LC10 – Relation Structure Réactivité en Chimie Organique

21 janvier 2016

le chinôme du bigon (alias Fred et Jamy) :
Justin P & Alex T

"Des scientifiques font des expériences sur les mouches drosophiles parce que la structure de leur cerveau est extrêmement proche de la nôtre."
OSS 117 : Le Caire nid d'espions

Niveau : Lycée

Commentaires du jury

Aucun.

Bibliographie

✍ **JFLM 2** ⟶ Tout sauf...
✍ *100 manips...*, **Mesplède** ⟶ p41 : le miroir d'argent

Prérequis

- ➢ Mécanismes réactionnels
- ➢ Réactions acides/bases
- ➢ Réactions d'oxydoréduction + nombre d'oxydation

Expériences

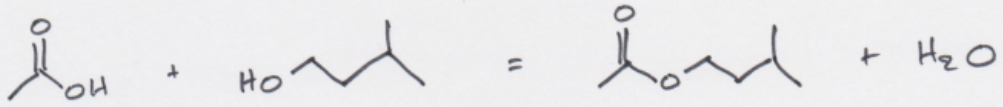
- Titrage des acides maléique et fumarique
- Test de Lucas
- Test à la 2,4-DNPH
- Test de Tollens (miroir d'argent)
- Estérification à l'arrache

Table des matières

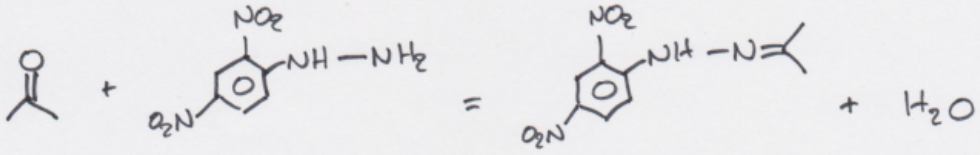
1 Réactivité par la fonction : exemple de CO **3**
1.1 Alcools : C−O . . . 3
1.2 Acides carboxyliques : C−O et C=O . . . 3
1.3 Application : estérification . . . 3
1.4 Composés carbonylés : C=O (#transition) . . . 3

2 Influence de la structure globale **4**
2.1 Effets inductifs, application au test de Lucas . . . 4
2.2 Aromaticité . . . 4
2.3 Stéréoisomérie et liaisons intra . . . 4

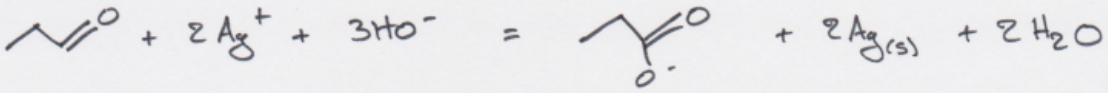
Estérification



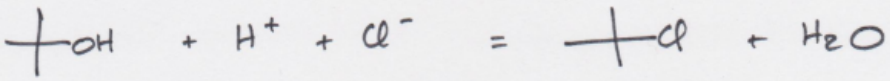
2,4 – DNPH



Tollens

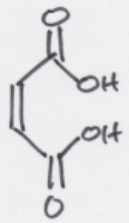


Lucas

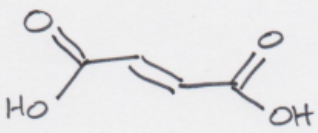


Tirage

acide maléique



acide fumarique



Introduction

On distingue les molécules par les "groupes" ou "fonctions" qu'elles possèdent : alcools, cétones, acides...

Ces groupes, qui ne sont que des agencements particuliers d'atomes, dictent la réactivité de la molécule. Comment ? Exemple de la liaison CO, simple et/ou double.

Quels autres effets sont responsables de la réactivité de la molécule ?

Comment exploiter ces propriétés pour créer des "tests" de présence de fonctions ?

1 Réactivité par la fonction : exemple de CO

1.1 Alcools : C−O

Fonction alcool : R−O−H. Formules de Lewis de O et H.

Acide de Brönsted (donneur H^+) : $R-O-H \longrightarrow R-O^- + H^+$ (pKa vers 16 19)

Base de Lewis (DNL) : $R-O-H + H^+ \longrightarrow R-OH_2{}^+$ (pKa vers -2 -4)

L'oxygène est plus électronégatif (3.44) que l'hydrogène (2.2) et le carbone (2.55), donc il attire vers lui les électrons des laisons covalentes. Donc même si la fonction est neutre, il apparaît à cette échelle des charges partielles, représentées par un δ^+ ou un δ^-. C'est l'effet inductif : charges partielles induites par l'électronégativité ou la charge des atomes voisins.

Une charge partielle positive sera attirée par des charges (totales ou partielles) négatives : l'atome est dit électrophile ("qui aime les électrons"). À l'inverse, un atome possédant une charge partielle négative sera dit nucléophile ("qui aime les noyaux").

Le carbone portant le OH est saturé, donc impossible de rajouter un groupe : on peut seulement faire des substitutions ou des éliminations.

1.2 Acides carboxyliques : C−O et C=O

Acide carbo : R−CO−OH

pKa acide plus faible (=> alcool plus fort) que les alcools car la double liaison CO permet une stabilisation par mésomérie de la base.

Carbone électrophile dans liaison insaturée : addition nucléophile.

1.3 Application : estérification

Estérification en tube à essais

✍ JFLM2 p79 ⏲ 5 min

Acide sulfurique concentré, acide éthanoïque et enfin alcool isoamylique dans un tube à essais : on chauffe au Bunsen, ça devient brun/noir. Ne pas hésiter à ajouter de l'eau salée saturée pour forcer la séparation eau/ester. Hésiter à renifler un grand coup (l'odeur est assez forte, et s'il reste du vinaigre c'est moyen bof).

Mécanisme sur transparent. L'oxygène nucléophile de l'alcool attaque le carbone électrophile de l'acide : addition. Puis élimination d'une molécule d'eau. Le tout sous catalyse acide.

1.4 Composés carbonylés : C=O (#transition)

Aldéhyde : R−CO−H

Cétone : R^1-CO-R^2

Dans les deux cas, liaison CO avec carbone électrophile, donc réaction avec la 2,4-DNPH. Pas de réaction avec l'alcool (primaire), donc caractéristique de la liaison double C=O.

Test à la 2,4-DNPH

✍ JFLM2 p53 ⏲ 5 min

Mélange de 2,4-DNPH et de propanone (acétone) ou propanal. Précipité dans les deux cas. On vérifie l'absence de précipité avec l'un des alcools (primaire de préférence) qu'on va utiliser (pas de valeur démonstrative, on n'a pas la même longueur de chaîne).

Mais différence selon l'environnement immédiat. Nombre d'oxydation du carbone : +1 pour l'aldéhyde, +2 pour la cétone. On peut utiliser cette différence pour distinguer les aldéhydes des cétones : test à la liqueur de Fehling ou test de Tollens.

Test de Tollens

✍ Mesplède p41 ⏲ 5 min

Ag^+ en solution basique, auquel on ajoute la propanone ou le propanal, puis bain marie. Formation de $Ag_{(s)}$ lors de l'oxydation de l'aldéhyde sur les parois : formation du miroir d'argent (ne pas trop bouger le tube pour qu'il soit joli).

2 Influence de la structure globale

2.1 Effets inductifs, application au test de Lucas

On a entrevu l'effet de l'environnement du groupe sur le test de Tollens. Grosse importance dans les mécanismes réactionnels, où on verra qu'un réactif ou intermédiaire sera plus stable qu'un autre.

Test de Lucas

✍ JFLM2 p56 ⏲ 5 min

On a mis le réactif de Lucas dans des tubes à essais dans la glace. On ajoute trois alcools de même masse molaire mais de classes différentes. Le tertiaire réagit tout de suite à froid (précipité). Les autres vont au bain-marie : le secondaire réagit, le primaire non.

Mécanisme sur transparent. Formation d'un carbocation, pas/peu/bien stabilisé par effet inductif : explique la non/faible/grande réactivité des alcools. Deux atomes de carbone ont la même électronégativité, mais la charge + du carbocation attirera les électrons des liaisons covalentes.

2.2 Aromaticité

pKa du cyclohexanol = 16
pKa du phénol = 10, alors que ça a la même tête.
Effet mésomère : les électrons des doubles-liaisons se déplacent dans un cycle dit aromatique, on dit qu'ils sont délocalisés. Plus il y a de formes mésomères importantes, plus la molécule est stable.
La base qu'est l'ion phénolate est stabilisée par mésomérie, donc il est plus facile pour le phénol que pour le cyclohexanol de perdre son H^+.

2.3 Stéréoisomérie et liaisons intra

Titrage des acides fumarique et maléique

✍ JFLM2 p3 ⏲ 5 min

On a préparé les solutions acides et on les a titrées avec de la soude. Deux sauts de pH pour l'acide maléique, un seul pour l'acide fumarique.

Acides maléique et fumarique : même formule brute, mais isomères de configuration (alcène Z ou E). Acide fumarique : fonctions acide indépendantes, pKa identique (aux effets inductifs près). Acide maléique : liaison hydrogène qui stabilise l'ion $MalH^-$: deux pKa différents.

Conclusion

On a vu sur l'exemple de la liaison CO quelques facteurs qui déterminent la réactivité d'une molécule : ses groupes caractéristiques, et sa structure à plus grande échelle. Vu séparément sur des exemples, mais tous ces aspects se mélangent lors d'une expérience ou de l'écriture d'un mécanisme réactionnel.
Utilisation de cette réactivité caractéristique pour créer des tests de présence/absence de fonctions.

D'autres propriétés sont expliquées par la structure des molécules via les liaisons intermoléculaires (physiques : température d'ébullition, solubilité...). Sans oublier les spectres IR et RMN qu donnent la structure.

Connaissance de la réactivité utile pour trouver les réactifs les plus efficaces : amélioration d'une synthèse organique.

Questions/remarques/parties de morpion