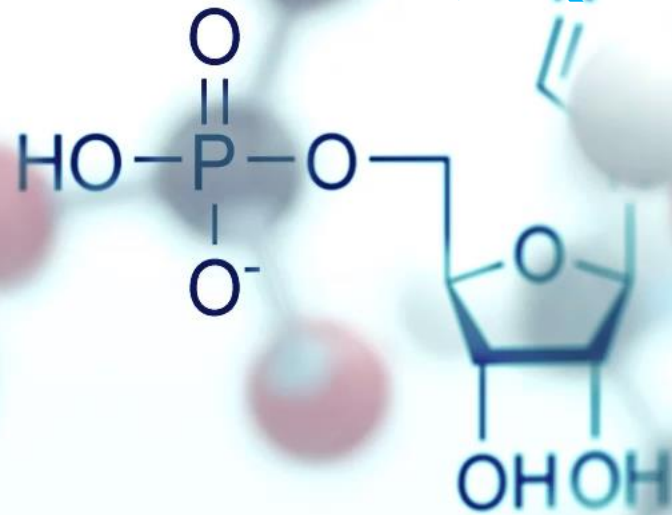


TRANSFORMATIONS USUELLES EN CHIMIE ORGANIQUE

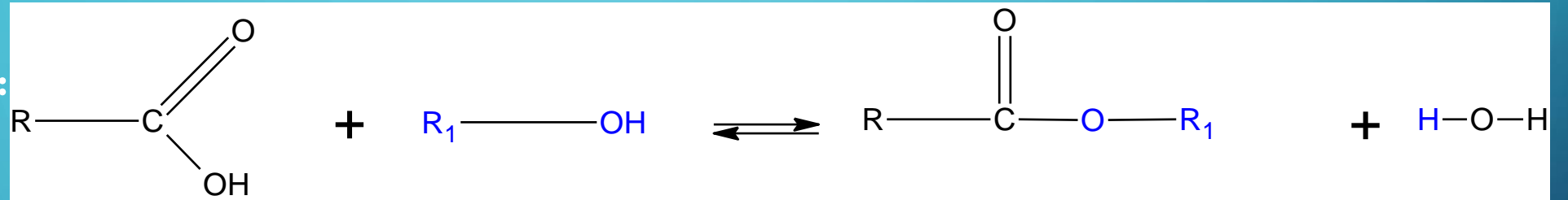


1. ESTÉRIFICATION ET HYDROLYSE

1.1 L'ESTÉRIFICATION

Les alcools réagissent en présence d'acides carboxyliques pour former des esters.

Bilan global :



Caractéristiques :

- Ces réactions sont catalysées par les **acides forts** et sont inversibles (hydrolyses des esters)
- Il s'agit de réactions **limitées** et **lentes** dont les rendements sont **faibles**. (67% avec un alcool primaire, 60% avec un alcool secondaire et 5% avec un alcool tertiaire.)
- L'estérification est **athermique**.

Remarques :

- Afin d'améliorer le rendement, on peut **éliminer l'eau produite ou mettre un des réactifs en excès**.
- Le chauffage permet d'atteindre plus rapidement l'état d'équilibre mais ne modifie pas la composition d'équilibre.
- On peut obtenir des esters à partir de chlorures d'acides ou d'anhydrides d'acides avec de meilleurs rendements.

Exercice 1 : Ecrire le bilan de l'estérification du

2-méthylbutan-1-ol par l'acide éthanoïque. (au tableau).

1.2 HYDROLYSE DES ESTERS

Définition :

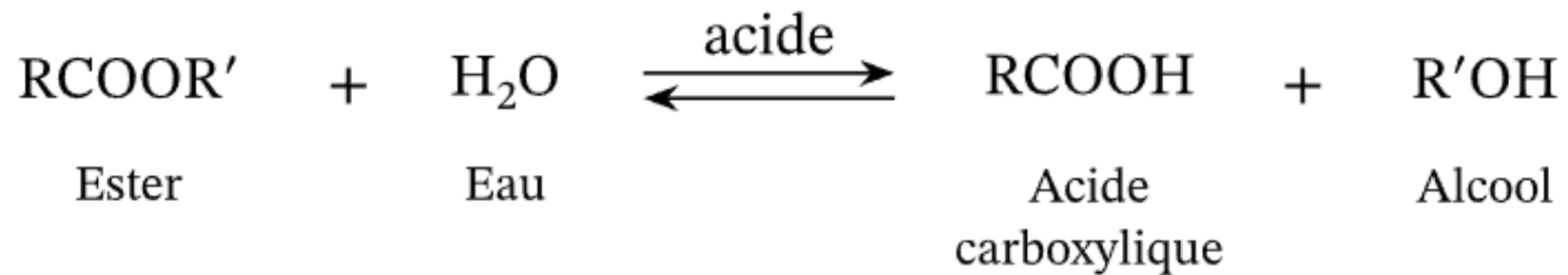
L'hydrolyse d'un ester est un type de réaction chimique où l'eau réagit avec un ester, rompant la simple liaison carbone-oxygène de l'ester.

En laboratoire, deux types de substances chimiques sont couramment utilisés pour hydrolyser les esters : les acides et les bases.

1.2.1 HYDROLYSE ACIDE

L'hydrolyse d'un ester catalysée par un acide (habituellement HCl ou H₂SO₄) produit un acide carboxylique et un alcool. L'acide est régénéré au cours de la réaction.

Bilan :

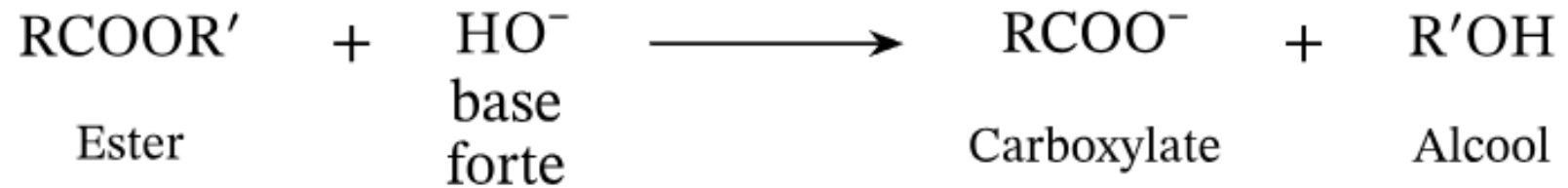


L'hydrolyse acide d'un ester est une réaction réversible, donc un excès d'eau peut être utilisé pour augmenter le rendement à l'équilibre.

1.2.2 HYDROLYSE BASIQUE

L'hydrolyse d'un ester à l'aide d'une base (usuellement NaOH ou KOH / l'ion hydroxyde remplace l'eau) produit un ion carboxylate et un alcool.

Bilan :



Cette réaction est totale

L'ion carboxylate peut ensuite être transformé en acide carboxylique en ajoutant un acide. Demi-équation protonique : $\text{RCOO}^- + \text{H}^+ = \text{RCOOH}$.

Une application de l'hydrolyse basique est la formation de savons. En effet, les réactions de saponification à l'origine des savons ne sont autres que des réactions d'hydrolyse basique à partir de corps gras (triesters du glycérol).

Exercice 2 :

1. Écrire l'équation de l'hydrolyse acide de l'éthanoate de méthyle.
2. Écrire l'équation de l'hydrolyse basique de l'éthanoate de méthyle.
3. Proposer un acide et écrire la réaction acidobasique permettant de passer de l'ion carboxylate à l'ester une fois l'hydrolyse basique terminée.

2. FORMATION D'AMIDES

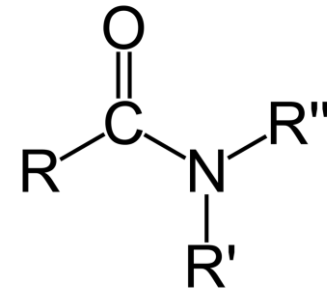
2.1 LES AMIDES

Un amide est un composé organique dérivé d'un acide carboxylique, qui possède un atome d'azote lié à son groupe carbonyle.

Les amides sont responsables de la liaison peptidique entre les différents acides aminés qui forment les protéines.

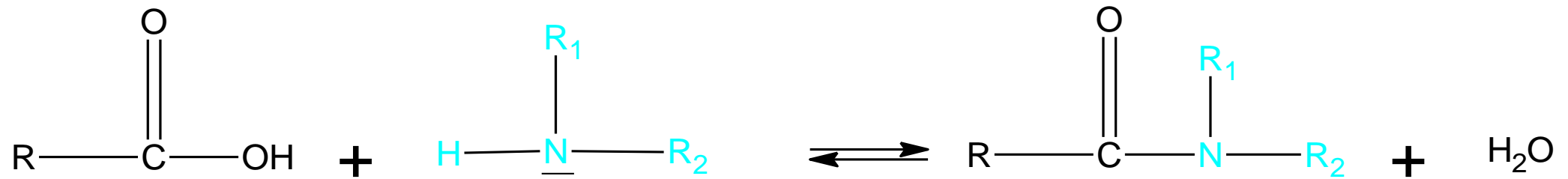
Structure générale :

R' et R'' peuvent être remplacés par des hydrogènes.



2.2 FORMATION D'UN AMIDE

Bilan : Il s'agit de la réaction limitée entre un acide carboxylique et une amine.



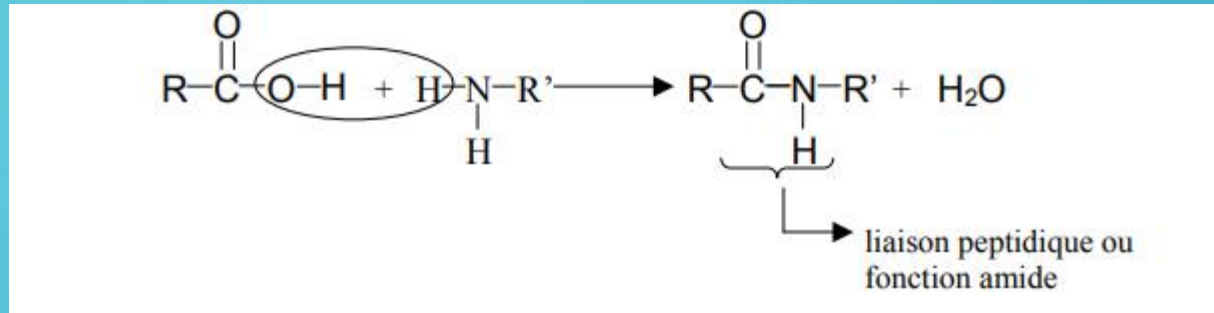
Lors de cette réaction, il y a perte d'un H porté par l'azote de l'amine ce qui implique que seules les amines **primaires** et **secondaires** peuvent réagir, l'azote d'une amine tertiaire ne possédant pas d'hydrogène.

Cette réaction de **substitution nucléophile** a lieu à chaud (l'azote est le site nucléophile et le carbone polarisé δ^+ de l'acide est le site électrophile). À froid, les acides carboxyliques font des réactions acide/base avec les amines.

3.1 FORMATION D'UN POLYAMIDE

Pour former un polyamide il faut réaliser une poly-amidation entre deux monomères, un diacide et une diamine.

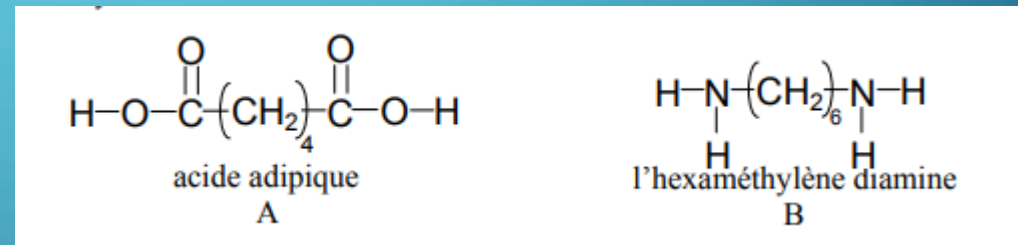
Réaction d'amidation :



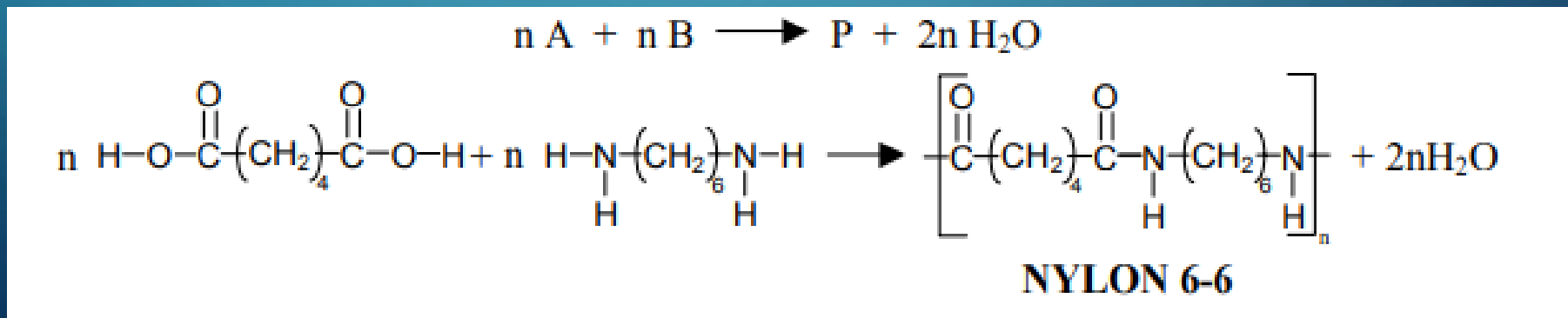
Exemple du nylon 6-6 :

Pour obtenir le nylon 6-6 le diacide est l'acide hexanedioïque (ou acide adipique) et la diamine est l'hexaméthylène diamine.

Monomères :



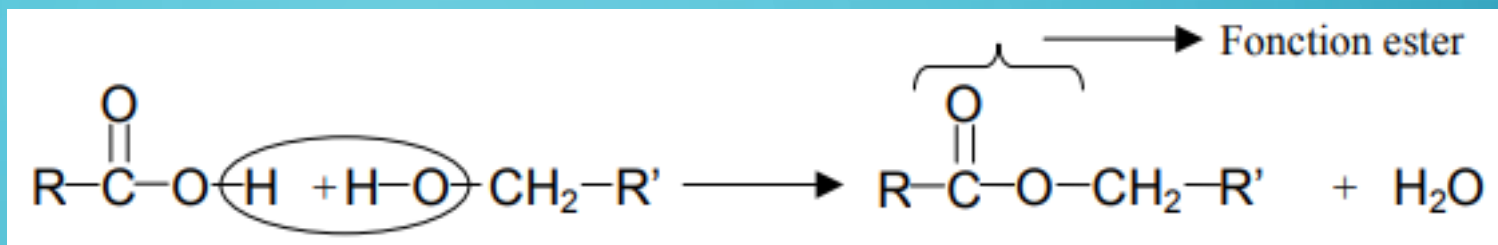
Réaction de polymérisation :



3.2 FORMATION D'UN POLYESTER

Pour former un polyester il faut réaliser une poly-estérification entre deux monomères, un diacide et un dialcool.

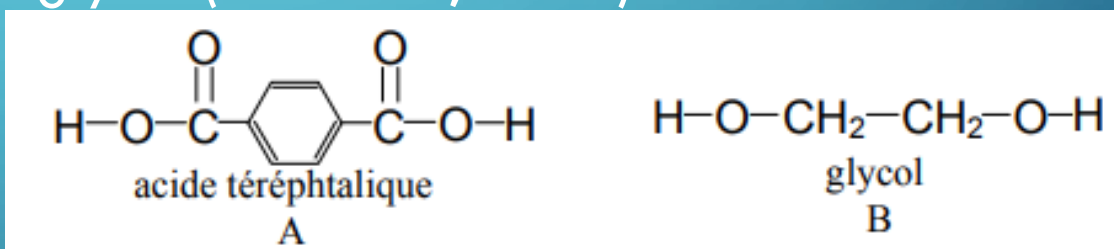
Réaction d'estérification :



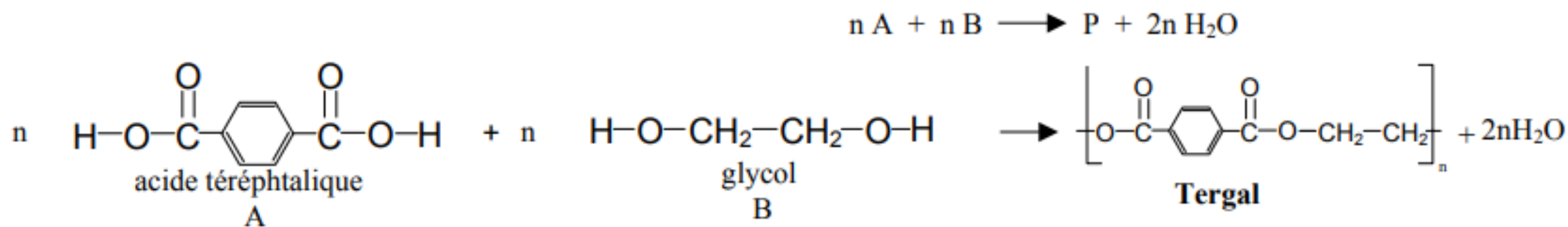
Exemple Tergal:

Pour obtenir le tergal le diacide est l'acide téréphtalique (acide benzene-1,4-dicarboxylique) et le dialcool est le glycol (éthane-1,2-diol).

Monomères :



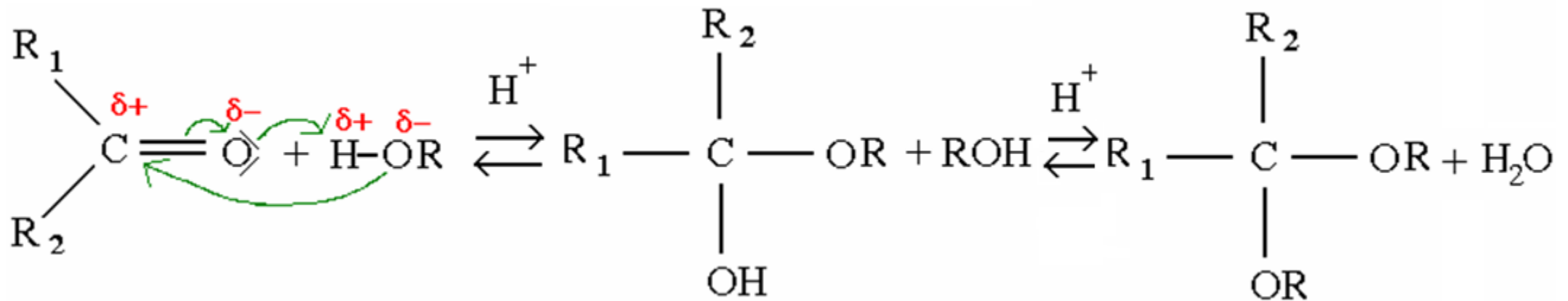
Réaction de polymérisation :



4. ACÉTALISATION ET CÉTALISATION

Les réactions d'acétalisation et de cétalisation consistent en une addition d'alcools sur un aldéhyde ou une cétone. Elles sont catalysées en milieu acide (catalyseur : H⁺).

Étapes :



Réactif initial

Produit intermédiaire

Produit final

Aldéhyde (R₁ = H)

hémiacétal

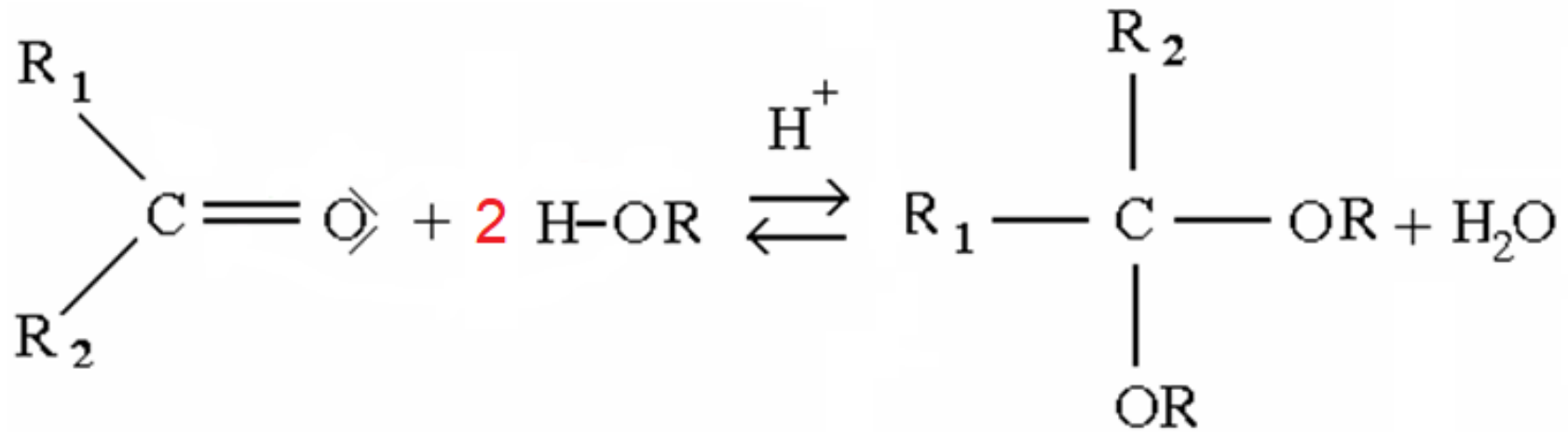
acétal

Cétone

hémicétal

cétal

Bilan global :



Exercice 4 :

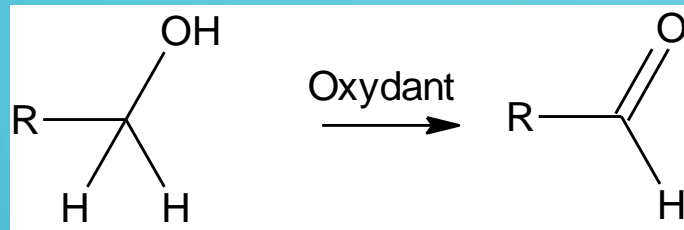
On considère la cétyalisation de la propanone par l'éthanol.

1. Écrire les deux étapes de cette réaction.
2. Écrire le bilan global de cette réaction.

5. OXYDATION DES ALCOOLS, DES DÉRIVÉS CARBONYLÉS ET DES THIOLS

5.1 OXYDATION DES ALCOOLS

En présence d'oxydants usuels les alcools subissent une oxydation suivant le schéma :



L'obtention de l'équation bilan équilibrée se fait suivant les règles d'oxydoréduction en écrivant les demi-réactions relatives aux deux couples redox puis en en faisant la somme pondérée.

Les alcools primaires sont oxydés en **aldéhydes**

(couples $\text{R}-\text{CH}=\text{O} / \text{R}-\text{CH}-\text{OH}$)

eux-mêmes très facilement oxydés en **acides carboxyliques**

(couples $\text{R}-\text{COOH} / \text{R}-\text{CH}=\text{O}$).

On peut cependant récupérer l'aldéhyde en travaillant à une température supérieure à son point d'ébullition et en le distillant au fur et à mesure de sa formation.

EXERCICE 5

Ecrire les demi-équations redox puis le bilan de l'oxydation du propan-1-ol par le permanganate de potassium permettant d'aboutir à un aldéhyde.

Les alcools secondaires sont oxydés en cétones.

(couples $R-CO-R'$ / $R-CHOH-R'$) qui **ne peuvent pas** être oxydées en acides sauf à être dans des conditions d'oxydation très brutales.

Les alcools tertiaires ne peuvent pas être oxydés.

EXERCICE 6 :

Ecrire les demi-équations redox puis le bilan de l'oxydation du propan-2-ol par le dichromate de potassium.

5.2 OXYDATION DES DÉRIVÉS CARBONYLÉS

En conditions usuelles, c'est-à-dire si on ne travaille pas avec des oxydants forts, concentrés et à chaud qui peuvent entraîner des ruptures de chaînes :

- Les aldéhydes sont oxydés en acides carboxyliques. Couple : $\text{RCOOH} / \text{RCHO}$
- Les cétones ne sont pas oxydées.

Exercice 7 :

Écrire les deux demi-équations rédox puis l'équation bilan de l'oxydation du propanal par le permanganate de potassium.

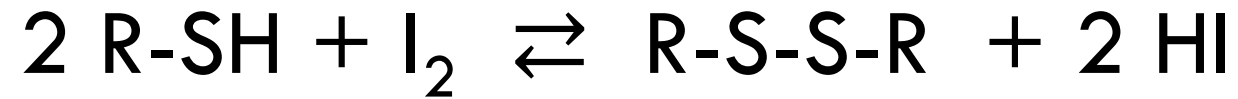
5.3 OXYDATION DES THIOLS

5.3.1 RAPPELS SUR LES THIOLS

- Les thiols ou mercaptans sont de la forme R-SH.
- Ils sont analogues aux alcools avec un atome de soufre remplaçant celui d'oxygène. S étant moins électronégatif que l'oxygène, la liaison S-H est moins polarisée que la liaison O-H. Les thiols sont cependant plus acides que les alcools pour des raisons physiques (longueurs de liaisons et différences de rayons entre S et H).
- Ils ont une réactivité qui dérive de celle des alcools. Dans ce cours, on se limitera à la présentation de l'oxydation des thiols conduisant à la formation de disulfures.

5.3.2 FORMATION DES DISULFURES

Un oxydant doux comme le diiode ou l'eau oxygénée conduit à un *disulfure* d'alkyle :



Couples : I_2/I^- et RSSR / RSH (les ions H^+ sont captés par I^- base conjuguée du couple HI / I^-)

Cette réaction est réversible en présence d'un réducteur.

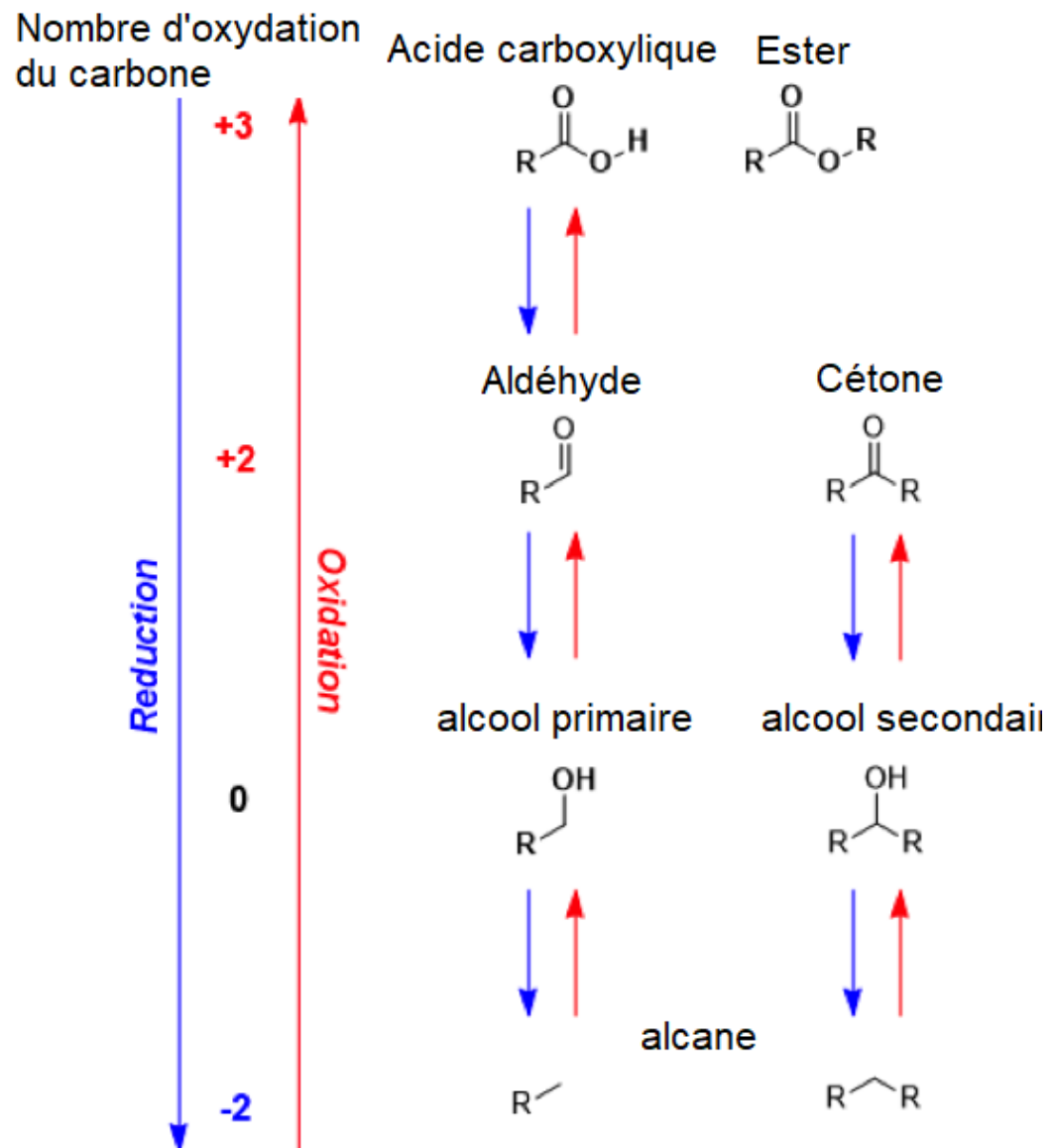
Le pont disulfure est un élément des structures tertiaires (après le repliement de la protéine) ou quaternaire (lors d'association de sous-unités protéiques) de la protéine.

Les cheveux sont faits d'une protéine fibreuse, la kératine, dont la proportion en cystine, acide aminé contenant du soufre, est élevée. Les liaisons disulfures de la cystine sont des ponts entre les chaînes d'acides aminés qui constituent la protéine. Elles maintiennent la forme du cheveu. Ces liaisons sont brisées et recrées lors des permanentes.

6. RÉDUCTION DU GROUPE CARBONYLE

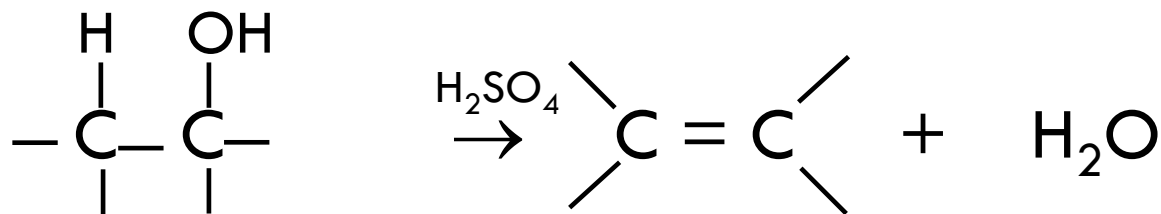
Le groupe carbonyle (C=O), présent dans diverses familles peut être réduit suivant le schéma ci-contre qui reprend ce qui a été vu pour l'oxydation des alcools.

- Certaines réductions peuvent se faire par hydrogénation catalytique. (aldéhydes et cétones réduits en alcools en présence de Ni.)
- D'autres se font en présence de générateurs d'ions hydrures, H^- , comme $LiAlH_4$.
- Il beaucoup existe d'autres réactions qui permettent ces réductions, beaucoup d'entre elles sont complexes.



7. DÉSHYDRATATION DES ALCOOLS

En présence d'acide sulfurique ou phosphorique, dont les anions sont peu nucléophiles, et en chauffant, on obtient une déshydratation des alcools.



La déshydratation des alcools est une réaction d'élimination.

Si deux carbones adjacents à la fonction alcool portent des hydrogènes, la double liaison peut se former d'un côté ou de l'autre. On obtient un mélange, mais cette réaction est **régiospécifique**.

Il s'agit d'une **élimination** d'eau où l'acide ne joue qu'un rôle de catalyseur.

Règle de Zaitsev :

On obtient préférentiellement l'alcène dans lequel la double liaison est la plus substituée (porte le plus de groupements alkyles) car il est le plus stable des deux.

De même si l'alcène obtenu peut exister sous la forme de deux isomères Z et E, la réaction forme préférentiellement celui pour lequel les deux groupes les plus volumineux sont en position Trans car il est plus stable.

Exercice 8 :

Ecrire la déshydratation du butan-2-ol et indiquer le produit majoritaire.