

Chapitre 9 Transformations en chimie organique

I La chimie organique

1) Définition (rappel, voir chapitre 2)

Chimie (étude des structures et des transformations à l'échelle $10^{-10} - 10^{-8}$ m) des molécules à base de carbone.

Dans une molécule organique, on trouve la plupart du temps :

- Une structure, une chaîne, un squelette hydrocarboné, c'est-à-dire un ensemble d'atomes de carbone liés entre eux (et liés par ailleurs à des atomes d'hydrogène).

Remarque : une simple chaîne hydrocarbonée est une structure considérée comme apolaire.

- Un groupe caractéristique : présence d'hétéroatomes (d'éléments autres que C ou H), présence de doubles ou triples liaisons. Un groupe caractéristique provoque très souvent l'apparition de polarités dans les liaisons. C'est donc très souvent au niveau du groupe caractéristique que des interactions plus fortes sont en jeu et peuvent provoquer des transformations chimiques. C'est pour cela que l'on associe volontiers le terme « fonction chimique » au terme « groupe caractéristique ».

2) Nomenclature en chimie organique.

Quel nom donner à une molécule ?

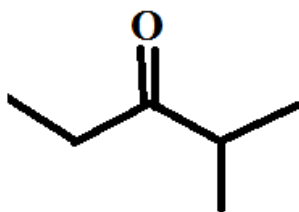
a) Critères :

- Nombre d'atomes de carbone.
- Nom associé à un groupe caractéristique ou à une fonction chimique.
- Position d'un groupe caractéristique.
- Présence, sur la chaîne principale, de ramifications, de **substituants** accrochés sur un C de la chaîne à la place d'un H (d'où le nom « substituants »).

b) Proposition de description de la nomenclature en chimie organique

(de nombreux exemples supplémentaires seront proposés pendant la séance en plus de ceux qui sont utilisés dans ce qui suit)

Partons d'une molécule donnée :



Son nom : **2-méthylpentan-3-one**

Le début du nom présente les substituants greffés sur la chaîne principale sans tenir compte de la principale fonction qui, elle, apparaît à la toute fin du nom.

Il faut reconnaître où, dans le nom, on commence à nommer la chaîne principale. C'est désigné par le nombre d'atomes de C dans cette chaîne, ici 5, ce qui est désigné par le préfixe **pent**.

1 C : « méth » 2 C : « éth » 3 C : « prop » 4 C : « but » 5 C : « pent » 6 C « hex » etc.

A partir de 5 atomes de C on retrouve des racines latines classiques

Il est écrit « pentan... » : la désignation « an » indique qu'il n'y a que des simples liaisons C-C dans la chaîne principale.

« one » La terminaison désigne la fonction principale (celle qui implique le plus de liaisons avec le carbone impliqué).

Ici nous avons un groupe carbonyle C=O placé ailleurs qu'en bout de chaîne :

fonction cétone, terminaison « one ».

On désigne la position du groupe caractéristique par le numéro du C qui le porte en prenant soin de donner à ce C le numéro le plus petit possible (ici c'est au milieu ! C n° 3)

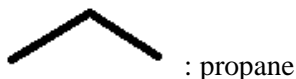
Il y a un substituant hydrocarboné, nommé de la façon suivante : début du nom indiquant le nombre de carbone, terminaison « yl », donc, ici, « méthyl ».

Si on a plusieurs possibilités (si le numéro du carbone portant le groupe caractéristique n'a pas imposé de sens de numérotation de la chaîne principale), on numérote de manière à ce que les substituants soient sur des carbones dont les numéros sont les plus petits possible.

D'où le nom proposé 2-méthylpentan-3-one

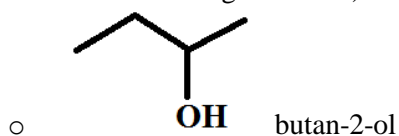
Autres exemples de groupes

- Hydrocarbures sans hétéroatome (atomes autres que C ou H) un « e » pour terminer le nom, donc à la suite de « an » s'il n'y a que des simples liaisons.



- Groupe hydroxyle fixé sur la chaîne : **fonction alcool, terminaison « ol »**

- o CH₃-CH₂-OH : éthanol (2 C, simple liaison C-C, groupe OH obligatoirement à une extrémité désignée C n°1)



(notez bien, dans le nom, la position des tirets insérant le n° du C fonctionnel)

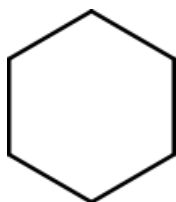
- Groupe azoté simplement greffé sur la chaîne : **groupe amino, fonction amine** (féminin) :



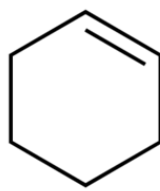
Propan-1-amine ou 1-aminopropane

- Groupe carbonyle C=O seul en bout de chaîne : **fonction aldéhyde terminaison « al »**

- Double liaison C=C désignation « **èn** » au lieu de « **an** » (triple liaison CC : « yn »)



Cyclohexane



Cyclohexène

La numérotation de la double liaison C=C, impliquant forcément deux atomes ne désigne que celui de rang le plus faible :

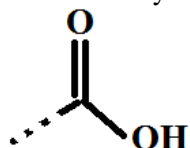


But-1-ène



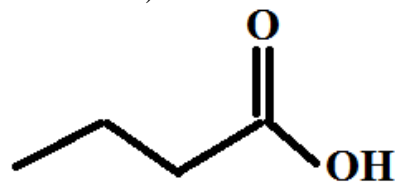
But-2-ène

- Acides carboxylique : groupe carboxyle en bout de chaîne,

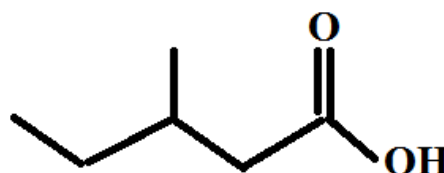


Ce groupe implique 3 liaisons, se trouve obligatoirement en bout de chaîne et impose le n°1 au C concerné (si pas de compétition avec un autre groupe caractéristique à trois liaisons impliquées).

Nom en deux partie : « **acide** » + adjectif indiquant la nature de la chaîne (inclus d'éventuels substituants) avec terminaison « **oïque** »



Acide butanoïque



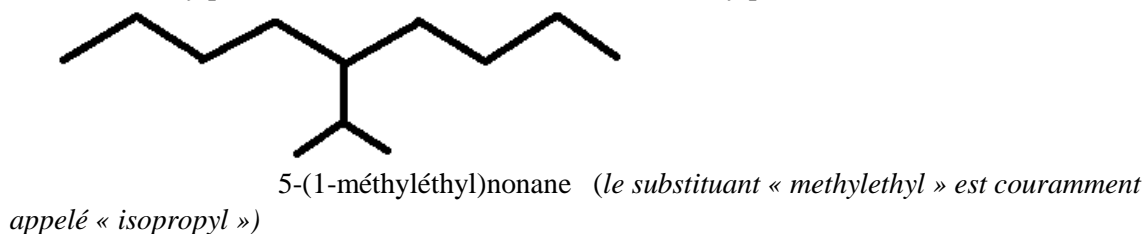
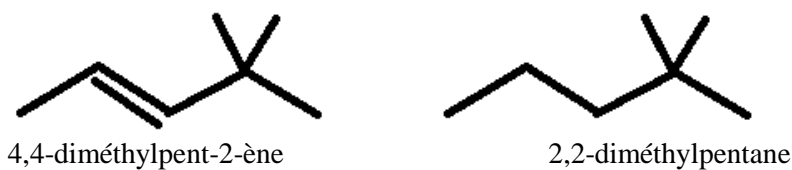
acide 3-méthylpentanoïque

Les substituants (les bouts de chaîne, les groupes qui se greffent sur la chaîne principale, déjà entièrement nommée) :

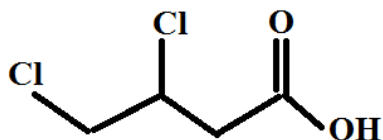
- Substituant hydrocarbonés : nommés selon leur nombre de C et avec une terminaison « **yl** ». Cela peut devenir subtil s'ils sont eux-mêmes ramifiés (en gros le carbone du substituant qui est accroché à la chaîne principale porte obligatoirement le numéro 1 (de la chaîne de substituant))

Voir l'exemple de lancement (2-méthylpentan-3-one)

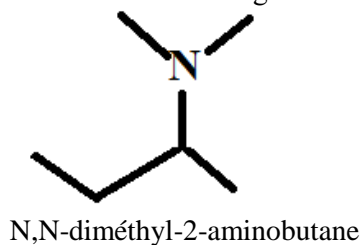
Attention la position d'un groupe fonctionnel est prioritaire pour la numérotation la plus faible possible :



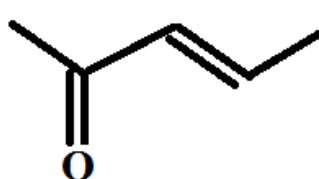
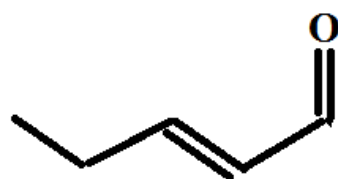
- Substituants à hétéroatomes (groupes caractéristiques présents, mais dépassés en priorité par un autre groupe caractéristique).
 - o -OH : « hydroxy »
 - o -NH₂ : « amino »
 - o -F, -Cl, -Br, -I : « fluoro », « chloro », « bromo », « iodo ».



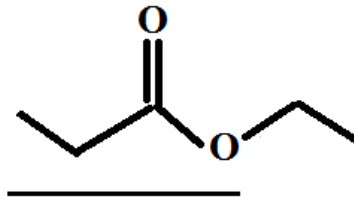
Si un substituant est greffé sur un azote, c'est indiqué par le terme « N » :



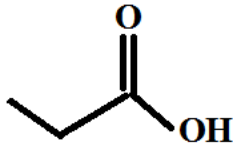
- Double fonction, sans substituant, il faut combiner dans le nom de la chaîne principale...



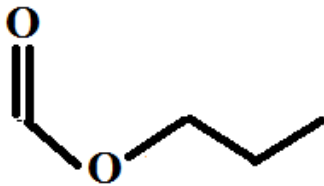
- La nomenclature des esters
Prenons le **propanoate d'éthyle** :



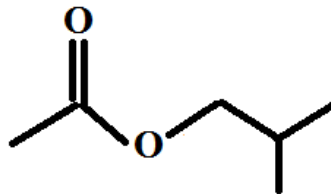
Dans la partie gauche soulignée, on reconnaît un fragment qui dérive de l'acide propanoïque



dans lequel on a juste remplacé le H du groupe carboxyle par une chaîne à deux C, un substituant éthyl que l'on prolonge d'un « e » parce que cela termine le nom.

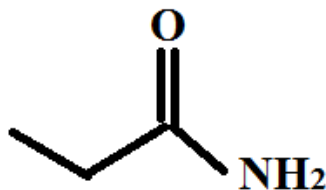


Méthanoate de propyle

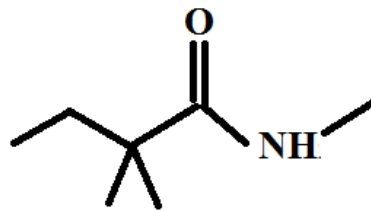


éthanoate de 2-méthylpropyle

- Les amides (masculin). Très simple description de la chaîne et terminaison « amide » :

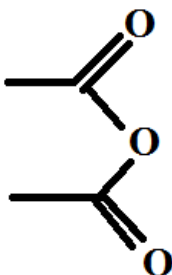


Propanamide



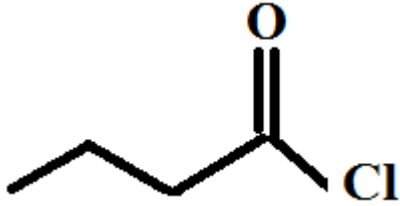
2,2-diméthyl-N-méthylbutanamide

- Les anhydrides d'acide (parce qu'on en forme un en réunissant deux molécules d'acide carboxylique avec élimination d'H₂O) : même style que pour les acides carboxyliques avec le terme « anhydride » à la place du terme « acide » :

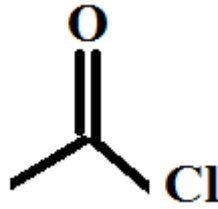


Anhydride éthanoïque

- Les chlorures d'acyle (juste un exemple) :



Chlorure de butanoyle

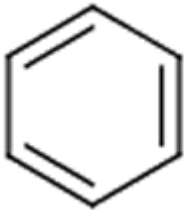


chlorure d'éthanoyle (ou d'acétyle)

Remarque : « acétique » est synonyme de « éthanoïque »

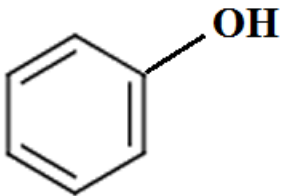
Beaucoup de fonctions existent encore (nitrile, imine, oxime, thiol, ...)

Beaucoup de molécules ont des noms bien à part. La plus célèbre :

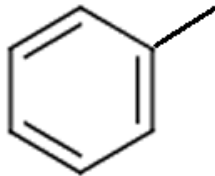


Le benzène

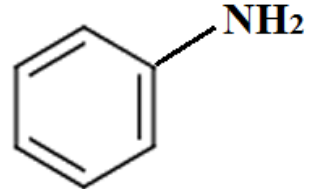
Ses dérivés les plus courants :



Hydroxybenzène ou phénol



méthylbenzène ou toluène



aminobenzène ou aniline

II Transformations en chimie organique

1) Introduction

On peut classer en catégories très parlantes : substitution, élimination, addition, transposition (avec des variantes, par exemples « addition-élimination », « cycloaddition »), etc. (*exemples pour chacune des catégories*)

... Ou beaucoup moins parlantes : oxydation, réduction,

Exemple d'oxydation : benzaldéhyde → acide benzoïque
Etc.

2) Parenthèse nécessaire : l'oxydoréduction

a. Définitions

Origine (*étymologique dans un premier temps*) :

Oxydation : gain d'oxygène ($C \rightarrow CO_2$), enrichissement des liaisons du C avec O (éthanol → éthanal → acide éthanoïque)

Réduction : perte d'oxygène ($MnO_4^- \rightarrow Mn^{2+}$), appauvrissement des liaisons du C avec O, avec pour conséquence : enrichissement des liaisons avec H (propanone → propane).

Suite à la mise en évidence d'oxydations et de réductions ne mettant pas en jeu d'oxygène, il a fallu élargir les définitions :

- Oxydation = perte d'électrons
- Réduction = gain d'électrons

Compléments (à savoir, à comprendre)

- Oxydant (qui est réduit s'il se transforme) : espèce chimique « accepteuse » d'électrons
- Réducteur : espèce chimique « donneuse » d'électron.
- Couple ox/réd : deux espèces chimiques associées telles que le passage de l'une à l'autre implique obligatoirement un transfert d'électron(s).
(exemples)

Attention : une espèce, par exemple réductrice, ne subit effectivement d'oxydation que si elle est confrontée à une autre espèce (oxydante) susceptible d'être réduite, il se réalise alors une réaction d'oxydo-réduction.

b. Réaction d'oxydoréduction, demi-équations d'oxydoréduction

Une réaction d'oxydo-réduction peut donc être présentée comme un échange d'électrons.

Elle met en jeu deux couples oxydant réducteurs : Ox1/Réd1 et Ox2/Réd2.

La réaction est toujours de la forme $Ox1 + Réd2 \rightarrow Ox2 + Réd1$ (ou l'inverse)

On peut la décomposer en deux demi-équations « rédox » qui sont des outils de travaux très utiles :

- D'une part, la réduction de Ox1 en Réd1 qui correspond à un gain d'électrons.
- D'autre part, l'oxydation de Réd2 en Ox2 qui correspond à une perte d'électrons.

Si l'on envisage la réaction d'oxydoréduction entre les deux couples, c'est-à-dire la réunion des deux demi-équations, il faut impérativement que le nombre d'électrons échangés de part et d'autre soit le même et qu'ainsi les deux demi-équations s'équilibrent.

Il est autorisé d'équilibrer les demi-équations rédox à l'aide d'espèces chimiques courantes et dont la présence est avérée dans le milieu réactionnel, quelle que soit la réaction. Si la réaction a lieu en solution aqueuse, nous avons le droit d'équilibrer avec $H^+_{(aq)}$ (ou $H_3O^+_{(aq)}$) et $H_2O_{(aq)}$ (on peut aussi utiliser $HO^-_{(aq)}$), qui sont des espèces chimiques présentes dans toutes les solutions aqueuses.

Recette pour obtenir sans se tromper ni perdre de temps une équation de réaction d'oxydation correctement équilibrée :

Nous commençons par écrire chaque demi-équation :

- *l'élément dont le caractère (oxydant, réducteur) est modifié est au préalable équilibré (par exemple pour passer de Cl^- à Cl_2 , nous plaçons un nombre 2 devant Cl^-).*
- *L'élément oxygène est équilibré avec des molécules d' H_2O ;*
- *L'élément hydrogène est équilibré avec des ions H^+ ;*
- *Les charges électriques sont équilibrées avec des électrons.*

Nous réunissons, nous combinons les deux demi-équations en modifiant éventuellement les nombres stœchiométriques de manière à ce qu'il n'apparaisse aucun électron dans l'équation. En effet l'existence d'électrons libres présents en solution aqueuse n'est pas validée, ils ne doivent pas apparaître dans l'écriture d'une authentique équation de réaction, censée présenter les espèces effectivement présentes avant (les réactifs, à gauche de la flèche) et après (les produits, à droite) la transformation. Il faut donc, tout en respectant les proportions de la réaction, faire en sorte qu'il y ait autant d'électrons perdus d'un côté que gagnés de l'autre.

Nombreux exemples...

3) Oxydoréduction en chimie organique (TP)

TP synthèse de l'acide benzoïque

TP réductions du nitrobenzène