

Compte rendu LC10 : Relation structure-réactivité en chimie organique

Le correcteur n'a pas été convaincu par le plan que nous avons proposé. Je vous donne quand même ce que nous avons fait, en intégrant ses remarques, que je récapitulerai à la fin. J'ai joint aussi des schémas faits main. Cette leçon serait donnée à la fin de l'étude de la chimie organique en terminale, une fois que les principaux groupes caractéristiques auront été vus par les élèves dans les chapitres sur la spectroscopie.

Niveau : Terminale S

Prérequis : électronégativité, liaisons polaires, liaisons de Van der Waals, liaisons hydrogène, spectroscopie IR/RMN, groupes caractéristiques, catalyse, chromatographie sur couche mince.

Introduction : Lors des chapitres précédents, nous nous sommes familiarisés avec les groupes chimiques caractéristiques, notamment la fonction alcool, aldéhyde ou cétone, dont nous savons désormais détecter la présence sur une molécule grâce à l'étude des spectres IR ou RMN. Il s'agit aujourd'hui d'apprendre à reconnaître ces groupes par des tests chimiques, puis de comprendre le lien entre les atomes qui composent ces groupes et la réactivité associée.

1 Quelques tests caractéristiques

1.1 La DNPH

Dans deux tubes à essai, on place dans un du butanal (aldéhyde), et dans l'autre de la cyclohexanone (cétone). On ajoute quelques gouttes de DNPH (ce réactif est déjà préparé au labo), et on remarque l'obtention d'un précipité jaune dans les deux cas. Nous aurions dû ajouter un troisième tube, avec de l'alcool (éthanol par exemple), pour montrer qu'avec ce dernier ça ne marchait pas. Ainsi la DNPH permet de détecter la présence de la double liaison CO. On peut faire remarquer aux élèves que même si on ne distingue pas entre aldéhyde et cétone, ce test est beaucoup plus rapide que faire une spectroscopie (c'est d'ailleurs une remarque générale sur tous ces petits tests caractéristiques)!

Pour distinguer aldéhyde et cétone, on peut filtrer le précipité obtenu, et mesurer sa température de fusion (ça fait une manip en plus). Comme les températures de fusion sont tabulées pour différentes aldéhydes ou cétones, on peut alors différencier les deux réactifs. La température de fusion est de 123°C pour le précipité donné par le butanal, et de 162°C pour celui avec le cyclohexanone. Mais comme concrètement on ne pousse jamais ce genre de tests aussi loin, le correcteur ne pense pas que ce soit une bonne idée.

Remarques complémentaires : Remarques qui serviront plus pour les questions que pour présenter dans la leçon. La DNPH est une hydrazine (2,4-dinitrophénylhydrazine), c'est à dire deux fonctions amines liées. La réaction avec la fonction carbonyle est une condensation, voisine de l'acétalisation mais avec une fonction amine (voir Grécias chimie orga). Le précipité obtenu est une hydrazone, qui est une imine, connue pour avoir un point de fusion tabulé (d'où la proposition de mesurer la température de fusion).

La DNPH présente de nombreuses formes mésomères (forte délocalisation électronique). Si elle réagit avec un carbonyle qui lui aussi présente une délocalisation électronique, la délocalisation électronique est encore plus forte, et la couleur du précipité passe du jaune au rouge (effet bathochrome). Malheureusement, nous n'avons pas trouvé de biblio pour connaître les bons composés qui permettrait d'obtenir une telle distinction par la couleur. Comme l'effet bathochrome est vu au lycée, ça ferait une bonne alternative à la mesure du point de fusion.

1.2 Lever l'indétermination aldéhyde/cétone

Le nouveau réactif utilisé est la liqueur de Fehling. On le prépare en mélangeant à parts égales deux solutions déjà présentes dans le labo. Comme aldéhyde nous utilisons le glucose (à dissoudre dans un peu d'eau), comme cétone nous restons avec la cyclohexanone. Après avoir introduit un peu de liqueur de Fehling (bleu) dans le tube à essai contenant le produit à tester, on chauffe l'ensemble au sèche-cheveux tout en agitant (il faut un peu le coup de main). Il apparaît alors avec le glucose un précipité rouge brique, et pas avec la cétone ! Nous avons donc levé l'indétermination aldéhyde cétone.

Remarques pour les questions : La réaction repose sur les propriétés réductrices de l'aldéhyde que la cétone n'a pas. L'aldéhyde réduit les ions cuivriques Cu(II) (qui sont sous forme de complexes avec des ions tartrates) en oxydes cuivreux Cu(I), qui est le précipité rouge brique. Nous avons utilisé le glucose car il est soluble dans l'eau, contrairement au butanal. Avec le butanal, le test fonctionne aussi, mais il faut agiter plus vigoureusement pour que la réaction se fasse (il faut se faire rencontrer les deux phases), donc le risque de projection est assez fort.

1.3 Test de Lucas

Regardons les tests que nous avons menés jusqu'à présent : la DNPH nous a permis de distinguer alcool d'aldéhyde et cétone, la liqueur de Fehling nous a permis de distinguer aldéhyde de cétone. Le test que nous allons réaliser maintenant va nous permettre de distinguer la classe d'un alcool. La classe d'une fonction est le nombre de carbones voisins du carbone portant la fonction. On place dans trois tubes à essai trois alcools de classes différentes : du butan-1-ol (primaire), du butan-2-ol (secondaire), du 2-méthylbutan-2-ol (tertiaire). On ajoute 10 mL de réactif de Lucas (ce réactif est lui aussi déjà préparé dans le labo). Pour l'alcool tertiaire, on constate l'apparition de deux phases immédiatement. Pour le secondaire, une émulsion apparaît au bout de quelques minutes. Enfin rien ne se passe pour l'alcool primaire.

Ce nouveau test permet lui d'aller encore plus loin dans la détermination de la structure de la molécule : on connaît la classe de la fonction.

Commentaires pour les questions On ne peut pas le dire dans la leçon car c'est hors programme, mais la réaction du test de Lucas est une S_N1 , qui passe par la formation d'un carbocation. Cette réaction illustre donc parfaitement la leçon, la structure de la molécule (ici sa classe), influe sur sa capacité à former un carbocation (les carbocations les plus stables sont de classes élevées), donc directement sur sa réactivité.

Conclusion Nous avons vu dans cette première partie quelques tests caractéristiques, ce qui laisse entendre qu'en fonction du groupe caractéristique (soit la structure de la molécule), on a une certaine réaction chimique. Nous allons comprendre dans la deuxième partie au niveau moléculaire comment sont modélisées les réactions chimiques.

La biblio pour les tests caractéristiques se trouve dans le BUP juin 2004 p975 (notamment les températures de fusion des hydrazones). Le livre *400 manipulations en chimie organique*, volume 2, de JP Bayle contient aussi beaucoup d'informations.

2 Un exemple de réaction chimique : l'estérification

On réalise en expérience introductive la synthèse de l'ester de poire au micro-ondes (voir *Florilège de chimie pratique*, Florance Daumarie), ce qui a l'avantage d'être très rapide. Il suffit de verser les réactifs, l'alcool, l'acide carboxylique et un peu d'acide sulfurique, dans un erlenmeyer, et le mettre au micro-ondes. Attention à ne pas mettre trop de puissance, sous peine de brûler l'ester (la solution devient marron, voire noire). Donc il faut absolument le tester pendant la préparation. C'est cette réaction qu'on va chercher à comprendre du point de vue moléculaire.

2.1 Réactivité des sites mis en jeu

Sur la figure 1 j'ai dessiné les trois espèces rentrant en jeu dans cette réaction : les deux réactifs, l'alcool et l'acide carboxylique, et le produit, l'ester de poire. Rappelons la définition de l'électronégativité, c'est la capacité d'un atome engagé dans une liaison avec un autre atome à attirer le doublet d'électrons constituant la liaison vers lui. Comme l'atome d'oxygène est plus électronégatif que celui de carbone, il apparaît des charges partielles sur certains atomes des molécules de réactifs (voir figure 2). Le carbone lié aux deux oxygènes de l'acide carboxylique est alors chargé positivement, il est appauvri en électrons et aura tendance à les accepter. Par contre, l'oxygène de l'alcool est lui chargé négativement, il est riche en électrons et aura tendance à les donner.

2.2 Mécanisme réactionnel

Un mécanisme réactionnel modélise le déroulement d'une réaction chimique à l'échelle moléculaire. Il décrit les étapes successives de rupture et de formation de liaisons au sein d'une molécule. Dans la plupart des cas, la rupture/formation des liaisons se fait par migration du doublet d'électrons entre le site donneur et le site accepteur.

On distingue trois types de réactions chimiques : la substitution, l'addition et l'élimination. Dans une substitution, un atome ou groupe d'atomes est remplacé par un autre atome ou groupe d'atomes. Lors d'une addition, un atome ou groupe d'atomes est ajouté à la molécule, sans que celle-ci ne perde d'atomes. Dans une élimination, un atome ou groupe d'atomes est ôté à la molécule sans que celle-ci ne gagne d'atomes.

Sur la figure 3 est représenté un exemple de mécanisme de substitution, la formation du iodométhane. Le carbone portant l'atome de chlore est chargé positivement du fait de la présence

du chlore plus électronégatif. Le doublet de l'ion iodure se déplace alors vers le carbone, et la liaison carbone chlore se rabat sur le chlore, ce qui donne l'iodométhane et l'ion chlorure. C'est un mécanisme en une seule étape.

Le mécanisme de l'estérification est lui un mécanisme en plusieurs étapes, qui va nous permettre de voir un exemple d'addition, d'élimination, et de catalyse acide. Ce mécanisme est représenté figure 4.

La première étape est une étape de catalyse acide, il rend l'atome de carbone de l'acide carboxylique, déjà identifié comme site accepteur d'électrons, encore plus accepteur car désormais il lui manque un électron (on dit qu'il présente une lacune électronique). Ensuite, le doublet de l'oxygène de l'alcool, déjà identifié comme site donneur d'électrons, vient se greffer sur le carbone chargé positivement de l'acide. Cette deuxième étape est un mécanisme d'addition. Vient ensuite une étape qu'on passera sous silence. Enfin la dernière étape consiste au départ de l'eau, et à la régénération du catalyseur. C'est donc un mécanisme d'élimination.

En plus des deux types de mécanismes, addition et élimination, dont il nous manquait des exemples, cette réaction permet de comprendre en quoi consiste une catalyse au niveau moléculaire. L'ion hydrogène permet de rendre le carbone de l'acide encore plus en manque d'électrons, ce qui accélère la réaction, et il est régénéré en fin de réaction, donc n'intervient pas dans le bilan de la réaction.

Conclusion : Nous connaissons désormais le modèle utilisée pour comprendre les réactions chimiques. Nous allons dans une dernière partie nous pencher sur un effet plus fin de la structure des molécules sur leur réactivité, en travaillant sur un mécanisme voisin de l'estérification.

Commentaires : Le mécanisme de formation du iodométhane est un mécanisme de Sn2. Les définitions de mécanisme réactionnel ou des différents types de mécanisme ont été trouvés dans le Belin de chimie terminale, nouvelle édition. L'étape pudiquement passée sous silence est une étape de prototropie (échange de protons). Le correcteur n'a pas été convaincu par notre mécanisme, avec présentation de la catalyse acide d'entrée de jeu. Il préférerait d'abord la présentation du mécanisme sans catalyse, montrer par l'expérience que ça marche pas, puis un mécanisme avec catalyse, quitte à supprimer la dernière partie.

3 Influence de la position de la fonction sur la réactivité

3.1 Présentation de l'expérience

L'expérience que nous allons faire est extraite de *La chimie expérimentale tome 2 : chimie organique et minérale*, de Barbe et Le Maréchal, sur la réactivité des nitrophénols. Nous allons travailler avec deux réactifs qui diffèrent seulement par la position de la fonction alcool, le 2-nitrophénol et le 4-nitrophénol. On fait réagir ces composés avec du chlorure d'éthanoyle, qui s'apparente à un acide carboxylique en plus réactif. La fonction alcool des nitrophénols doit réagir avec le chlorure d'éthanoyle, comme lors d'une réaction d'estérification. On prélève une goutte du mélange réactionnel afin de procéder à une CCM.

Commentaires : Je n'ai pas décrit complètement le protocole, mais c'est très bien fait dans le Maréchal. Il faut faire attention lors de l'hydrolyse du chlorure d'éthanoyle restant après la réaction d'estérification au risque de projection, car la réaction est exothermique. Il faut travailler dans un bain de glace, en ajoutant doucement l'eau (et même avec toutes ces précautions, nous n'avons jamais réussi à ne pas faire de bulles, qui sont d'ailleurs dues au dégagement de HCl). Toutes les subtilités du protocole sont bien expliquées dans le livre.

3.2 Révélation de la CCM et interprétation

Les résultats attendus sont aussi très bien présentés et interprétés dans le livre, et nous avons obtenu les mêmes résultats, sans trop de peine. L'analyse CCM permet de dire que le 2-nitrophénol n'a pas réagi, alors que le 4-nitrophénol oui. En fait, la fonction alcool du 2-nitrophénol, comme elle est plus proche du groupe nitro que le 4-nitrophénol, est engagé dans une liaison hydrogène avec le groupe nitro. Ainsi, on peut réutiliser la notion de liaison hydrogène déjà vue en première : l'atome d'hydrogène est à la fois lié à un atome plus électronégatif (liaison polaire que l'on croise souvent) et à un autre atome via le doublet non liant qu'il porte. Cette liaison hydrogène intramoléculaire, directement lié à la structure de la molécule, influe sur la réactivité de la molécule, car la fonction alcool étant inhibée par cette liaison interne, elle ne peut pas réagir avec le chlorure d'hydrogène.

En plus, cette inhibition de la fonction alcool se retrouve dans l'interprétation des hauteurs de migration des différents composés sur la silice. La silice présente des atomes d'hydrogène ou des doublets non liants susceptibles d'être engagés dans une liaison hydrogène. Si la molécule à identifier peut aussi s'engager dans de telles liaisons, elle interagira fortement avec la silice et ne migrera pas très haut. Dans le cas contraire, elle interagira plus avec l'éluant et migrera haut. Comme dans le 2-nitrophénol, les éléments susceptibles de participer aux liaisons H sont inhibés (ils sont déjà liés entre eux), ils ne se lient pas à la silice et cette molécule migre haut. Dans le cas contraire, avec le 4-nitrophénol, les interactions avec la silice sont fortes car les groupes sont libres, et ce composé ne migre quasiment pas. Donc cette expérience est intéressante car elle permet de voir en quoi l'existence de liaisons intramoléculaires inhibe certaines réactions, une inhibition qui permet de comprendre les différentes hauteurs de migration sur la silice, et donc de rappeler le principe de la CCM : séparation des composés grâce à leurs affinités différentes avec la phase fixe (silice) ou la phase mobile (éluant).

Commentaires du correcteur : Le correcteur est sceptique quant à l'interprétation de cette expérience. En effet, le traitement complet de l'expérience demande de faire la même manip avec le 2-nitrophénol mais en catalyse acide, et on constate qu'avec cette catalyse l'estérification se fait. Le problème est qu'une telle catalyse ne devrait pas être nécessaire avec les chlorures d'alkanoyle, qui sont les composés carboxyliques les plus réactifs (ils ne nécessitent pas d'assistance électrophile). Il faut plutôt interpréter l'action de l'acide non pas comme assistance électrophile, mais comme un moyen de casser la liaison hydrogène intramoléculaire.

Conclusion générale : Ce qu'il faut retenir de cette leçon est le principe de mécanisme réactionnel : en identifiant les sites donneurs et accepteurs d'électrons, on va prévoir les migrations de doublets électroniques donnant les nouvelles liaisons créées par la réaction chimique.

Ces sites donneurs et accepteurs sont dus aux atomes alentours (leurs électronégativités) d'où le lien avec la structure. Enfin, on peut retenir une influence plus fine de la structure sur la réactivité : l'existence de liaisons intramoléculaires qui empêchent certains groupes de réagir.

4 Questions

Je reprends ici l'ensemble des questions posées par le correcteur, mais j'ai déjà répondu à certaines d'entre elles.

Qu'est ce qu'une hydrazone ? Mécanisme de la précipitation Je vous renvoie au Grécias.

Réaction du test à la liqueur de Fehling ? De même, ou au BUP déjà cité

Réaction du test de Lucas ? Même remarque

Que signifie acide éthanoïque glacial ? C'est de l'acide éthanoïque pur.

Comment évolue l'électronégativité dans le tableau périodique des éléments ? Elle augmente de bas en haut et de gauche à droite. Elle est maximale pour le Fluor.

Pourquoi les gaz nobles sont ils exclus de cette échelle d'électronégativité ? Comme ils se lient à aucun autre atome (couche de valence saturée), ils ne sont pas prêts d'attirer vers eux le doublet qui les lient à un autre atome. La notion d'électronégativité ne s'applique pas par définition à ces atomes.

Quelle est la définition du moment dipolaire ? Le moment dipolaire \mathbf{p} est tel que $\mathbf{p} = \delta d \mathbf{u}$ avec δ la charge partielle, d la distance entre les deux atomes, et \mathbf{u} le vecteur unitaire allant de l'atome chargé négativement vers celui chargé positivement. Il se mesure en coulomb mètre.

Dessiner le moment dipolaire de la molécule d'eau On trouve aussi ça dans le Grécias.

Quel est l'adjectif qui caractérise les étapes successives décrites par un mécanisme ? Ce sont des étapes élémentaires.

Existe-t-il différents types de substitution ? Oui, il y a les substitutions nucléophiles, Sn1 et Sn2, ou les substitutions électrophiles aromatiques.

Une substitution se fait elle toujours en une étape ? Non, la Sn1 par exemple.

5 Remarques et bibliographie

Comme je l'ai déjà précisé, le correcteur n'est pas satisfait du plan. La première partie sur les tests caractéristiques sert pas à grand chose, et la dernière partie est trop compliquée, surtout si l'interprétation est sujette à controverse. Pour les tests caractéristiques, il faut nécessairement le faire pour un composé avec lequel ça ne marche pas. Attention à ne pas utiliser dans la leçon des termes trop compliqués (nomenclature officielle de l'ester de poire, ou hydrazone). Enfin, on ne fait pas sentir l'eren à l'examineur, ou on ne pose pas la plaque de silice sur son bureau.

J'ai précisé à chaque partie les livres utilisés, on retiendra le BUP de juin 2004 sur les tests caractéristiques, le *Florilège de chimie pratique*, Florance Daumarie, le Grécias de Chimie orga, et le Maréchal *Chimie expérimentale, chimie organique et minérale*.