

Chapitre 10 : Transformation en chimie organique

Transformation en chimie organique

1. Aspect macroscopique : page 291

- Modification de chaîne, modification de groupe caractéristique.
- Grandes catégories de réactions en chimie organique : substitution, addition, élimination.

2. Aspect microscopique : page 307

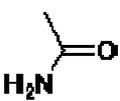
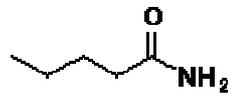
- Liaison polarisée, site donneur et site accepteur de doublet d'électrons.
- Interaction entre des sites donneurs et accepteurs de doublet d'électrons ; représentation du mouvement d'un doublet d'électrons à l'aide d'une flèche courbe lors d'une étape d'un mécanisme réactionnel.

- Reconnaître les groupes caractéristiques dans les alcool, aldéhyde, cétone, acide carboxylique, ester, amine, amide.
- Utiliser le nom systématique d'une espèce chimique organique pour en déterminer les groupes caractéristiques et la chaîne carbonée.
- Distinguer une modification de chaîne d'une modification de groupe caractéristique.
- Déterminer la catégorie d'une réaction (substitution, addition, élimination) à partir de l'examen de la nature des réactifs et des produits.
- Déterminer la polarisation des liaisons en lien avec l'électronégativité (table fournie).
- Identifier un site donneur, un site accepteur de doublet d'électrons.
- Pour une ou plusieurs étapes d'un mécanisme réactionnel donné, relier par une flèche courbe les sites donneur et accepteur en vue d'expliquer la formation ou la rupture de liaisons.

À supprimer

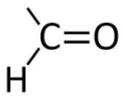
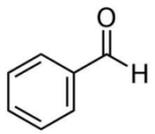
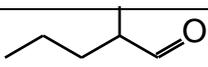
I. Aspect macroscopique : page 291

1. Nomenclature

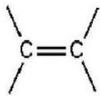
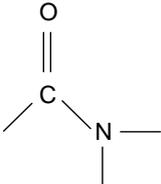
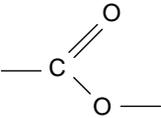
Fonctions organiques	Formule générale	Terminaison	Règle de nomenclature	Exemples
Alcool	$R-OH$.	ol	On remplace le e final de l'alcane correspondant par ol précédé du numéro de position du groupe hydroxyde OH. OH a priorité pour la numérotation de chaîne.	$CH_3-CHOH-CH_3$ propan-2-ol $CH_3-C(CH_3)(OH)-CH_3$ 1-méthylpropan-2-ol
Aldéhyde	$R-CHO$...al	On remplace le e final de l'alcane correspondant par al précédé . Ce groupement se trouve toujours en bout de chaîne : pas de position à préciser	CH_3-CH_2-CHO propanal $CH_3-CH(CH_3)-CH_2-CHO$ 3-méthylbutanal
Cétone	R_1-CO-R_2one	On remplace le e final de l'alcane correspondant par one précédé du numéro de position du groupe carboxyle CO. CO a priorité pour la numérotation de chaîne.	$CH_3-CO-CH_3$ propanone (ou acétone) $CH_3-CH(CH_3)-CH_2-CO-CH_3$ 4-méthylpentan-2-one
Acide carboxylique	$RCOOH$ ou RCO_2H	Acide ...oïque	On remplace le e final de l'alcane correspondant par oïque, le nom est précédé du mot acide. Ce groupement se trouve toujours en bout de chaîne : pas de position à préciser. RCOOH a priorité pour la numérotation.	CH_3-COOH acide éthanoïque (ou acide acétique) $CH_3-CH(CH_3)-CH_2-COOH$ acide 3-méthylbutanoïque
Ester	$R_1-COO-R_2$...oate. ...yle	Partie1: R1-C On remplace le e final de l'alcane correspondant par oate Partie2 : R2 On remplace le e final de l'alcane correspondant par oyle. Associer les deux noms.	$CH_3-CH(CH_3)-COO-CH_3$ 2-méthylpropanoate de méthyle
Amine	$R-NH_2$...amine	On ajoute au nom de l'alcane correspondant le mot amine.	$CH_3-CH_2-CH_2-NH_2$ propanamine
Amide			Nommer à partir du nom de l'acide correspondant en supprimant le mot <i>acide</i> et en remplaçant la terminaison <i>ique</i> ou <i>oïque</i> du nom de l'acide par <i>amide</i> .	 pentanamide

Dans les tableaux suivants, compléter les cases vides.

Les connues....

Fonction/ Famille	Formule générale	Groupe caractéristique	Formule semi-développée	Nom
	C _n H _{2n+2} ou R-H Avec R : C _n H _{2n+1}		CH ₃ -CH ₂ -CH-CH ₃ CH ₃	méthylbutane
			CH ₃ -CH-CH-CH ₃ CH ₃ CH ₃	
				méthylpropane
Alcool	C _n H _{2n+1} -OH ou R-OH		CH ₃ -CH ₂ -OH	Ethanol
				méthylbutan-2-ol
				2-méthylpentan-1-ol
	C _n H _{2n+1} -CHO ou R-CHO	-CHO ou 		Ethanal
				2,4-diméthylpentanal
				
Cétone		-CO- ou 	CH ₃ -CO-CH ₃	propanone ou acétone
				
				méthylbutanone
Acide carboxylique	C _n H _{2n+1} -COOH ou R-COOH			acide éthanoïque ou acide acétique
			CH ₃ -CH-COOH C ₂ H ₅	
			H-COOH	

Les nouvelles....

Fonction/ Famille	Formule générale	Groupe caractéristique	Formule semi- développée	Exemple
Alcène	C_nH_{2n}		$CH_2=CH-CH_3$	Propène
				but-2-ène
				3-méthylpent-1-ène
Amine	$C_nH_{2n+1}-NH_2$ ou $R-NH_2$	$-N-$ 	CH_3-NH_2	Méthylamine
	ou $R-NH-R'$		$CH_3-NH-CH_2-CH_3$	N-méthyléthylamine
	ou $R-N-R$ R'		CH_3-N-CH_3 CH_2-CH_3	N,N-diméthyléthylamine
Amide	$R-CO-NH_2$ ou $R-CO-NH-R'$ ou $R-CO-N-R$ R''		$CH_3-CO-NH_2$	Etanamide
			$CH_3-CH_2-CO-N-CH_3$ C_2H_5	N-éthyl N-méthylpropanamide
				N,N-diméthylpropanamide
Ester	$R-CO-OR'$		$H-COO-CH_3$	méthanoate de méthyle
			$CH_3-COO-CH_3$	éthanoate de méthyle
				propanoate d'éthyle

2. Modification de chaîne, de groupes caractéristiques

2.1. Conservation du nombre de d'atomes de carbone : le reformage

Trois procédés existent.

Isomérisation : transformer un hydrocarbure en un isomère plus ramifié

Déshydrogénation : formation de double liaison carbonée

Cyclisation : formation d'un cycle

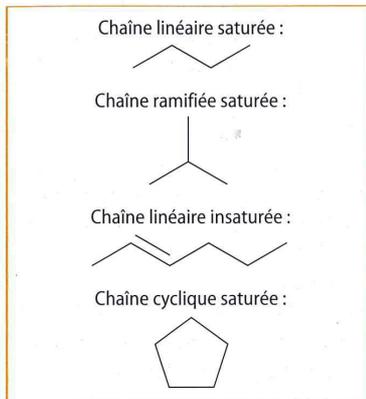


Fig. 1 Différents types de chaînes carbonées.

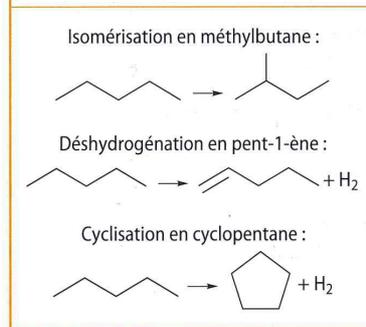


Fig. 2 Réactions subies par le pentane lors de son reformage.

2.2. Diminution du nombre d'atomes de carbone : le craquage

Procédé permettant de casser une molécule en molécules à chaînes carbonées plus courtes.

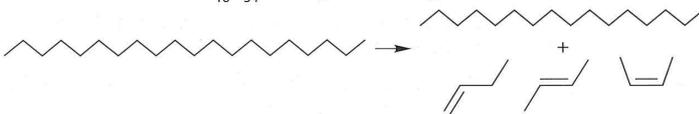
Craquage thermique : on fait agir la température (500°C) craquage, la pression (légèrement supérieure à la pression atmosphérique)

Craquage catalytique : des catalyseurs (alumino-silicates). On l'applique aux produits à craquer et aux fiouls lourds pour fabriquer les carburants d'automobiles (les essences obtenues ont un indice d'octane élevé, on les mélange avec les essences de distillation). Par ce craquage on obtient aussi du propane, du butane et des alcènes utilisés comme produits de base en pétrochimie.

Le craquage catalytique des gazoles lourds qui a lieu à 480°C-500°C en présence d'un catalyseur (zéolithe, avec des substitutions cationiques de terres rares, maintenu au sein d'une matrice silice-aluminium amorphe). Il permet d'obtenir de l'essence (40 à 60 % de la masse initiale) ayant un indice d'octane supérieur à 90, du gazole et des sous-produits dont un gaz riche en alcènes (propène, butène) que l'on distillera par la suite et du coke qu'il faut brûler car c'est un poison du catalyseur. Les principales réactions sont les suivantes :

Exemple

Par craquage catalytique, la paraffine (assimilée à l'eicosane $C_{20}H_{42}$) peut produire de l'hexadécane $C_{16}H_{34}$, ainsi qu'un mélange d'alcènes :



Type de réaction	Exemples
alcane \rightarrow alcane + alcène	$C_6H_{14} \rightarrow C_3H_8 + C_3H_6$
alcène \rightarrow 2 alcènes	$C_6H_{12} \rightarrow C_3H_6 + C_3H_6$
alkylaromatique \rightarrow benzène + alcène	$FC_5H_{11} \rightarrow FH + C_5H_{10}$
alkylaromatique \rightarrow arylalcène + alcane	$FC_5H_{11} \rightarrow FC_2H_3 + C_3H_8$
cycloalcane \rightarrow 2 alcènes	$C_8H_{16} \rightarrow 2 C_4H_4$
cycloalcane \rightarrow cyclohexane + 2 alcènes	$C_{10}H_{20} \rightarrow C_6H_{12} + 2 C_2H_4$

2.3. Augmentation du nombre d'atomes de carbone : polymérisation

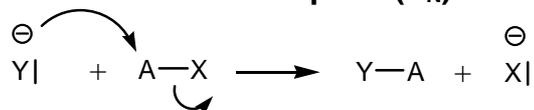
Procédé permettant de rallonger une molécule pour former une macromolécule : de petites molécules monomères s'additionnent pour former une chaîne carbonée plus longue, le polymère.

<p>Polyéthylène : $n \text{ CH}_2=\text{CH}_2 \rightarrow (\text{CH}_2\text{CH}_2)_n$</p> <p>Inertie chimique remarquable (structure d'alcane); application: flacons Facilité de mise en forme: feuilles d'emballage, cuvettes moulées Excellent isolant électrique; application: gaines pour lignes électriques.</p>	<p>Polypropylène (= polypropène)</p> <p>$n \text{ CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3 \rightarrow (\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}})_n$</p> <p>Ressemble au polyéthylène haute densité; tissu (Méraklon), cuves d'accumulateurs, rubans pour cercler les colis.</p>
<p>Téflon: $n \text{ CF}_2=\text{CF}_2 \rightarrow (\text{CF}_2-\text{CF}_2)_n$</p> <p>C'est le polytétrafluoroéthylène Résistance chimique remarquable; peut supporter 200°C! Anti-adhérent. Application: revêtement de poêle à frire, de cuves de réacteurs dans l'industrie chimique.</p>	<p>Polychlorure de vinyle: (ou chlorure de polyvinyle ou PVC) Le chlorure de vinyle est un gaz qui se polymérise spontanément</p> <p>$n \text{ CH}_2=\underset{\text{Cl}}{\text{CH}} \rightarrow (\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}})_n$</p> <p>Rigide mais facile à plastifier, ses applications sont nombreuses: on utilise surtout son aptitude à donner des profilés: fils (tissu Rhovyl), tuyaux pour l'écoulement des eaux, bouteilles (eaux minérales). C'est un bon isolant électrique (gaines de fils électriques); on l'utilise aussi pour des revêtements de sol (gerflex), pour imiter le cuir (skaï), en peinture (peinture vinylique)</p>
<p>Polystyrène:</p> <p>Le vinylbenzène est $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$ encore appelé styrène $n(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5) \rightarrow -\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-$ se prête très bien au moulage.</p>	<p>A partir du butadiène : $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$</p> <p>* copolymérisation avec le styrène donne le SBR (Styrène Butadiène Rubber)</p> <p>$\text{CH}_2=\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}$</p> <p></p> <p>utilisé pour la fabrication des pneus de tourisme.</p>

3. Grandes catégories de réactions en chimie organique

➤ **Réactions de substitution** : remplacement d'un atome ou d'un groupe d'atomes du substrat par un réactif (atome ou groupe d'atomes).

Substitution nucléophile (S_N) :

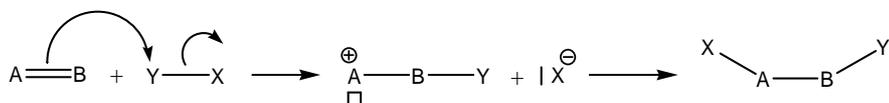


Substitution électrophile (S_E) :

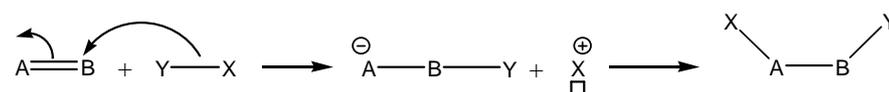


➤ **Réactions d'addition sur une double liaison :**

Addition électrophile (A_E) :

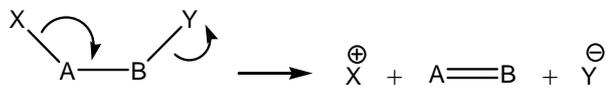


Addition nucléophile (A_N) :



➤ **Réactions de β-élimination (E) :**

Départ d'un groupe d'atomes d'un substrat sous l'action de réactifs ou non, le mécanisme étant ionique. Le produit obtenu présente une insaturation.

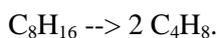


Le craquage :

Par craquage du cyclooctane C_8H_{16} , on obtient uniquement un composé non cyclique de formule C_4H_8 .

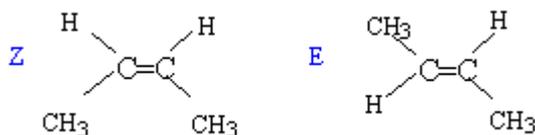
1. Ecrire l'équation chimique du craquage réalisé.
2. Donner tous les isomères de constitution du produit de craquage.
3. Parmi ces isomères, quels sont ceux qui présentent une isomérie Z/E ? Les dessiner en faisant apparaître cette isomérie.

corrigé



$CH_2=CH-CH_2-CH_3$ but-1-ène ; $CH_3CH=CH-CH_3$ deux isomères Z et E du but-2-ène

$(CH_3)_2C=CH_2$; 2-méthylpropène



Exercice

Par craquage du cyclooctane C_8H_{16} , on obtient uniquement un composé non cyclique de formule C_4H_8 .

1. Ecrire l'équation chimique du craquage réalisé.
2. Donner tous les isomères de constitution du produit de craquage.
3. Parmi ces isomères, quels sont ceux qui présentent une isomérie Z/E ? Les dessiner en faisant apparaître cette isomérie.

II. Aspect microscopique : page 307

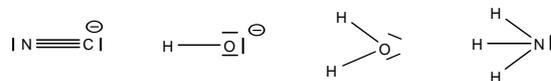
Une réaction chimique implique en général la formation, à partir d'une molécule initiale appelée **substrat**, de nouvelles entités appelées **produits**, sous l'action de certains réactifs. Les réactions sont décrites au moyen d'une équation-bilan. Cependant, pour arriver au produit en partant du substrat, la majeure partie des réactions de chimie organique requiert plusieurs étapes : ces étapes constituent le **mécanisme réactionnel**. Le mécanisme d'une réaction est la description fidèle du processus réactionnel à l'échelle moléculaire : il indique quelles liaisons sont rompues et formées, dans quel ordre, en combien d'étapes, etc. A la fin de chaque étape du mécanisme, on obtient un **intermédiaire réactionnel** (sauf lors de la dernière étape).

On distingue deux types de réactifs lors de la formation de nouvelles liaisons.

➤ Réactifs nucléophiles

Ils apportent les deux électrons nécessaires à la nouvelle liaison et attaquent, par ce doublet, les sites de faible densité électronique (sites électrophiles) du substrat.

Ces réactifs sont donc tous des bases de Lewis : **entité ayant un ou plusieurs doublets non liants**. Ils peuvent être de nature anionique ou moléculaire.



➤ Réactifs électrophiles

Ce sont des composés ayant une lacune électronique, donc des **acides de Lewis**, chargés positivement ou non. Ils réagissent avec les sites de forte densité électronique (sites nucléophiles) du substrat.



Par extension, tout carbone déficitaire en électrons (porteur d'une charge δ^+), sans nécessairement posséder de lacune, est électrophile.

Formalisme des flèches : dans les réactions, les flèches sont employées pour représenter le déplacement formel des électrons.

 déplacement d'un doublet d'électrons

 déplacement d'un électron célibataire

Différents types de mécanismes

