

Chapitre 6

Synthèse organique

La réactivité de molécules organiques dépend des différentes fonctions chimiques présentes sur celles-ci. L'existence de ces sites plus ou moins riches en électrons vont permettre de réaliser plusieurs types de réactions telles que des oxydations et des réductions, mais également des éliminations, des additions, ou encore des substitutions.

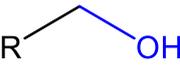
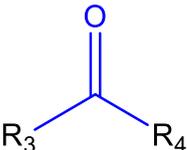
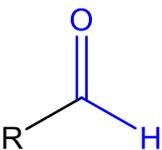
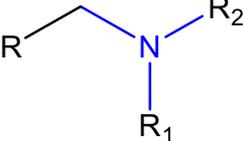
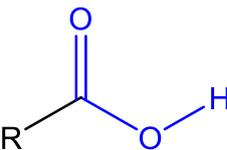
1. Structure des molécules organiques

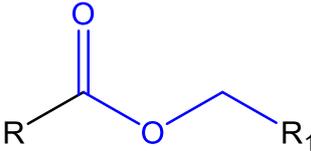
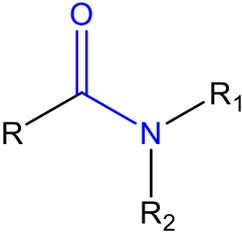
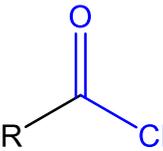
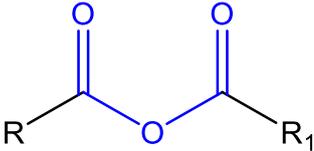
1.1. Fonctions chimiques

Une molécule organique est une molécule constituée en **majeure partie de carbone**. La configuration électronique particulière du carbone lui permet de créer des liaisons chimiques avec un grand nombre d'atomes comme l'hydrogène, mais également des hétéroatomes tels que l'oxygène, l'azote ou encore le chlore.

Les hydrocarbures sont des molécules constituées uniquement de carbone et d'hydrogène. Parmi-elles on peut distinguer **les alcanes**, constitués d'une chaîne de carbone, liés entre eux uniquement par des liaisons carbone/carbone simples et **les alcènes**, constitués d'une chaîne de carbone, liés entre eux par au moins une liaison carbone/carbone double.

Lorsqu'une molécule possède un ou plusieurs hétéroatomes on voit l'apparition de structures récurrentes, **les fonctions chimiques**. Elles ont été classées et nommées afin de pouvoir les reconnaître.

Fonctions	Alcool	Cétone	Aldéhyde	Amine	Acide carboxylique
Formule					

Fonctions	Ester	Amide	Chlorure d'acyle	Anhydride d'acide
Formule				

R, R₁ et R₂ représentent un groupe d'atomes ou un hydrogène lié à la fonction chimique dessinée en bleu. R₃ et R₄ sont des groupes d'atomes différents de l'hydrogène.

La présence d'une ou plusieurs fonctions chimiques sur une molécule va permettre de prédire ses propriétés physico-chimiques et sa réactivité.

1.2. Nomenclature des molécules organiques simples

Etant donnée le grand nombre de molécules organiques existantes, il est nécessaire d'être capable de les nommer de manière universelle, afin d'être compris de tous. Pour nommer une molécule organique simple, il suffit de suivre la démarche suivante :

- 1) Identifier la famille de la molécule et la fonction chimique présente (s'il y'en a une).
- 2) Repérer la chaîne de carbone la plus longue dans la molécule.
- 3) Repérer les ramifications, ce sont des groupes alkyles qui se nomment en fonction du nombre de carbone qu'ils contiennent avec le suffixe -yl.
- 4) Numéroter les carbones de la chaîne la plus longue en partant de l'extrémité, de telle sorte que les atomes de carbone portant la fonction et les ramifications aient les numéros les plus petits possible.
- 5) Nommer la molécule en commençant par le nom des groupes alkyles en indiquant le numéro du carbone sur lesquels ils se trouvent. Suivi par le nom de la chaîne la plus longue et enfin terminer par le suffixe de la famille et de la fonction chimique en indiquant le numéro du carbone sur lequel elle se trouve.

Nombre de carbone	Préfixe
1	Meth-
2	Eth-
3	Prop-
4	But-
5	Pent-
6	Hex-
7	Hept-
8	Oct-
9	Non-
10	Deca-

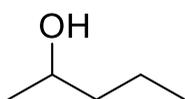
Famille	Formule	Suffixe
Alcane	Que des -C-C-	-ane
Alcène	Au moins une -C=C-	-ène

Fonctions chimiques	Suffixe
Acide carboxylique	Acide -oïque
Ester	-Oate de -yle
Chlorure d'acyle	Chlorure de -oyle
Amide	-amide
Aldéhyde	-al
Cétone	-one
Alcool	-ol
Amine	-amine

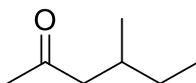
Attention, il existe quelques règles supplémentaires lors de l'écriture :

- Les chiffres sont toujours séparés des lettres par un tiret.
- Les groupes alkyles doivent être énoncés dans l'ordre alphabétique dans le nom de la molécule (ex : 2-éthyl-2méthylpentan-1-ol).
- S'il y a plusieurs groupes alkyles de même nature on les nomme ensemble (ex : 2,3-diméthylhexane).

Exemples :



On a un **alcane** avec une fonction **alcool**. La chaîne la plus longue possède **5 carbones** et n'a pas de ramification. On la numérote de gauche à droite afin que le carbone possédant la fonction alcool ait le numéro le plus faible. Cette molécule se nomme donc **pentan-2-ol**.

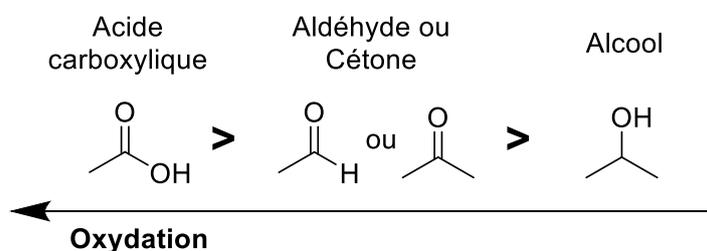


On a un **alcane** avec une fonction **cétone**. La chaîne la plus longue possède **6 carbones** et à une **ramification méthyle**. On la numérote de gauche à droite afin que le carbone possédant la fonction ait le numéro le plus faible, la ramification est donc sur le carbone 4. Cette molécule se nomme donc **4-méthylhexan-2-one**.

2. Réactions d'oxydoréduction

2.1. Principe

Une réaction d'oxydation ou de réduction consiste en un **échange d'électrons** entre une fonction chimique et un réactif. Les différentes fonctions chimiques possédant des atomes d'oxygènes sont reliées entre-elles par des réactions d'oxydo-réduction.

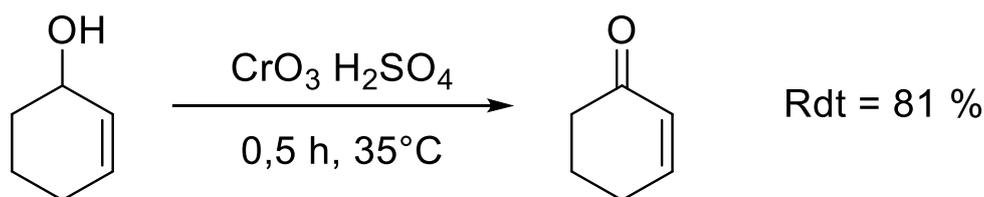


2.2. Oxydation des alcools

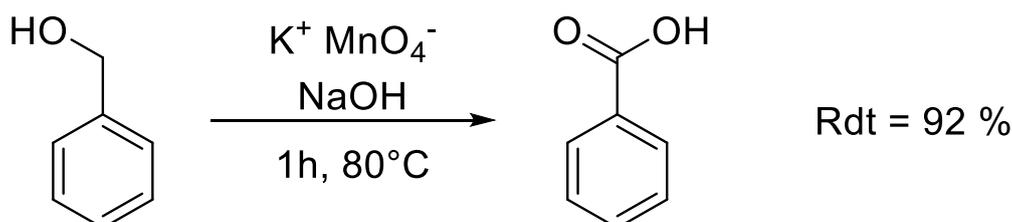
La réaction d'oxydation d'un alcool consiste en un échange d'électrons entre la fonction alcool et un réactif oxydant qui lui, va subir une réaction de réduction. Un alcool peut être oxydé en différentes fonctions chimiques selon sa classe :

- **Alcools primaires** (carbone portant la fonction alcool lié à 1 seul groupe différent de l'hydrogène) : ils peuvent être oxydés en aldéhyde ou acide carboxylique selon la nature de l'oxydant et les conditions.
- **Alcools secondaires** (carbone portant la fonction alcool lié à 2 groupes différents de l'hydrogène) : ils peuvent être oxydés en cétone.
- **Alcool tertiaire** (carbone portant la fonction alcool lié à 3 groupes différents de l'hydrogène) : ils ne peuvent pas être oxydés.

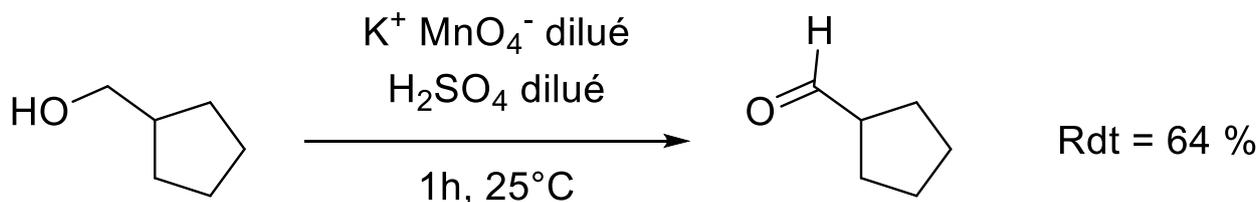
Il existe un grand nombre d'oxydants pouvant jouer le rôle de réactifs pour l'oxydation des alcools, notamment des oxydes métalliques comme les dérivés du chrome (Cr) ou du manganèse (Mn)



Au cours de cette réaction, il y a oxydation de la fonction **alcool secondaire** en fonction **cétone** et l'oxyde de chrome VI CrO_3 est réduit en Cr^{3+} . Malheureusement les dérivés du chrome sont toxiques et on préfère les remplacer par le manganèse.



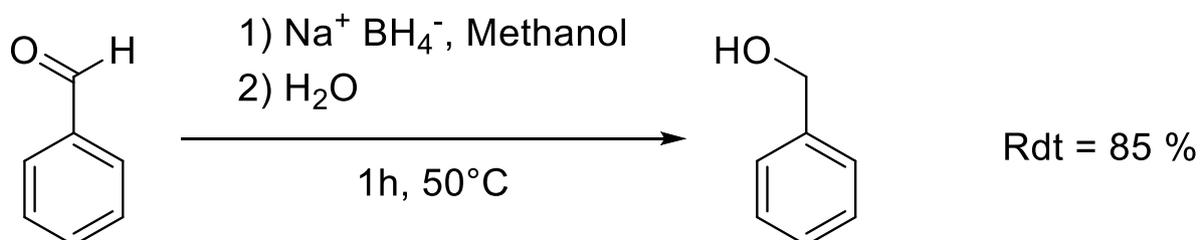
Au cours de cette réaction en **milieu basique**, il y a oxydation d'un **alcool primaire** en **acide carboxylique**. En fonction des conditions et notamment de la concentration en réactif oxydant on peut arrêter l'oxydation à l'aldéhyde.



Au cours de cette réaction, dans des conditions douces en **milieu acide**, il y a oxydation d'un **alcool primaire** en **aldéhyde**.

2.3. Réduction des cétones ou aldéhydes

Une cétone ou un aldéhyde peuvent être réduits en alcool en utilisant un réactif réducteur qui lui, va subir une réaction d'oxydation.



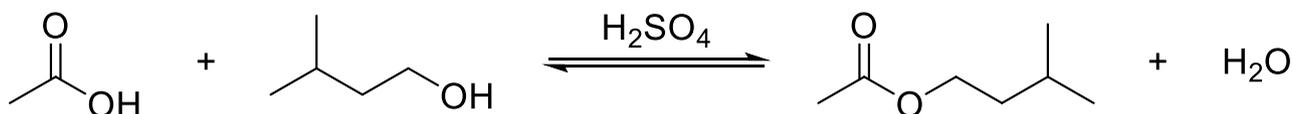
Au cours de cette réaction, la fonction **aldéhyde** est réduite en fonction **alcool primaire**   l'aide du tetra-borohydrure de sodium.

3. Les esters

3.1. Estérification

Un **acide carboxylique** est susceptible de réagir avec un **alcool** pour former un ester et de l'eau. Cette réaction est cinétiquement lente. On ajoute un catalyseur pour l'accélérer (ex : H_2SO_4). Son rendement est très inférieur à 100 %, on cherche donc à déplacer l'équilibre dans le sens direct.

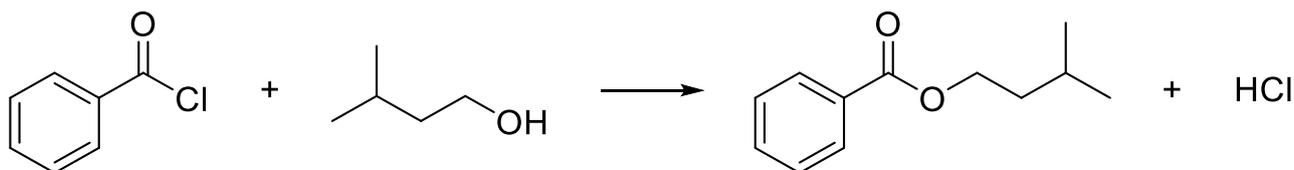
Ex : synthèse de l'éthanoate de 3-méthylbutyle



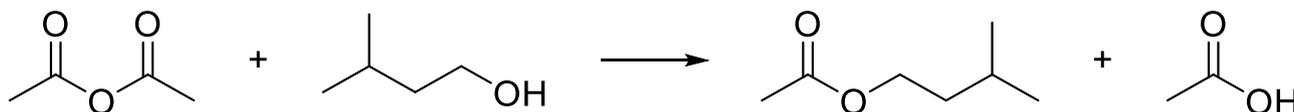
3.2. Autres voies de synthèse des ester

Pour augmenter la vitesse de la réaction on utilise des réactifs plus électrophiles : ce sont des dérivés d'acide :

- Les chlorures d'acyle



- Les anhydrides d'acide

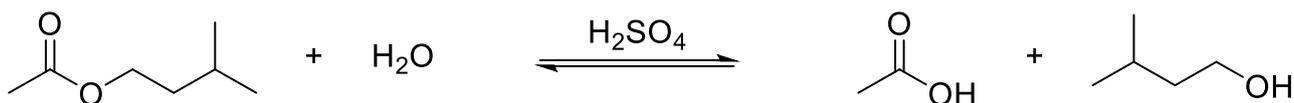


Les synthèses sont plus rapides et par ailleurs le rendement est proche de 100 %.

3.3. Hydrolyse des esters

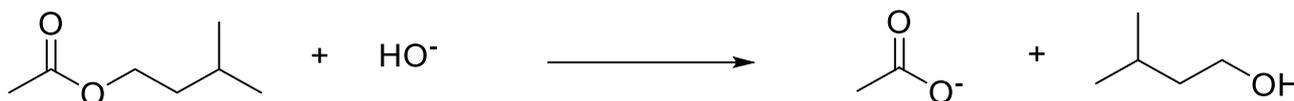
L'hydrolyse d'un **ester** consiste à faire réagir un ester avec de l'**eau** pour conduire à la formation d'un **acide carboxylique** et d'un **alcool**. Cette réaction est **lente** et **équilibrée**. Elle catalysée par l'acide sulfurique.

Ex :



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 son rendement est proche de 100 %.

Ex :

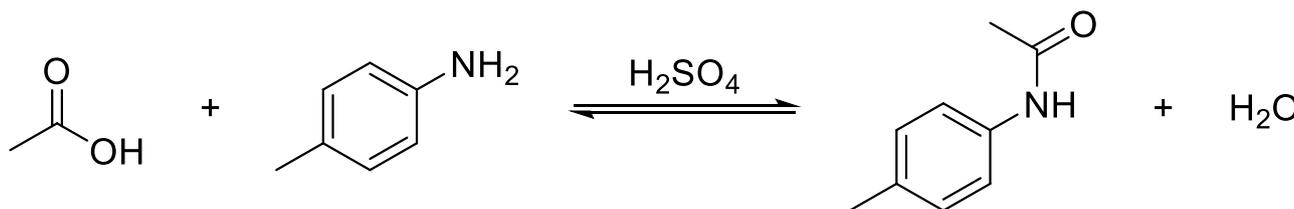


4. Les amides

4.1. Formation des amides

Un **acide carboxylique** est susceptible de réagir avec une **amine** pour former un **amide** et de l'eau. Cette réaction est appelé couplage peptidique et est cinétiquement lente. Son rendement est très inférieur à 100 % car la réaction acido-basique entre le groupe amino et le groupe carboxyle est plus rapide.

Ex :

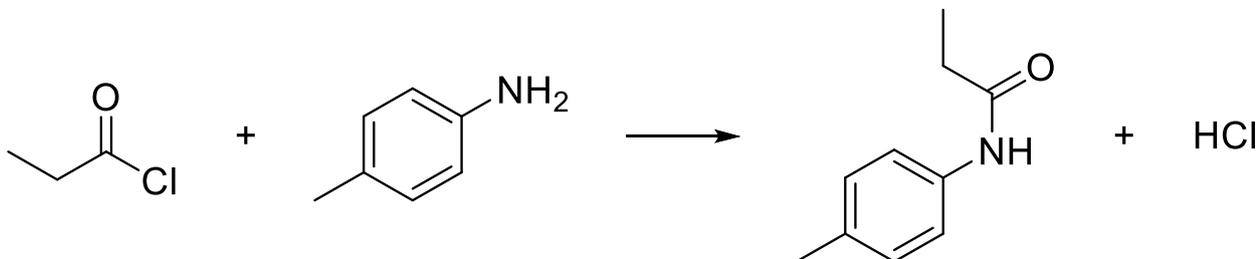


4.2. Autres voies de synthèse des amides

La réaction de formation d'une amide à partir d'un acide carboxylique n'est pas favorisée. On peut donc ajouter un catalyseur de couplage pour l'accélérer (ex : DCC) ou on peut utiliser d'un dérivé d'acide plus réactif :

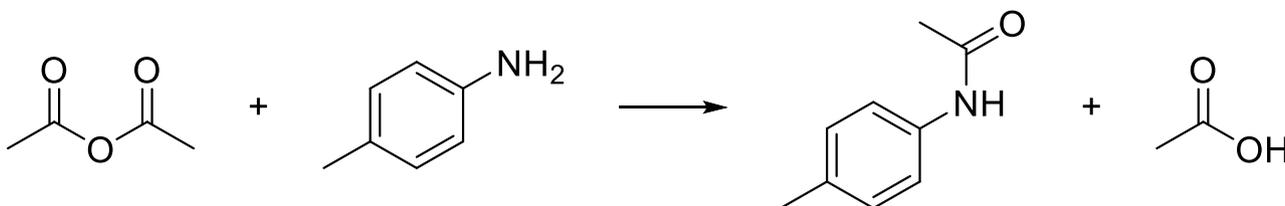
- Les chlorures d'acyle

Ex :



- Les anhydride d'acide

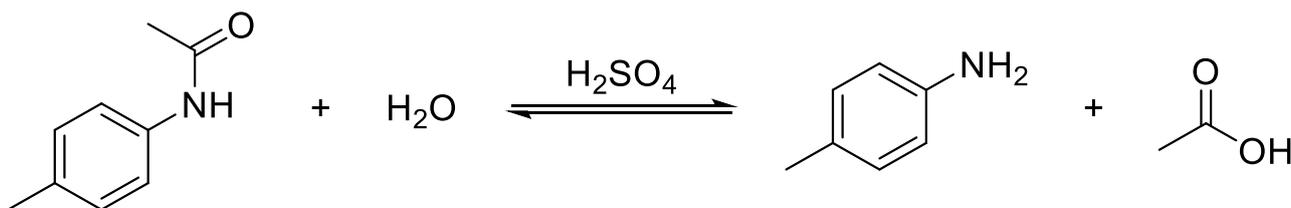
Ex :



4.3. Hydrolyse des amides

L'hydrolyse d'un amide consiste à faire réagir **un amide** avec de l'**eau** pour conduire à la formation d'un **acide carboxylique** et d'**une amine**. Cette réaction est équilibrée et lente. Elle catalysée par l'acide sulfurique.

Ex :



L'hydrolyse **basique** d'un amide quant à elle, conduit à la formation d'un **ion carboxylate** et d'une **amine**.

Ex :

