



Notions et contenus	Compétences exigibles
Synthétiser des molécules et fabriquer de nouveaux matériaux Nanochimie. Synthèse ou hémisynthèse de molécules complexes, biologiquement actives. Alcools, aldéhydes, cétones : nomenclature, oxydations. Acides carboxyliques : nomenclature, caractère acide, solubilité et pH. Obtention d'un acide carboxylique ou d'une cétone ; rendement d'une synthèse.	Recueillir et exploiter des informations sur un aspect de la nanochimie (nanotubes de carbone, nanomédicaments, nanoparticules métalliques, etc.). Recueillir et exploiter des informations sur une synthèse d'une molécule biologiquement active en identifiant les groupes caractéristiques. Nommer des alcools, aldéhydes, cétones et acides carboxyliques. Reconnaître la classe d'un alcool. Écrire l'équation de la réaction d'oxydation d'un alcool et d'un aldéhyde. <i>Pratiquer une démarche expérimentale pour :</i> <ul style="list-style-type: none">• extraire un acide carboxylique d'un mélange ;• oxyder un alcool ou un aldéhyde ;• mettre en évidence par des tests caractéristiques ou une CCM un ou des produits issus de l'oxydation d'un alcool ;• déterminer la valeur du rendement d'une synthèse. <i>Réaliser une extraction par solvant, un chauffage à reflux, une filtration sous vide, une CCM, une distillation en justifiant du choix du matériel à utiliser.</i> Argumenter à propos d'une synthèse en utilisant des données physico-chimiques et de sécurité.

I. De nouvelles familles de composés organiques

Les **composés organiques oxygénés** (composés exclusivement de carbone, d'hydrogène et d'oxygène) sont à la base de **nombreuses réactions** en chimie organique, comme les **synthèses** de nouvelles molécules.

On distingue **quatre familles** de composés organiques oxygénés : les **alcools** (étudiés au chapitre 14), les **aldéhydes**, les **cétones**, et les **acides carboxyliques**.

► **Rappel** : un **groupe caractéristique** est un groupe d'atomes qui donne des **propriétés spécifiques** aux molécules qui le possèdent. On dit que ces molécules forment une **famille chimique**.

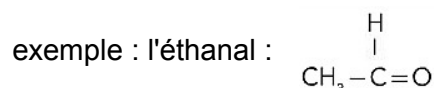
Ex : pour les **alcools**, c'est le **groupe hydroxyle -OH**.

A. Les composés carbonyles

Un **composé carbonyle** contient le **groupe carbonyle** : $\text{C}=\text{O}$. On distingue deux familles de composés carbonyles : les **aldéhydes** et les **cétones**.

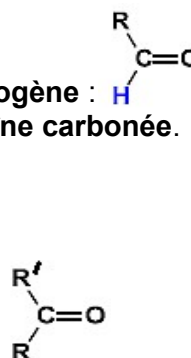
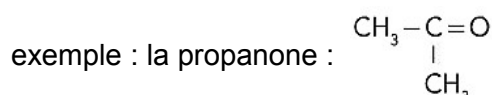
1. Les aldéhydes

Le carbone du groupe carbonyle est lié à **au moins un atome d'hydrogène** : H
Le groupe carbonyle ne peut donc se trouver qu'en **extrémité de chaîne carbonée**.



2. Les cétones

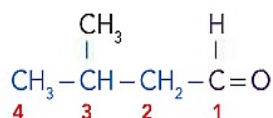
Le carbone du groupe carbonyle est lié à **deux atomes de carbone** :
Le groupe carbonyle est donc situé dans la chaîne carbonée.



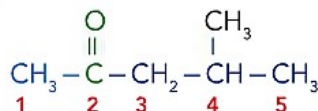
3. Règles de nomenclature

- ① On recherche la chaîne carbonée la plus longue comportant l'atome de carbone fonctionnel
- ② On numérote les atomes de carbone de cette chaîne afin que l'atome de carbone fonctionnel ait le numéro x le plus petit possible (1 dans le cas d'un aldéhyde)
- ③ on remplace le -e final du nom de l'alcane correspondant (en tenant compte des ramifications éventuelles) à cette chaîne par la terminaison :

- -al dans le cas d'un aldéhyde
exemple : 3-méthylbutanal



- -one dans le cas d'une cétone
exemple : 4-méthylpentan-2-one



4. Identification des aldéhydes et des cétones

• Test commun aux aldéhydes et aux cétones



Les composés carbonyles (aldéhydes et cétones) se caractérisent à l'aide de la 2,4-dinitrophénylhydrazine (DNPH) avec laquelle ils donnent un **précipité jaune orangé**.

On prépare deux tubes à essai contenant respectivement environ 1mL de DNPH. On ajoute dans le premier tube quelques gouttes d'une solution d'éthanal (aldéhyde) et dans le second tube quelques gouttes de propanone (cétone). On observe la formation d'un précipité jaune dans les deux tubes.



• Tests caractéristiques des aldéhydes (un des trois tests suffit à les identifier)

En présence d'un aldéhyde, le **réactif de Schiff** (fuschine décolorée par le dioxyde de soufre), qui est incolore prend une **teinte rose violacée**, à **froid** (voir ci-contre).



On emploie une solution de **liqueur de Fehling** (solution basique composés d'ions Cu^{2+} complexés par les ions tartrate T^{2-}). Le complexe obtenu est bleu foncé, et est noté $[\text{Cu T}_2]^{2-}$. On introduit un volume double de liqueur de Fehling à celui d'un aldéhyde. On obtient le tube de gauche : mélange bleu clair.

On chauffe doucement et on agite. On obtient le tube de droite : mélange orangé avec précipité orange foncé. C'est un précipité d'oxyde de cuivre Cu_2O (s).

Un troisième test se fait avec le **réactif de Tollens** (solution de nitrate d'argent ammoniacale) permet d'identifier les aldéhydes. Par chauffage modéré (50°C environ) le mélange avec un aldéhyde dans une verrerie très propre conduit à la formation d'un « miroir d'argent » sur les parois de la verrerie.

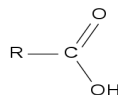


B. Famille des acides carboxyliques

1. Définition et nomenclature

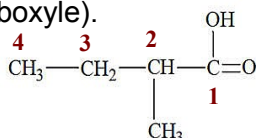
Un acide carboxylique contient le **groupe carboxyle** $-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$ en extrémité de chaîne carbonée.

La formule générale d'un acide carboxylique s'écrit :



Nomenclature : On nomme un acide carboxylique en remplaçant le -e final de l'alcane dont il dérive par la terminaison **oïque** et en le faisant précéder du mot **acide**. On numérote la chaîne carbonée à partir du carbone fonctionnel (carbone du groupe carboxyle).

Exemples : acide 2-méthylbutanoïque :



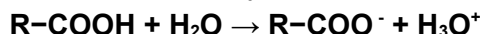
acide propanedioïque : $\text{HO}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$ deux fonctions acide dans cette molécule

2. Caractère acide

Lorsqu'on met un acide carboxylique dans l'eau, la solution aqueuse ainsi constituée présente un **caractère acide**.

Un acide carboxylique fait partie du couple acide/base : $R-COOH / R-COO^-$ *acide carboxylique / ion carboxylate*. Ex : CH_3-COOH / CH_3-COO^- *acide éthanoïque / ion éthanoate*.

L'équation générale de la réaction d'un acide carboxylique avec l'eau s'écrit :



Le **caractère acide** est marqué par la **présence d'ion oxonium H_3O^+** en solution aqueuse. La **mise en évidence expérimentale** de ce caractère acide peut être faite à l'aide d'un **pH-mètre** (un acide a un pH < 7 à 25°C) ou plus simplement à l'aide d'un **indicateur coloré** ou du **papier pH**.

3. Solubilité

Les acides carboxyliques de **petite chaîne carbonée** (c'est-à-dire possédant **moins de quatre** atomes de carbone) sont **très solubles dans l'eau**. Leur solubilité **décroit** au fur et à mesure que la **chaîne carbonée s'agrandit**.

Cette solubilité s'explique par :

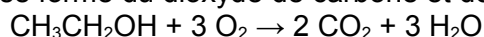
- le **caractère polaire** du groupe carboxyle ;
- la possibilité du groupe carboxyle de **former des liaisons hydrogène** avec l'eau.

II. Oxydation ménagée des alcools

TP20-1 : Oxydation ménagée des alcools

Une **oxydation ménagée** est une oxydation qui s'effectue **sans rupture de la chaîne carbonée**. La chaîne carbonée est conservée.

A contrario, on parle d'**oxydation totale** d'un alcool quand la **chaîne carbonée est détruite**. Ex : combustion totale de l'éthanol ; il se forme du dioxyde de carbone et de l'eau :



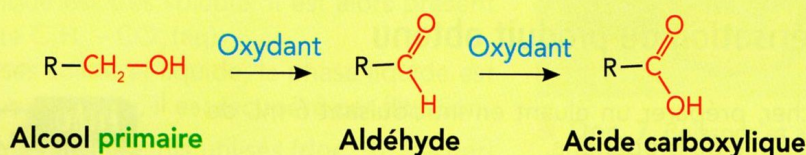
L'**oxydation ménagée** d'un alcool **est possible** pour les **alcools primaires et secondaires, mais pas pour les alcools tertiaires**. Lorsque l'**oxydant est en défaut**, elle conduit à la formation :

- d'un **aldéhyde** à partir d'un **alcool primaire**,
- d'une **cétone** à partir d'un **alcool secondaire**

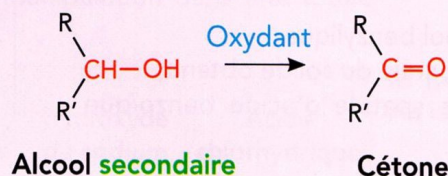
La chaîne carbonée est alors conservée : le **groupe hydroxyle perd** son atome d'**hydrogène**, ce qui entraîne la formation d'une **double liaison entre l'oxygène et le carbone** fonctionnel qui **perd** également un **hydrogène** simultanément (impossible donc avec un alcool tertiaire).

Lorsque l'oxydant est en excès, l'aldéhyde s'oxyde en acide carboxylique.

L'oxydation d'un **alcool primaire** donne un **aldéhyde** puis, lorsque l'oxydant est en excès, un **acide carboxylique**.



L'oxydation d'un **alcool secondaire** donne une **cétone**.



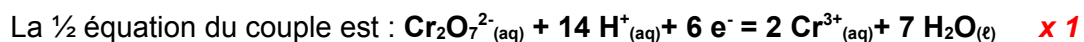
Un alcool **tertiaire** n'est pas oxydable.

Les demi-équations redox mises en jeu par les espèces organiques ont pour équation en milieu acide :

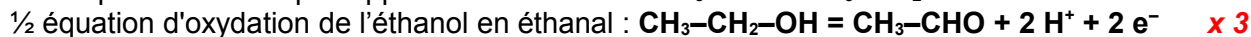
- Couple $R-CHO / R-CH_2-OH$ $R-CH_2-OH = R-CHO + 2 e^- + 2 H^+(aq)$
- Couple $R-CO_2H / R-CHO$ $R-CHO + H_2O = R-CO_2H + 2 e^- + 2 H^+(aq)$
- Couple $R-CO-R' / RR'CH(OH)$ $RR'CH(OH) = R-CO-R' + 2 e^- + 2 H^+(aq)$

Ex1 : alcootest : oxydation de l'éthanol en éthanal par l'ion dichromate.

L'oxydation ménagée de l'éthanol lors d'un test chimique d'alcoolémie met en jeu l'oxydant ion dichromate : $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (jaune-orange). C'est un oxydant dont le réducteur conjugué est l'ion chrome III, Cr^{3+} (vert).



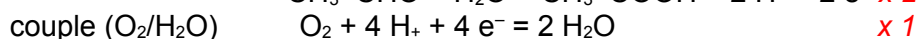
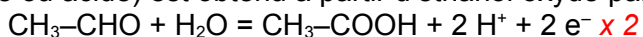
Le couple Ox/Red auquel appartient l'éthanol est $\text{CH}_3\text{-CHO} / \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$.



L'équation est : $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 3 \text{ CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH} + 8 \text{ H}^+ \rightarrow 2 \text{ Cr}^{3+} + 3 \text{ CH}_3\text{-CHO} + 7 \text{ H}_2\text{O}$ (pour 6 électrons échangés)

Ex2 : fabrication du vinaigre : oxydation de l'éthanal en acide éthanoïque

Si l'oxydant est en excès, l'éthanal obtenu peut être oxydé en acide éthanoïque. C'est ainsi que du vinaigre (un vin aigre ou acide) est obtenu à partir d'éthanol oxyde par le dioxygène de l'air.



L'équation est : $2 \text{ CH}_3\text{-CHO} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{ CH}_3\text{-COOH}$ (pour 4 électrons échangés)

applications :

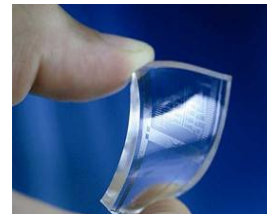
1. Écrire l'équation de l'oxydation ménagée du butan-1-ol par l'ion permanganate MnO_4^-
Couple Ox/Red : $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$
2. Quelle espèce chimique peut être obtenue si l'oxydation se poursuit par la présence de l'oxydant en excès ?
3. Mêmes questions pour le butan-2-ol.

III. Élaboration de nouveaux matériaux

A. Domaines de développement de molécules complexes

L'élaboration de **molécules à architecture complexe**, à partir de produits simples et peu coûteux, constitue l'un des nouveaux défis de l'industrie chimique, qui fabrique les matières actives pour la **pharmacie** (synthèse des médicaments), l'**agrochimie** (phytosanitaires...), la **parachimie** (peintures, adhésifs...), la **physique des matériaux** (conduction, résistance aux contraintes, ...) ...

Ex : le **graphène** (ci-contre) est un cristal plan (à 2 dimensions !) d'atomes de carbone empilés comme du graphite.



La synthèse de molécules complexes consiste à construire des édifices moléculaires en utilisant des réactions répondant à un certain nombre de **critères de sélectivité**. L'allongement des synthèses augmente graduellement la complexité, donc la valeur commerciale d'une molécule.

B. Critères de la synthèse de molécules complexes

La synthèse optimisée de molécules complexes doit répondre à cinq critères essentiels :

- Obtenir des produits toujours **plus performants** et présentant un seul type de propriété, **sans effets secondaires indésirables**.
- Reposer sur des **procédés** de synthèse "**propres**" donc respectueux de l'environnement et de rendement élevé, ce qui nécessite généralement de développer au maximum les processus catalytiques.
- Diminuer le coût de revient d'une molécule en **réduisant le nombre d'étapes d'une synthèse**.
- **Minimiser** les co-produits et les **effluents**.
- **Recycler** les **solvants**.

IV. Synthèse et hémisynthèse de molécules biologiquement actives

A. Obtention de molécules biologiquement actives

TP20-2 : Synthèse de l'acide benzoïque

Une molécule biologiquement active est une molécule qui a la propriété d'interagir avec l'organisme.

Il est possible de produire ces espèces :

- par **synthèse**, à partir de molécules simples ;
- par **hémisynthèse**, à partir d'espèces chimiques naturelles ayant une structure proche, appelées précurseurs.

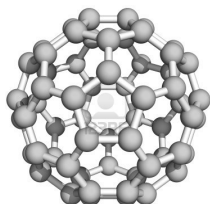
B. Rendement d'une synthèse

Lors d'une synthèse, la **masse de produit obtenue est toujours inférieure à la masse attendue** car les différentes étapes entraînent des pertes de produits.

Définition : Le rendement η d'une transformation chimique est **le rapport**, exprimé en pourcentage, **entre la masse de produit effectivement obtenu et la masse maximale attendue**, calculée avec l'hypothèse d'une réaction totale. On peut également calculer ce rapport avec les quantité de matière.

$$\eta = \frac{m_{\text{expérimentale}}}{m_{\text{attendue}}} = \frac{n_{\text{expérimentale}}}{n_{\text{attendue}}}$$

C. Nanochimie



La **nanochimie** étudie les objets dont les dimensions sont comprises entre quelques nanomètres (nm) et quelques centaines de nm (**entre 10^{-7} et 10^{-10} m**): les **nano-objets**. Ils sont généralement constitués de quelques dizaines à quelques centaines d'atomes, ions ou molécules. **Leur taille** leur confère des **propriétés particulières**. Ils présentent un **comportement spécifique** du fait de **leur structure** et de leur **géométrie**. Les scientifiques cherchent à exploiter les propriétés physiques et chimiques particulières de ces nano-objets. Ils peuvent être **naturels ou synthétiques**.