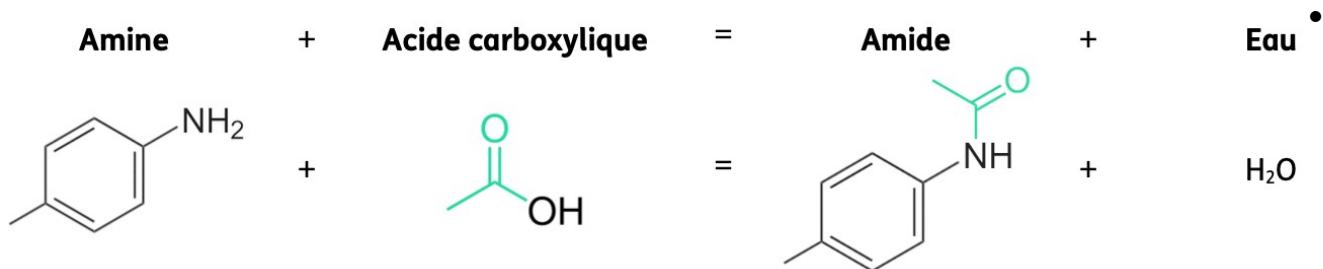


- Dans de nombreuses circonstances, il est préférable de réaliser la synthèse de l'ester à partir du chlorure d'acyle ou de l'anhydride d'acide correspondant. Les rendements sont en général très élevés (90%)

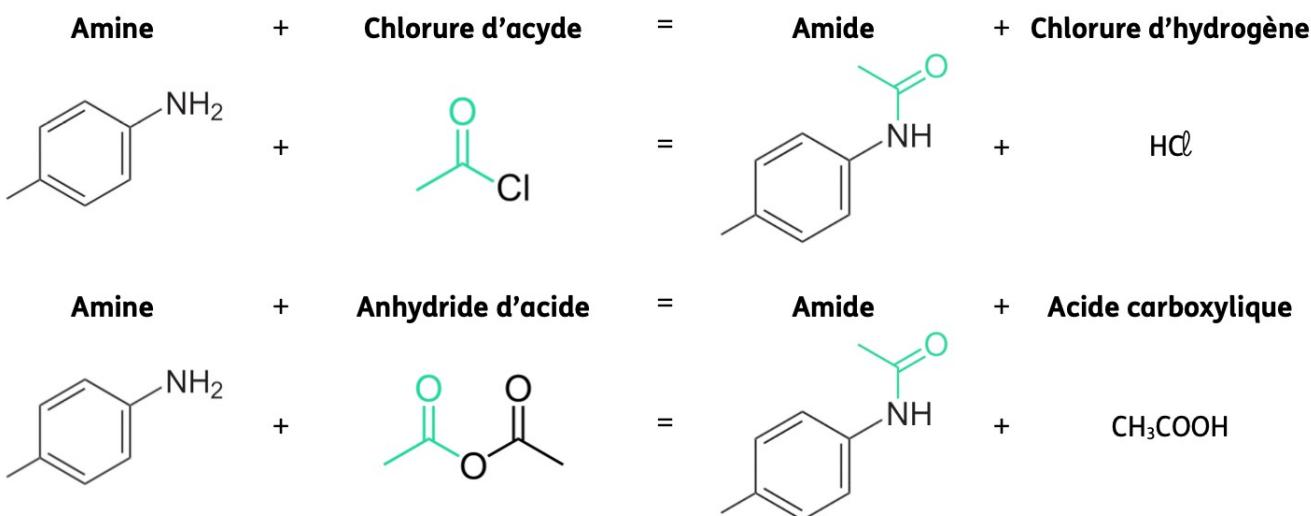


V. Amides

- 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.

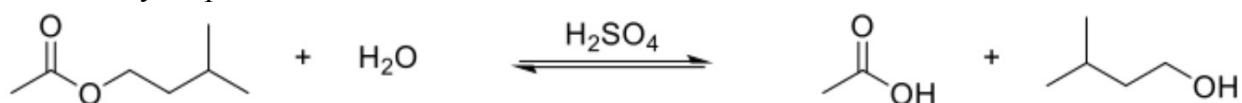


Comme pour les esters, il est possible de réaliser la synthèse de l'amide à partir du chlorure d'acyle ou de l'anhydride d'acide correspondant.



VI. Hydrolyse Des Esters Et Des Amides

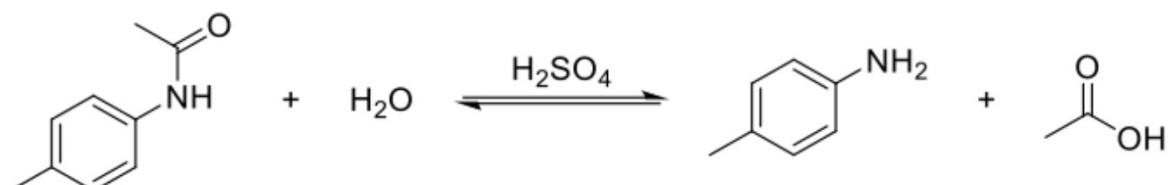
- L'hydrolyse d'un ester consiste à faire réagir un ester avec de l'eau pour conduire à la formation d'un acide carboxylique et d'un alcool. C'est la réaction inverse de l'estérfication : elle est lente, limitée et athermique. Elle doit être catalysée pour avoir lieu dans des durées raisonnables.



- 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.



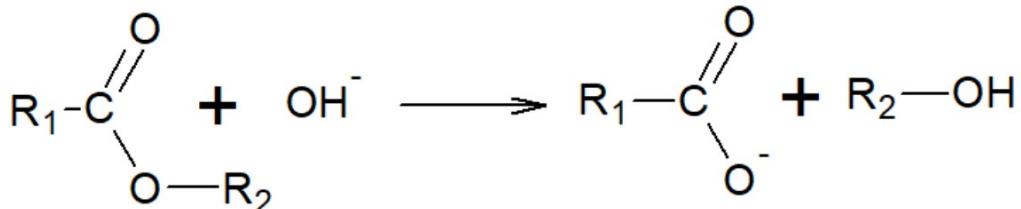
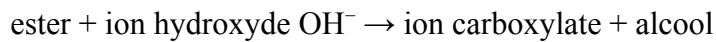
VII. Saponification

La saponification est l'une des plus vieilles réactions chimiques connues. Elle permet la fabrication des savons à partir d'esters naturels présents dans les corps gras d'origine animale ou végétale.

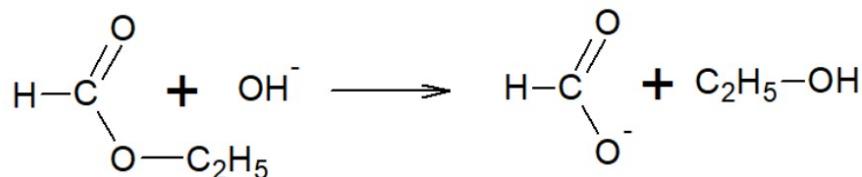
VII.1. La Réaction De Saponification

Réaction de saponification

La réaction de saponification résulte de l'action de l'ion hydroxyde OH^- sur un ester ; elle conduit à la formation d'un alcool et d'un ion carboxylate, base conjuguée d'un acide carboxylique

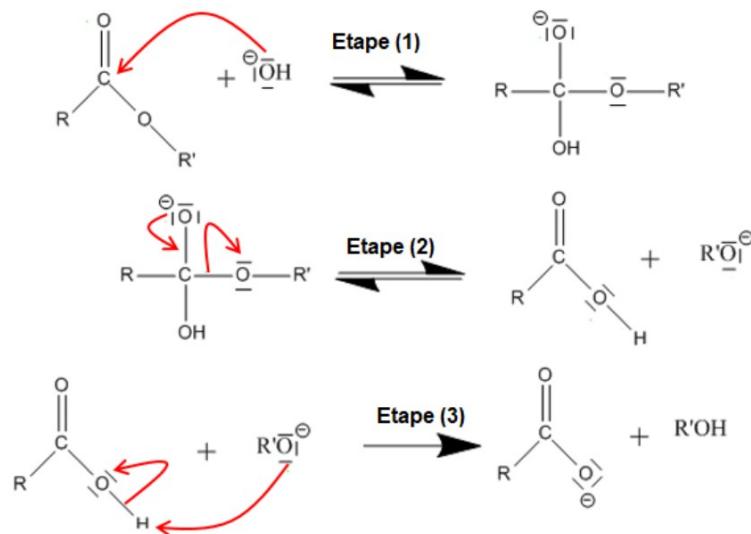


exemple : Réaction entre le méthanoate d'éthyle et l'ion hydroxyde : formation de l'ion méthanoate et de l'éthanol



La réaction de saponification est lente (le chauffage l'accélère) et totale (la réaction inverse ne se produit pas)

Mécanisme réactionnel



VII.2. Les Savons

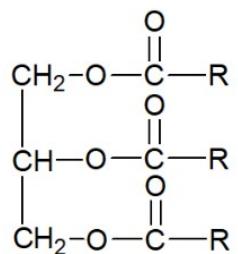
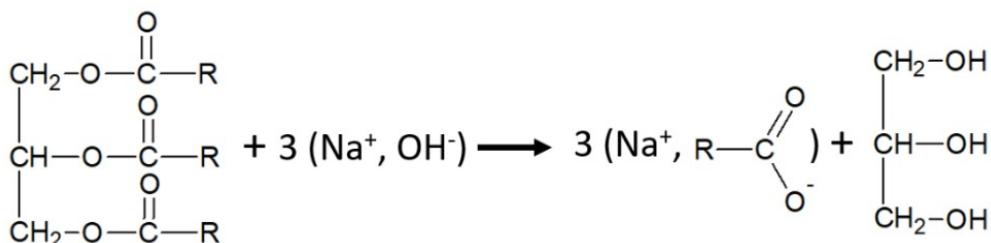
Savons

Les savons sont des mélanges d'ions carboxylates RCO_2^- (où R est une chaîne carbonée linéaire à plus de 10 atomes de carbone) et d'ions sodium Na^+ (ou d'ions potassium K^+).

exemple : l'oléate de sodium $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{CO}_2\text{Na}$

Les savons sont obtenus par saponification d'esters, les triglycérides, par une base forte, la soude (Na^+, OH^-) ou la potasse (K^+, OH^-)

Les triglycérides sont des triesters, molécule possédant 3 fonctions ester (formule ci-contre). Ils sont présents dans tous les corps gras (huile, graisses animales ou végétales)



exemple : Réaction de saponification entre l'oléine (présente dans l'huile d'olive) et la soude : obtention de l'oléate de sodium, constituant les savonnettes

