

COMPOSES ORGANIQUES OXYGENES

Rappels :

| | | | |
|-------------|-------|-----------|----------------------------|
| Oxygène (O) | Z = 8 | $K^2 L^6$ | $\overline{\underline{O}}$ |
|-------------|-------|-----------|----------------------------|

2 modes de liaison $\left\{ \begin{array}{l} -\overline{\underline{O}}- : \text{deux liaisons simples} \\ =\overline{\underline{O}} \text{ une double liaison} \end{array} \right.$

ETUDE DE SIX FAMILLES :

| | |
|------------------------------|---|
| $-\overline{\underline{O}}-$ | Alcool Ether-oxyde |
| $=\overline{\underline{O}}$ | Aldéhyde et cétone Acide carboxylique et ester |

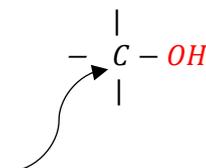
1^{ère} PARTIE : NOMENCLATURE DES COMPOSES ORGANIQUES OXYGENES

I. ALCOOLS ET ETHERS-OXYDES

1. ALCOOLS

1.1 Définition

Un alcool est un composé dont la molécule possède un groupe **hydroxyde (-OH)** lié à un atome de carbone **tétraédrique**



Atome de carbone **fonctionnel**

Exemples :

| | |
|--|---|
| $CH_3 - OH$ | $CH_3 - CH_2 - OH$ |
| $CH_3 - CH_2 - CHOH - CH_3$ | $\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ CH_3 - CH_2 - C - OH \\ \\ CH_3 \end{array}$ |
| La formule générale d'un monoalcool est R-OH | |

Si le radical **R** est un groupe alkyle, l'alcool correspondant est saturé et est appelé **alcool** de formule brute est : $C_n H_{2n+2} O$ ou $C_n H_{2n+1} OH$

1.2 Nomenclature des alcools

- Rechercher la chaîne carbonée la plus longue (chaîne principale) portant le carbone fonctionnel (carbone porteur du groupe fonctionnel OH)
- Numérotter la chaîne principale pour avoir le plus petit indice de position du carbone fonctionnel

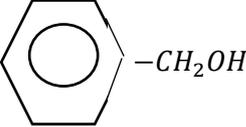
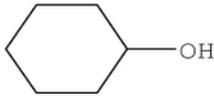
- Identifier les groupes alkyles **si** la chaîne principale est ramifiée
- Le nom de l'alcool est formé d'un préfixe décrivant la chaîne principale suivi de l'indice de position du groupe hydroxyle plus la terminaison **ol**
- On tient compte des groupes alkyles fixés sur la chaîne principale en indiquant leur indice de position devant leur nom

Exemples :

| | |
|--|--|
| CH_3OH { méthanol alcool méthyl ique | $CH_3 - CH_2OH$ { éthanol alcool éthyl ique |
| $CH_3 - CH_2 - CHOH - CH_3$ butan-2-ol | $CH_3 - CH_2 - CHOH - CH - CH_3$ CH_3 2-méthylpentan-3-ol |
| Donner la formule semi-développée du 4-éthyl-2,2,3,4-tétraméthylhexan-3-ol | |

Remarques :

- monoalcools avec R différent du groupe alkyle

| | |
|---|--|
|  phénylméthanol ou alcool benzylique |  cyclohexanol |
|---|--|

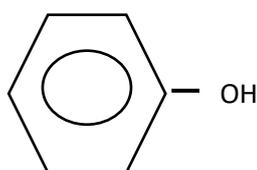
- Polyalcools ou polyols

| | |
|--------------------------|---|
| $CH_2OH - CH_2OH$ | éthane-1,2- diol glycol |
| $CH_2OH - CHOH - CH_2OH$ | propane-1,2,3- triol glycérol |

- Le phénol : alcool **aromatique**

Le groupe hydroxyde **OH** n'est pas lié à un atome de carbone **tétraédrique**.

Le phénol est une molécule aromatique, possédant un groupe hydroxyle OH fixé sur un atome de carbone d'un cycle benzénique. D'après l'Union Internationale de Chimie Pure Appliquée (**UIPAC**), il est considéré comme un alcool



1.3 Classe des alcools

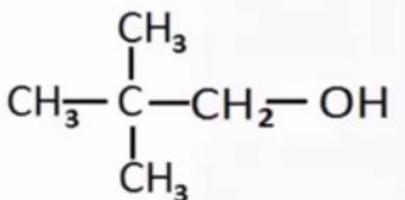
La classe d'un alcool est définie en fonction du nombre d'atomes de carbone directement relié au carbone fonctionnel

- **Alcool primaire ou alcool**

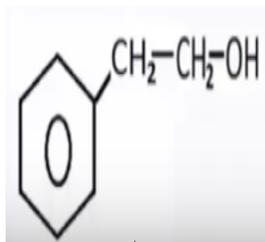
Le carbone fonctionnel est lié à zéro ou un atome de carbone. La formule générale est :



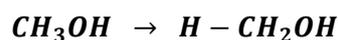
Exemple :



Diméthylpropan-1-ol



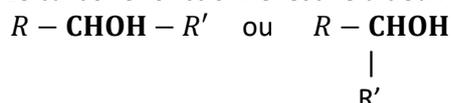
2-phényléthanol



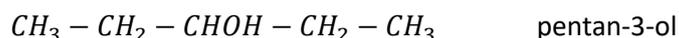
méthanol

- **Alcool secondaire ou alcool II**

Le carbone fonctionnel est lié à deux atomes de carbone. La formule générale est :



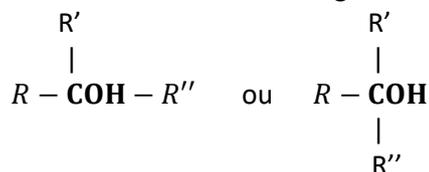
Exemple :



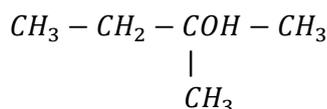
Classe de l'alcool \neq indice de position du carbone fonctionnel

- **Alcool tertiaire ou alcool III**

Le carbone fonctionnel est lié à 3 trois atomes de carbone. La formule générale est :



Exemple :



2. ETHERS-OXYDES

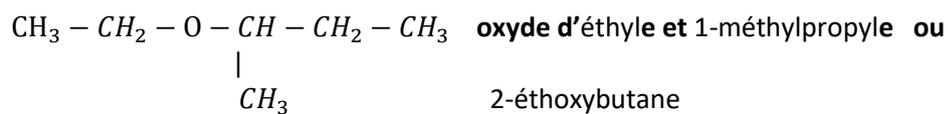
Un éther-oxyde est un composé organique de formule générale $R - O - R'$. Si les radicaux R et R' sont des groupes alkyles, la formule brute est $C_nH_{2n+2}O$

Le nom d'un éther-oxyde est obtenu

- Soit en faisant suivre **oxyde** du nom des deux groupes alkyle classés par ordre **alphabétique**
- Soit en remplaçant « **yle** » du nom du plus petit groupe alkyle (chaîne carbonée la moins longue) par « **oxy** » suivi du nom de l'alcane dérivant de l'autre groupe alkyle

Exemples :





Donner la formule semi-développée de l'oxyde de 1-méthyl-1,2,2-triméthylpentyle et de méthyle

Exercice : Recherche d'isomères

Donner tous les isomères du composé organique de formule $C_4H_{10}O$

Formule générale $C_nH_{2n+2}O$ pour $n = 4$ on a $C_4H_{10}O$ Alcools et éthers-oxydes

Alcools

| | |
|--|--|
| | |
| | |

Ether-oxydes

| | | |
|--|--|--|
| | | |
|--|--|--|

II. ALDEHYDES ET CETONES

Les aldéhydes et les cétones possèdent en commun le groupe **carbonyle** $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$ ou $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{O}-$

1. ALDEHYDES

Les aldéhydes sont des composés organiques de formule $R-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{H}$ ou $R\text{CHO}$

Si le radical R est un groupe alkyle, la formule brute est $C_nH_{2n}O$

Nomenclature :

Le suffixe correspondant aux **aldéhydes** est : **al**

L'atome de carbone du groupe carboxyle porte toujours le numéro 1 ; l'indice 1 est omis.

Les indices des substituants sont numérotés à partir du carbone portant la fonction carbonyle

Nom de l'aldéhyde : nom alcane correspondant (-e) + al

| <u>Aldéhyde</u> | <u>Nom</u> |
|--|---------------------------------|
| $\begin{array}{c} \text{H} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{O} \end{array}$ | |
| $\begin{array}{ccccccc} & \text{CH}_3 & & & \text{O} & & \\ & & & & & & \\ \text{CH}_3 - & \text{CH} - & \text{CH} - & \text{CH}_2 - & \text{C} & - & \text{H} \\ & & & & & & \\ & & \text{CH}_3 & & & & \end{array}$ | |
| | 3-éthyl-4-méthylpentanal |
| | 2,3-diméthylhexanal |
| | 2-éthyl-2,3-diméthyl-octanal |
| | 5-éthyl-4,6,6-triméthylheptanal |

Écrire la formule semi-développée du phénylméthanal ou benzaldéhyde

.....

.....

.....

.....

.....

2. CETONES

Les cétones sont des composés organiques de formule générale $R - \overset{\text{O}}{\parallel}{C} - R'$ ou $R - CO - R'$

Si les radicaux R et R' sont des groupes alkyles alors la formule brute est $C_nH_{2n}O$

Nomenclature :

Le suffixe correspondant aux **cétones** est : **one**

Nom de la cétone : nom alcane correspondant (- e) + **one**

Lors de la numérotation de la chaîne principale, donner au carbone du groupe carbonyle l'indice de position le plus petit

Exemples :

| <u>Cétones</u> | <u>Noms</u> |
|--|--------------------------------------|
| $ \begin{array}{ccccccc} & & CH_3 & & & & \\ & & & & & & \\ CH_3 & - & CH & - & CH & - & CH_2 - C - CH_3 \\ & & & & & & \\ & & & & CH_3 & & O \end{array} $ | |
| $CH_3 - CO - CH_3$ | |
| | pentan-3-one |
| | 4-éthyl-3, 5,5-triméthylheptan-2-one |

Exercice : Ecrire la formule semi-développée de la 5-méthylcyclohexanone

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

Exercice : Recherche d'isomères

Donner tous les isomères de formule $C_5H_{10}O$

Formule générale $C_nH_{2n}O$ pour $n = 5$ on a C_5H_{10} Aldéhydes ou cétones

Aldéhydes

| | |
|--|--|
| | |
|--|--|

| | |
|--|--|
| | |
|--|--|

Cétones

| | | |
|--|--|--|
| | | |
|--|--|--|

III. ACIDES CARBOXYLIQUES ET ESTERS

1. ACIDES CARBOXYLIQUES

Les acides carboxyliques sont des composés organiques dont la molécule contient le groupe :



La formule des acides carboxyliques est $R - \text{COOH}$. Si R est un groupe alkyle, alors la formule brute est $C_nH_{2n}O_2$

Nomenclature des acides alcanoïques : acide_nom alcane correspondant (-e) + oïque

La chaîne principale est choisie de telle façon qu'elle contienne le groupe -COOH, puis on applique les critères habituels de nomenclature.

L'atome de carbone du groupe -COOH porte toujours le numéro 1 ; l'indice 1 est omis.

Exemples

| | |
|-----------------------------|--|
| $H - \text{COOH}$ | |
| $\text{CH}_3 - \text{COOH}$ | |

| | |
|---|----------------------------------|
| $\begin{array}{ccccccc} \text{CH}_3 & - & \text{CH} & - & \text{CH} & - & \text{CH} & - & \text{COOH} \\ & & & & & & & & \\ & & \text{CH}_3 & & \text{C}_2\text{H}_5 & & \text{CH}_3 & & \end{array}$ | |
| | Acide 2-éthyl-2-méthylbutanoïque |

Remarque :

• **Diacides**

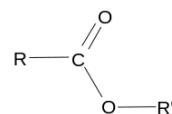
| | |
|--------------------------|---------------------|
| $HOOC - COOH$ | Acide éthanedioïque |
| | Acide oxalique |
| $HOOC - (CH_2)_4 - COOH$ | Acide hexanedioïque |
| | Acide adipique |

• **Acides carboxyliques aromatiques**

| | |
|--|----------------------|
| | acide benzoïque |
| | Acide orthophtalique |
| | Acide paraphtalique |

2. ESTERS

Les esters sont des composés organiques de formule générale $RCOOR'$ ou $R' \neq H$



Si les groupes R et R' sont des groupes alkyles, la formule brute des esters est : $C_nH_{2n}O_2$

Nomenclature d'un ester

Le groupe $RCOO$ est appelé groupe **carboxylate**. Pour nommer ce groupe, on part de l'**acide carboxylique correspondant** ($RCOOH$), on enlève **acide** et on remplace « **oïque** » par « **oate** »

Nom ester : nom du groupe carboxylate de nom du groupe alkyle

| | |
|---------------------|------------------------|
| $CH_3COOCH(CH_3)_2$ | éthanoate d'isopropyle |
| | méthanoate d'éthyle |

2-éthyl-3-méthylpentanoate de 2,3-diméthylbutyle :

Benzoate de méthyle

2-méthylbutanoate d'éthyle

Exercice : Donner tous les isomères des composés de formule brute $C_5H_{10}O_2$

$n = 5 \quad C_nH_{2n}O_2 \begin{cases} \text{acide carboxylique} \\ \text{ester} \end{cases}$

ACIDES CARBOXYLIQUES

| | |
|--|--|
| | |
| | |

ESTERS

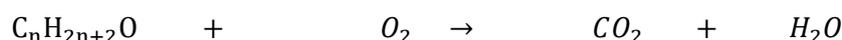
| | |
|--|--|
| | |
| | |
| | |

| | | |
|--|--|--|
| | | |
|--|--|--|

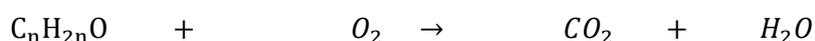
2^{ème} PARTIE : PROPRIETES CHIMIQUES

I. COMBUSTION COMPLETE OU OXYDATION BRUTALE

1. ALCOOL ET ETHER-OXYDE



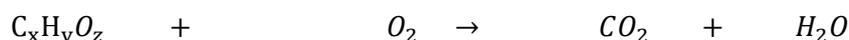
2. ALDEHYDE ET CETONE



3. ACIDE CARBOXYLIQUE ET ESTER



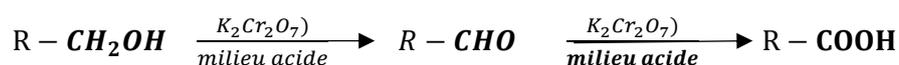
GENERALISATION



II. OXYDATION MENAGEE

C'est une oxydation sans destruction de la chaîne carbonée. Elle peut se faire en présence de :

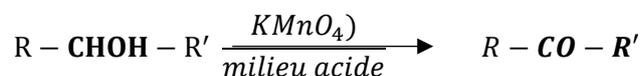
- Du dioxygène de l'air en présence du cuivre à 300 °C
- D'oxydants forts tels que le dichromate de potassium ($K_2Cr_2O_7$) ou le permanganate de potassium ($KMnO_4$) en milieu acidifié



Alcool I

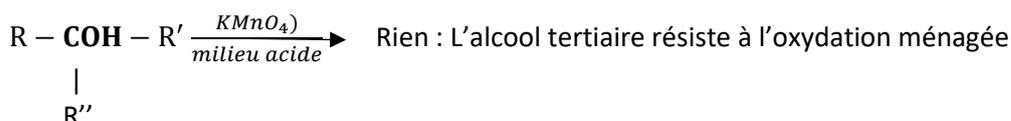
Aldéhyde

Acide carboxylique



Alcool II

Cétone



Remarque :

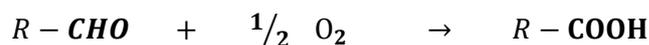
- Alcool Primaire : $\xrightarrow[\text{milieu acide}]{\text{oxydant en défaut}}$ **Aldéhyde**
- Alcool primaire : $\xrightarrow[\text{milieu acide}]{\text{oxydant en excès}}$ **Acide carboxylique**

1. Réaction d'oxydation par le dioxygène de l'air

- Oxydation de l'alcool primaire en aldéhyde par le dioxygène de l'air



- Oxydation de l'aldéhyde par le dioxygène de l'air



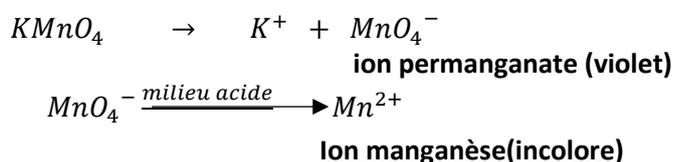
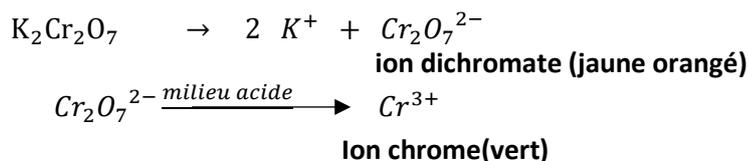
- Oxydation de l'alcool primaire en acide carboxylique



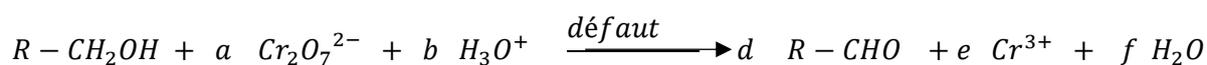
- Oxydation de l'alcool secondaire en cétone



2. Réaction d'oxydation par le dichromate de potassium ou le permanganate de potassium



Exemples : (cours d'oxydoréduction Equilibrer l'équation-bilan suivante :



Pour équilibrer cette équation-bilan, on applique

- Conservation de la charge électrique
- Conservation des atomes

.....

.....

.....

.....

.....

.....

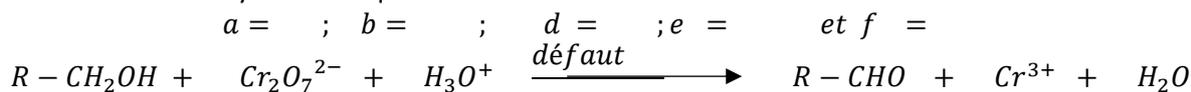
.....

.....

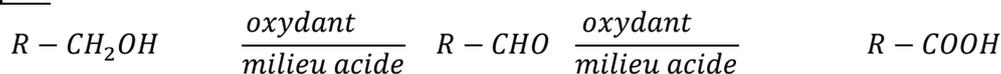
.....

.....

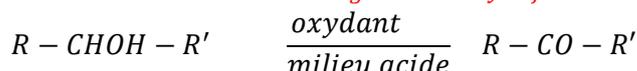
La résolution de ce système d'équation donne :



Remarque :



$$n_{\text{alcool I réagi}} = n_{\text{aldéhyde formé}} = n_{\text{acide carboxylique formé}}$$



$$n_{\text{alcool II}} = n_{\text{cétone}}$$

3. Propriétés communes aux aldéhydes et cétones

La 2,4-dinitrophénylhydrazine (ou 2,4-DNPH ou réactif de Brady) est utilisée comme test caractéristique des aldéhydes et des cétones. C'est une solution jaune Cette propriété commune est due à la présence du groupe **carbonyle (-CO-)**

| | |
|-----------------|------------------------|
| DNPH + Aldéhyde | précipité jaune orangé |
| DNPH + cétone | précipité jaune orangé |

Les aldéhydes et les cétones sont les seuls composés à réagir positivement à ce test.

La 2,4-D.N.P.H permet d'identifier les composés carbonylés, mais ne permet pas de différencier les aldéhydes des cétones

4. Tests caractéristiques aux aldéhydes

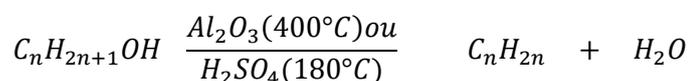
| | |
|---|--|
| Liqueur de Fehling (solution bleue) + aldéhyde | La liqueur de Fehling initialement bleue précipite en un dépôt de couleur rouge brique à chaud |
| Réactif de Tollens (incolore) + aldéhyde | Formation d'un miroir d'argent |
| Réactif de Schiff (incolore) + aldéhyde | Rose violacé |

Réactif de Tollens : nitrate d'argent ammoniacal

III. DESHYDRATATION

1. Déshydratation intramoléculaire

La déshydratation intramoléculaire est une réaction d'élimination d'eau conduisant à un alcène



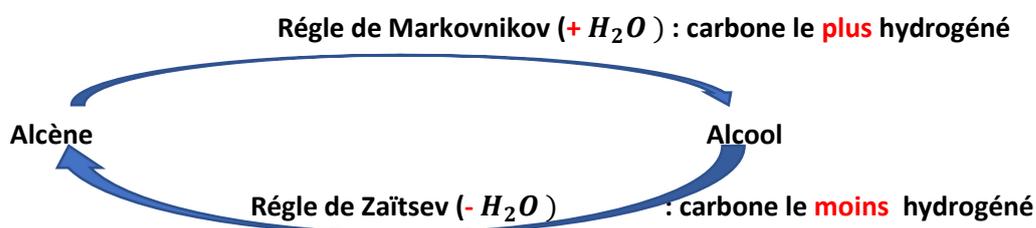
Exemples :

| | |
|--|----------------------------------|
| $CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2OH \rightarrow CH_3 - CH_2 - CH = CH_2 + H_2O$ | |
| $CH_3 - CHOH - CH_2 - CH_3 \rightarrow$ | $CH_3 - CH = CH - CH_3 + H_2O$ |
| | $CH_2 = CH - CH_2 - CH_3 + H_2O$ |

Règle de Zaïtsev

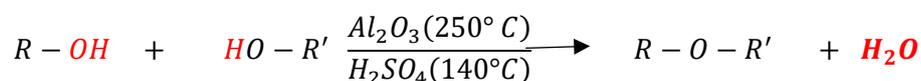
Lors de cette réaction d'élimination, l'atome d'hydrogène part préférentiellement du carbone le **moins hydrogéné** pour donner l'alcène le plus substitué ...

On obtient préférentiellement l'alcène dans lequel la double liaison est la plus substituée



2. Déshydratation intermoléculaire

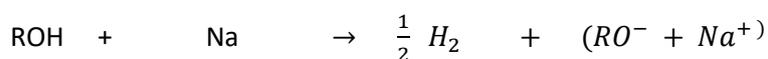
La déshydratation intermoléculaire conduit à un éther-oxyde



Exemple :



IV. ACTION DU SODIUM SUR UN ALCOOL



Alcoolate de sodium

Composé organique + Na → dégagement de dihydrogène

↓
Alcool

V. ACTIONS DES ACIDES CARBOXYLIQUES

1. Sur les indicateurs colorés

B.B.T : Bleu de BromoThymol

| | | |
|---------------------------|-------------------------|--|
| Solution aqueuse + B.B. T | Bleu : solution basique | |
| | Vert : solution neutre | |
| | Jaune : solution acide | |

Hélianthine

| | | |
|--------------------------------|------------------------|--|
| Solution aqueuse + Hélianthine | Rouge : solution acide | |
|--------------------------------|------------------------|--|

| | | |
|----------------------|------------------------------|--|
| Acide carboxylique + | B.B.T : solution jaune | |
| | Hélianthine : solution rouge | |

2. Sur les bases fortes



↓

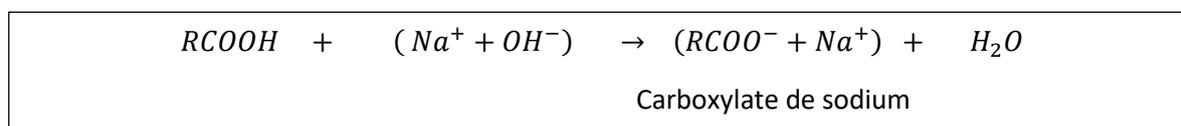
C_b : concentration molaire de la solution basique
 V_b : volume de la solution basique

Avec $n_{OH^-} = m C_b V_b$

si $m = 1$; **monobase forte**; $m = 2$: **dibase forte**

EXEMPLES DE BASES FORTES

| |
|---|
| Solution d'hydroxyde de sodium ($Na^+ + OH^-$) monobase forte |
| $NaOH \xrightarrow{\text{eau}} B^{m+} + m OH^- \quad n_{OH^-} = C_b V_b$ |
| Solution d'hydroxyde de potassium ($K^+ + OH^-$) monobase forte |
| $B(OH)_m \xrightarrow{\text{eau}} B^{m+} + m OH^- \quad n_{OH^-} = C_b V_b$ |
| Solution d'hydroxyde de calcium ($Ca^{2+} + 2OH^-$) dibase forte |
| $Ca(OH)_2 \xrightarrow{\text{eau}} Ca^{2+} + 2 OH^- \quad n_{OH^-} = 2 C_b V_b$ |



Equation -bilan simplifiée



A l'équivalence acido-basique : $n_{RCOOH} = n_{OH^-}$

DETERMINATION DE LA MASSE MOLAIRE M DE L'ACIDE CARBOXYLIQUE

- **Masse m de l'acide carboxylique connue**

$$\frac{m_{RCOOH}}{M_{RCOOH}} = C_v V_b \text{ avec } V_b: \text{volume versé à l'équivalence}$$

- **Concentration massique C_m de la solution acide connue**

Solution d'acide carboxylique : $\left\{ \begin{array}{l} \text{masse d'acide } m \\ \text{volume d'acide } V \end{array} \right.$ avec $C_m = \frac{m}{V}$

Prélèvement $\left\{ \begin{array}{l} C_a: ? \\ V_a: \text{volume d'acide dosé} = \text{volume prélevé} \end{array} \right.$

A l'équivalence acido-basique : $n_{RCOOH} = n_{OH^-} \longrightarrow C_a V_a = C_v V_b$ On tire C_a

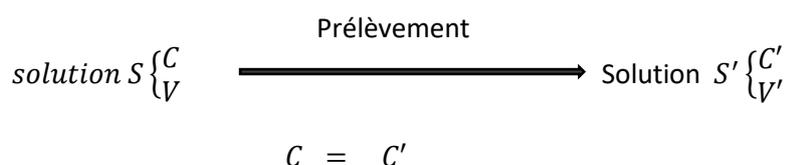
$C_m = C_a M_{RCOOH}$ et on tire M_{RCOOH} avec $M_{RCOOH} = 14n + 32$

RAPPELS

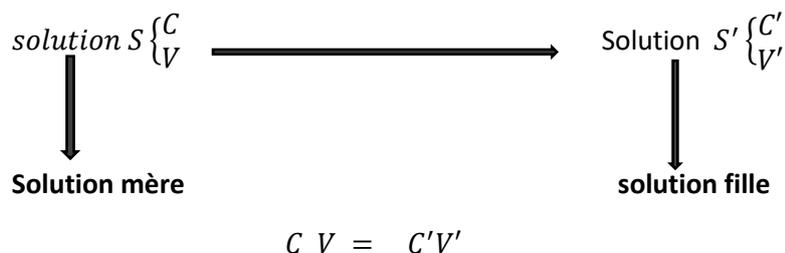
- **Concentration molaire d'une solution**

| | |
|-----------------|--|
| <u>Solution</u> | Molaire : $C = 1 \text{ mol. L}^{-1}$ |
| | Décimolaire $C = 10^{-1} \text{ mol. L}^{-1}$ |
| | Centimolaire $C = 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$ |
| | Millimolaire $C = 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$ |

- **Prélèvement**



- **Dilution**



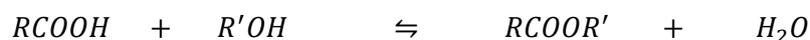
Remarque :



f: facteur de dilution

VI. ESTERIFICATION INDIRECTE

C'est la réaction entre un acide carboxylique et un alcool. Elle conduit à la formation d'un ester et de l'eau



Caractéristiques :

La réaction est lente, limitée et athermique

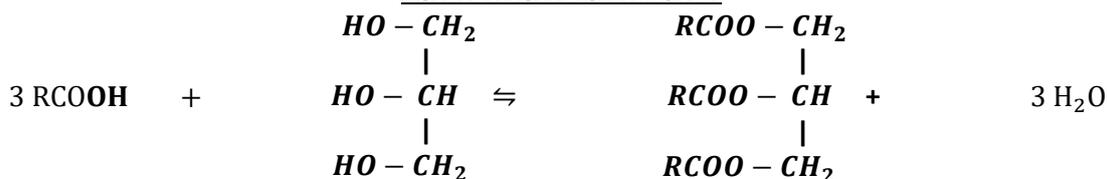
Remarque :

Elle peut être accélérée

- par l'ajout d'acide sulfurique H_2SO_4 qui joue le rôle de **catalyseur**
- par une élévation de **température**

| | |
|-----------|---|
| $RCOOH +$ | $R_1 - CH_2OH \rightleftharpoons R - COO - CH_2 - R_1 + H_2O$ |
| | $R_1 - CHOH - R_2 \rightleftharpoons R - COO - \underset{\substack{ \\ R_2}}{CH} - R_1 + H_2O$ |
| | $R_1 - \underset{\substack{ \\ R_3}}{COH} - R_2 \rightleftharpoons R - COO - \underset{\substack{ \\ R_2}}{C} - R_1 + H_2O$ |

FORMATION DU TRIESTER

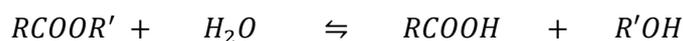


Triester ou triglycéride

| | |
|-----------------------------|--|
| Masse molaire du triester M | $M_{\text{triester}} = 3 M(\text{RCOO}) + 41$ |
| | $M_{\text{triester}} = 3 M(\text{RCOO} - \text{CH}_2) - 1$ |

VII. HYDROLYSE DES ESTERS

L'hydrolyse d'un ester RCOOR' est la réaction inverse de l'estérification. Elle conduit à un acide carboxylique RCOOH et à un alcool $\text{R}'\text{OH}$.



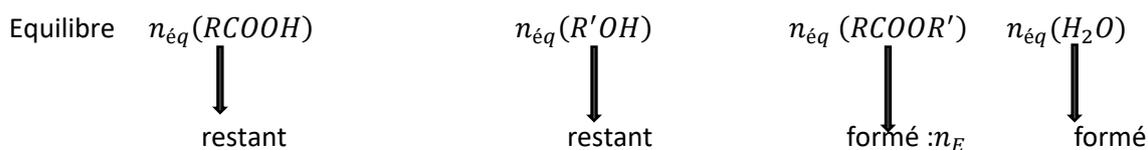
Exercice : Ecrire l'équation-bilan de la réaction d'hydrolyse du méthylpropanoate d'isopropyle

Remarques

- L'hydrolyse d'un ester a les mêmes **caractéristiques** que l'estérification
- Les deux réactions s'effectuent simultanément dans le même milieu réactionnel et conduisent à un état d'équilibre dit **équilibre dynamique**
- L'état d'équilibre du milieu réactionnel dépend de la **classe de l'alcool** et de la composition initial du mélange
- Taux d'alcool estérifié ou limite d'estérification ou rendement :



$$t = 0 \quad n_o(\text{RCOOH}) \quad n_o(\text{R}'\text{OH})$$



Taux d'alcool estérifié : $\frac{n_E}{n_o(\text{R}'\text{OH})} \times 100$

Si le mélange est **équimolaire** : $n_o(\text{RCOOH}) = n_o(\text{R'OH})$, la limite d'estérification nous permet de connaître la **classe** de l'alcool

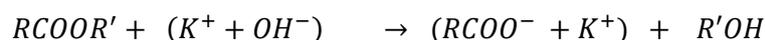
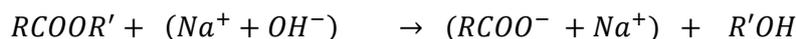
| | | | |
|--------------------------------|-----------------|-------------------|------------------|
| Limite d'estérification | 66% | 60% | < 10 % |
| Classe de l'alcool | Alcool primaire | Alcool secondaire | Alcool tertiaire |

VIII. SAPONIFICATION D'UN ESTER

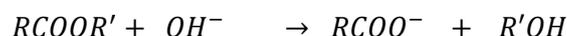
C'est la réaction entre un ester et une base forte. Elle conduit à la formation d'un carboxylate de sodium ou de potassium et d'un alcool.

Caractéristiques :

La réaction est lente et totale

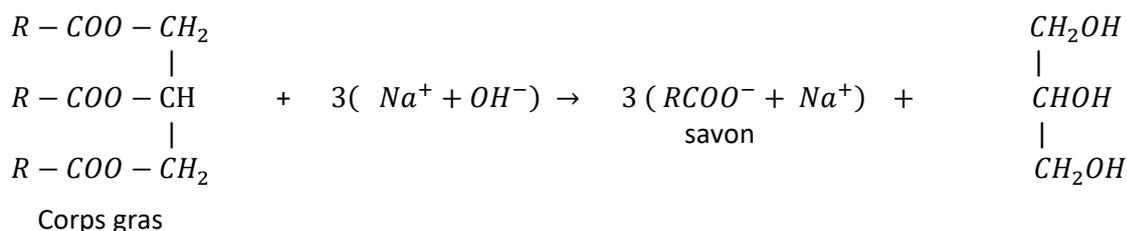


Equation-bilan simplifiée



$$n_{\text{ester}} = n_{\text{OH}^-}$$

PREPARATION DU SAVON



Remarques

Acide gras :

- Chaîne carbonée linéaire
- Nombre **n** d'atomes de carbone de la chaîne carbonée linéaire est pair
- **n** est supérieur ou égal à 4

Corps gras

C'est un triester du glycérol et d'acides gras. La saponification d'un corps gras donne du glycérol et du carboxylate de sodium ou de potassium appelé **savon**

FIN DU COURS