

LC 10 Relation structure réactivité en chimie organique

Clara Schattner
Oral blanc, 19/05/16

Biblio

- [1] Nathan TS Sirius
- [2] Le Maréchal Tome 2
- [3] BUP 865, 06/04

Intro :

Quand on boit du jus de citron ou de l'alcool, on n'a pas la même sensation => les acides et les alcools n'ont pas la même réactivité avec nos récepteurs gustatifs ! Différence = pas la même fonction

Structure =

- groupes fonctionnels
- environnement de la fonction
- position relative des fonctions

[On peut voir plein de choses différentes dans la notion de *structure*, ça peut être une bonne ouverture en conclusion ! Sinon, le correcteur a dit que c'était important de définir ce qu'on entendait par structure dès l'intro, en plus ça a l'avantage d'annoncer le plan]

I- Réactivités spécifiques des groupes fonctionnels

1- Sites donneurs et accepteurs [1]

Définition de l'électronégativité

Définition des sites donneurs et accepteurs, des charges partielles et de la polarisation d'une liaison

Donner un exemple (j'ai fait le raisonnement sur la liaison C-Mg)

2- Réactivité des aldéhydes et des cétones [3]

Formule topologique d'un aldéhyde et d'une cétone, d'un alcool, dire que la liaison carbonyle est beaucoup plus polarisée que la liaison alcool et montrer les sites accepteurs. (Donner les noms des espèces dessinées)

Test à la 2,4-DNPH

Formule de la 2,4-DNPH, montrer le site donneur.

[Manip 1 : tester le benzaldéhyde, la cyclohexanone et l'éthanol] (attention à l'ordre d'insertion des réactifs)

[après coup, je me dis que c'est sûrement mieux de faire le test avant pour la « démarche d'investigation », même si je n'ai pas eu de remarques du correcteur à ce sujet]

Résultats : seules les aldéhydes et cétones réagissent avec la 2,4-DNPH => réactivité de la liaison carbonyle

Mais comment on fait pour différencier les aldéhydes et les cétones ?

Les aldéhydes ont une réactivité d'oxydo-réduction, contrairement aux cétones.

Ecrire le couple pour un aldéhyde simple et la demi-équation (Attention, dans le BUP la demi-équation est écrite en milieu basique mais avec la forme acide du couple, ça a choqué le correcteur... L'écrire en milieu acide du coup !)

Test de la liqueur de Fehling

[Manip 2 : Attention : faire la liqueur de Fehling dès le début de la préparation avec le benzaldéhyde et la cyclohexanone et en direct avec la cyclohexanone et le glucose. Le benzaldéhyde n'étant pas miscible avec la phase aqueuse de la liqueur de Fehling, la réaction est très très longue ! En direct on ne peut donc pas montrer que ça réagit... En revanche le glucose est un hémiacétal (se préparer à la question) et est miscible avec la phase aqueuse donc ça marche très bien ! Faire quand même le test sur le benzaldéhyde pour montrer que ça marche bien mais qu'il faut attendre longtemps, et du coup il faut également faire le test sur la cétone dans les mêmes conditions]

Résultats : seuls les aldéhydes réagissent avec la liqueur de Fehling

II- Différence de réactivité en fonction de l'environnement des fonctions

1- Classes des alcools [3]

Définition des alcools primaires, secondaires et tertiaires avec un exemple et leurs noms (attention à la nomenclature, il faut bien écrire les tirets entre les lettres et les chiffres et tout attacher !)

Comment les différencier ?

Test de Lucas

[Manip 3 : J'ai pris le butan-1-ol, le butan-2-ol et le méthylpropan-2-ol]

L'alcool tertiaire réagit très bien avec le réactif, c'est plus long pour le secondaire (on voit quand même deux phases, mais c'est pas super net)

Résultats : blabla au tableau

2- Différence de réactivité des classes d'alcools dans l'estérification [2]

On voit bien que les alcools tertiaires sont beaucoup plus encombrés que les alcools tertiaire => la liaison est plus ou moins accessible, c'est ce qu'on appelle la gêne stérique et ça va beaucoup jouer sur la réactivité

[Manip 4 : inspirée du LM2, mais avec des alcools différents. J'ai voulu montrer que si on prend un alcool primaire ça marche bien, mais qu'on n'a pas de produits avec un alcool tertiaire. J'ai donc lancé deux estérifications avec des montages à reflux, l'une avec du pentan-1-ol, l'autre avec du 2-méthylbutan-2-ol sur conseil de Jonathan, et pour l'acide toujours l'acide éthanoïque. J'ai chauffé 40 minutes, histoire qu'il y ait bien eu réaction mais pas trop quand même pour éviter d'avoir un peu de produit pour l'alcool tertiaire qui est censé réagir un peu quand même]. Ensuite CCM, avec 3 dépôts : l'alcool, l'acide et le milieu réactionnel. Le but c'est de montrer que pour l'alcool primaire on va avoir 3 tâches pour le

dépôt du milieu réactionnel, avec les 2 réactifs et du coup l'ester, alors que pour l'alcool tertiaire on n'aurait que 2 tâches. Pour la CCM j'ai utilisé l'éluant proposé par LM2, c'est-à-dire du cyclohexane et de l'éther diéthylique (3 :1). Petit souci, je n'ai rien vu du tout sur la CCM... Je ne sais pas pourquoi. Soit l'éluant n'est pas pertinent, soit les produits que j'ai utilisés ne se révèlent pas à la lampe à UV, soit je n'ai pas mis assez de produits sur la plaque (malgré les 2 essais), ou peut-être autre chose qui m'échappe !]

Redire les rendements qu'on est censé avoir avec des alcools primaires (66%), secondaires (60%), tertiaires (5%)

[Je ne sais pas si je garde cette manip, vu qu'elle n'a pas très bien marché... On peut aussi parler d'oxydation ménagée pour différencier les classes d'alcools, c'est plus simple et ça permet de réutiliser le I, mais je crois que ça fait plaisir au jury de voir une synthèse orga, et surtout ça évite de refaire des tubes à essai tout le long de la leçon]

III- Positions relatives des fonctions et réactivité

1- Stéréoisomérisation

Impossibilité de tourner autour d'une liaison C=C
Définition isomères Z et E

2- Réactivité acido-basique d'isomères Z et E [2]

Présenter les acides maléiques et fumariques

[Manip 5 : dosage de l'acide maléique => on remonte au pKa2 (attention, pas au premier car l'acide est déjà différencié, l'explication est dans le LM2)
+ éventuellement simulation du dosage de l'acide fumarique (il n'est pas dans ChimGéné mais on peut faire la simulation d'un diacide, et normalement préciser les pKa (à vérifier))]

Donner les pKa1 et 2 des deux acides, c'est pas pareil à cause des interactions entre les groupes fonctionnels dans l'acide maléique

Conclusion :

Ouvrir sur les autres types de *structure* dont on aurait pu parler

Super important en pharmacologie : le but c'est de modifier une molécule jusqu'à ce qu'elle ait une réactivité maximale avec la cible (souvent un récepteur biologique compliqué) => on essaie des trucs et on change les fonctions et leurs positions relatives jusqu'à ce que ça marche ☺ (pour plus d'infos, internet ! il faut chercher « SAR » pour Structure Activity Relationship)

Questions

- C'est quoi le réactif de Lucas ?
- Quel est le produit formé pour l'alcool tertiaire ?
- Pourquoi la stabilité du carbocation joue sur la vitesse de réaction (différence alcool tertiaire et secondaire)

- Représentation du glucose ? Pourquoi c'est un aldéhyde ? Comment on sait qu'il y a bien la forme ouverte dans la solution de glucose ?
- Autre test caractéristique des aldéhydes/cétones ? C'est quoi le réactif de Tollens ?
- Nom de la 2,4-DNPH ?
- Quelle est la réaction mise en jeu entre la 2,4-DNPH et le carbonyle ? (une condensation)
- L'électronégativité est-elle caractéristique d'un atome ? (non, d'un élément !)
- Comment elle varie dans la CP ?
- Du coup c'est l'hélium le plus électro-négatif ?