

CHAPITRE 6. AUTRES FONCTIONS DÉRIVÉES DES HYDROCARBURES

Exemples de fonctions par ordre décroissant de priorité	Formule de l'entité fonctionnelle	Préfixe	Suffixe
Acide carboxylique	$-(C)OOH$ $-COOH$	Carboxy-	Acide ...oïque Acide ...carboxylique
Acide sulfonique	$-SO_3H$	Sulfo-	Acide ...sulfonique
Ester	$-(C)OOR$ $-COOR$	R-oxycarbonyl-	...oate de R ...carboxylate de R
Halogénure d'acide carboxylique	$-COX$ $X = F, Cl, Br, I$	Halogénocarbonyl-	Halogénure de ...oyle
Amide	$-(C)ONH_2$ $-CONH_2$	Carbamoyl-	-amide -carboxamide
Nitrile	$-(C)N$ $-CN$	Cyano-	-nitrile -carbonitrile
Aldéhyde	$-(C)HO$	Oxo- Formyl-	-al -carbaldéhyde
Cétone	$-CO-$	Oxo-	-one
Alcool, phénol	$-OH$	Hydroxy-	-ol
Thioalcool, thiophénol	$-SH$	Sulfanyl- (Mercapto-)	-thiol
Amine	$-NH_2$	Amino	-amine
Imine	$=NH$	Imino-	-imine

Classement des fonctions par priorité.

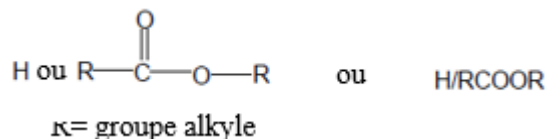
Fonction	Formule	Préfixe Non prioritaire	Suffixe Prioritaire
Acide carboxylique	$R-COOH$	Carboxy...	Acide...oïque
Ester	$R-COOR'$	Alcoxycarbonyl...	...oate de ...yle
Halogénures d'acide	$R-COOX$	Halogénocarbonyl	Halogénure...oyle
Amides	$R-CO-NH_2$...amido	...amide
Nitriles	$R-C \equiv N$	Cyano...	...nitrile
Aldéhydes	$R-CHO$	Formyl...	...al
Cétones	$R-CO-R$	Oxo...	...one
Alcools	$R-OH$	Hydroxy...	...ol
Amines	$R-NH_2$...amino	...amine
oxydes	$R-O-R'$	Alkoxy...	Oxyde de ...
Alcènes	$-CH=CH-$	-	...ène
Alcynes	$-C \equiv C-$	-	...yne
Alcanes	CH_3-CH_2-	-	...ane
Halogénures	$R-X$	Halogéno...	



LES ESTERS

1. Groupe fonctionnel des esters

Leur groupe fonctionnel contient un groupe carboxylique dans lequel l'atome d'hydrogène du groupe hydroxyle est remplacé par un groupe alkyle.

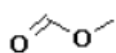


2. Nomenclature

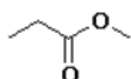
Les esters ont deux chaînes carbonées séparées par un atome d'oxygène. Les deux chaînes doivent être nommées séparément ; dans la dénomination d'un ester apparaît deux termes : l'un est un alkanoate, l'autre un groupe alkyle.

Le nom d'un ester comporte deux termes :

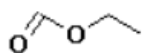
- le premier, avec la terminaison oate ou ate, désigne la chaîne dite principale provenant de l'acide carboxylique ; cette chaîne est, si nécessaire, numérotée à partir du carbone fonctionnel ;
- le second, avec la terminaison -yle, est le nom du groupe alkyle provenant de l'alcool ; cette seconde chaîne carbonée est numérotée, si nécessaire, à partir de l'atome de carbone lié à l'atome d'oxygène.



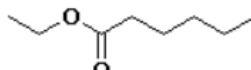
méthanoate de méthyle



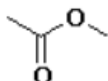
propanoate de méthyle



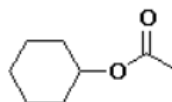
méthanoate d'éthyle



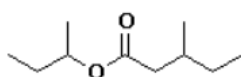
hexanoate d'éthyle



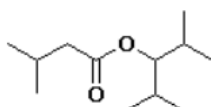
éthanoate de méthyle



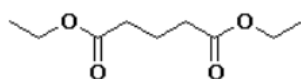
éthanoate de cyclohexyle



3-méthylepentanoate de méthylpropyle



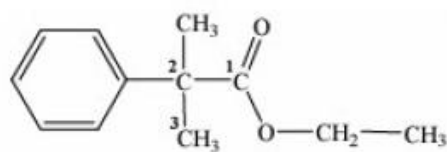
3-méthylebutanoate de (2 méthyléthyle),4-méthylproyle



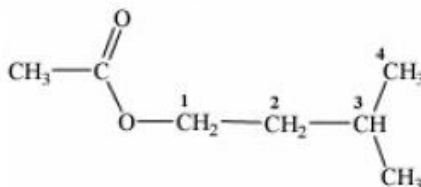
pentanedioate de diéthyle



Exemples :



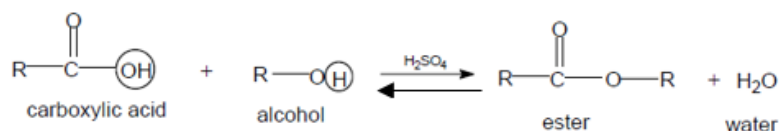
2-Méthyl-2-phénylpropanoate d'ethyle



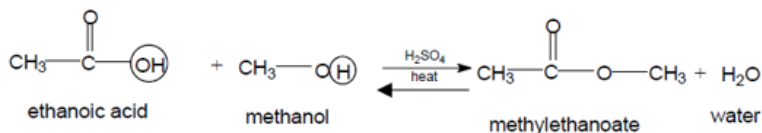
Éthanoate de 3-méthylbutyle (Acétate d'isoamyle, acétate d'isopentyle)

3. Préparation

- Un ester est préparé par la réaction d'un alcool (R-OH) avec un acide carboxylique (RCOOH).
- La réaction est connue comme **estérification**. C'est classée comme une réaction d'élimination
- Dans cette réaction, le groupe hydroxyle (R-OH) est détaché de l'acide carboxylique et un atome d'hydrogène (-H) est enlevé de l'alcool pour former l'ester et l'eau



- Le taux de la réaction est augmenté par l'addition d'un catalyseur acide, H₂SO₄, qui agit aussi comme un agent déshydratant



4. Propriétés physiques

Odeur et viscosité

Les esters ont des odeurs plaisantes et sont responsables de l'odeur et arômes de fruits et fleurs. Ils sont utilisés dans les saveurs des aliments, parfums, solvants et adhésifs. Ils deviennent plus 'huileux' lorsque leur masse molaire augmente. Les esters à masse molaire élevée sont donc des graisses et huiles.

Point d'ébullition

- Les esters ont des points d'ébullition plus basses que ceux des acides carboxyliques et alcools ayant le même nombre d'atomes de carbone parce qu'ils n'ont pas de liaisons hydrogène
- Les esters à courte chaîne ont des points d'ébullition similaires à ceux des aldéhydes et cétones ayant le même nombre d'atomes de carbone.

Molécule	Type	Point d'ébullition (°C)
CH ₃ COOCH ₂ CH ₃	Ester	77
CH ₃ CH ₂ CH ₂ COOH	Acide carboxylique	164

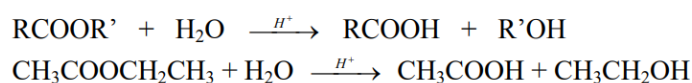
Les esters sont des molécules polaires qui contiennent les forces de van der Waals de type dipole-dipole et dipole-dipole induit.

Solubilité

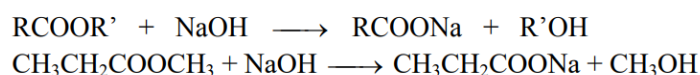
- Les esters à plus courtes chaînes sont très solubles dans l'eau à cause des attractions dipole-dipole de la partie polaire de la molécule qui jouent un rôle dominant.
- La solubilité des esters diminue avec l'augmentation du nombre des atomes de carbone.

5. Propriétés chimiques

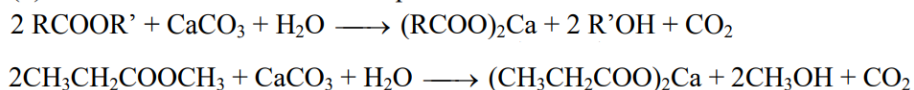
(1) Réaction avec l'eau :



(2) Réaction avec des bases :



(3) Réaction avec des sels métalliques :



Note :

L'hydrolyse de l'ester entre l'ester et l'eau conduit à un alcool et à un acide carboxylique. C'est la réaction inverse de l'estérification. Elle se produit simultanément à l'estérification

6. Exercices

1. Le butylebutanoate est présent dans les pommes. Ecrivez une équation qui montre comment cet ester peut être préparé.
2. L'octylethanoate est présent dans les pommes. Ecrivez une équation qui montre comment cet ester peut être préparé.
3. L'éthyle-2-méthylebutanoate est responsable de la faveur des pommes mures. Ecrivez les réactifs requis pour la formation de ce composé and montrez comment ce composé est formé.



Écrire la formule semi-développée des esters suivants :

- a. éthanoate de cyclobutyle b. éthanoate de propyle
c. acétate d'isopropyle d. 2-méthylpropanoate de 1-méthyléthyle

Combien d'isomères possède l'ester de formule $C_4H_8O_2$? Écrire toutes les formules semi-développées des esters possibles.

Nommer les esters suivants :

- a. $CH_3CH_2C(CH_3)_2COOCH_3$ b. $CH_3CH_2CH(CH_3)COOCH_3$
c. $CH_3C(CH_3)_2COOCH_3$ d. $CH_3CH_2C(CH_3)_2CH_2COOCH_3$

LES AMINES

1. Formule générale et nomenclature

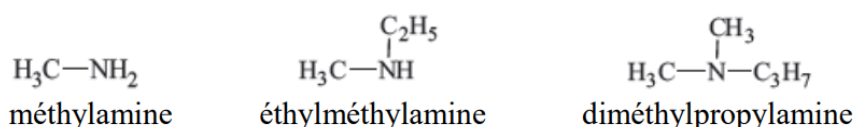
La substitution d'atomes d'hydrogène de l'ammoniac (NH_3) donne lieu aux amines primaires ($R-NH_2$), secondaires ($R-NH-R'$) et tertiaires ($RR'R''N$)

2. Nomenclature

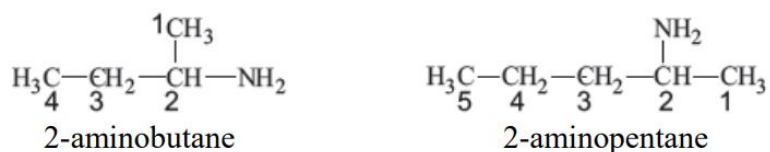
- Les amines primaires sont nommées en ajoutant la désinence « -amine » au nom du squelette moléculaire considéré soit comme un substrat, soit comme un substituant.
- Les amines secondaires ou tertiaires symétriques sont désignées en indiquant le nombre des groupes substituants sur l'azote par le préfixe « Di » ou « Tri ».
- En cas d'asymétrie, on considère qu'il s'agit d'une amine primaire N-substituée ou N,N-di substituée. Si d'autres groupes fonctionnels de priorité supérieure sont présents, on utilise le préfixe « Amino- » ($-NH_2$).

La nomenclature des amines se présente sous deux formes :
nomenclature usuelle et nomenclature IUPAC.

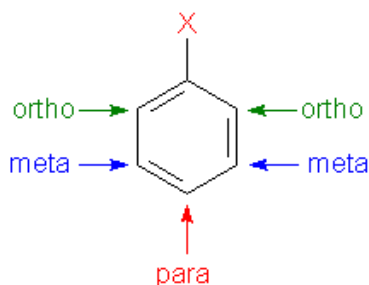
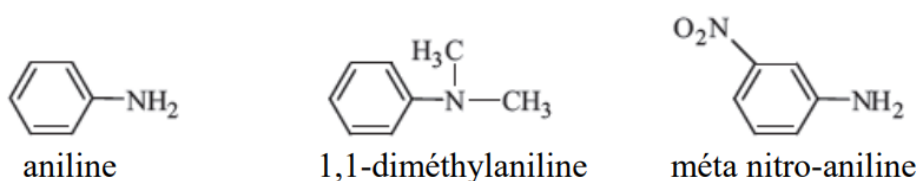
*Dans la nomenclature usuelle, on ajoute la terminaison « amine » au nom des substituants alkyles (ou aryles) liés à l'atome d'azote du groupement fonctionnel amino $-NH_2$, énumérés dans l'ordre alphabétique. On utilise en pratique la nomenclature usuelle pour des amines de faibles molécules.



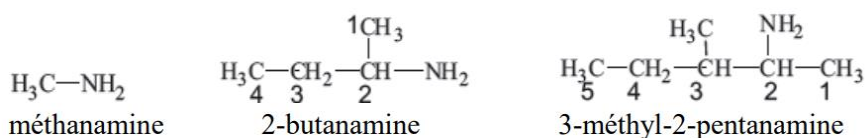
***Dans la nomenclature IUPAC**, on nomme les amines à partir du nom du groupe carboné correspondant, précédé du préfixe « amino » et de l'indication de la position du groupement fonctionnel $-NH_2$.



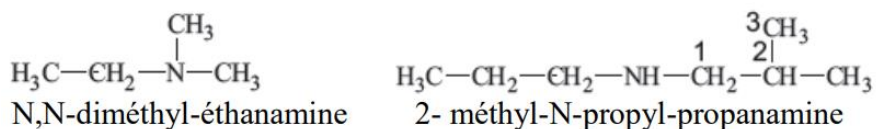
*La nomenclature des arylamines (amines aromatiques) est plutôt nommée par l'aniline :



*Une nomenclature plus courante consiste à ajouter le suffixe « amine » au nom de l'alcane dont il dérive après en avoir supprimé le « e » final, précédé de l'indice de position du groupe -NH_2 .



Pour nommer une amine secondaire ou tertiaire, la chaîne principale est celui du groupe alkyle qui possède la chaîne carbonée la plus longue et les autres sont des substitués. Les noms des substitués liés à l'atome d'azote sont mentionnés devant celui de l'amine précédés par la lettre N pour indiquer qu'ils sont directement liés à l'atome d'azote.



3. Propriétés physiques

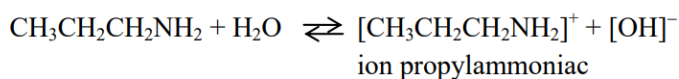
Les amines de faible masse molaire sont gazeuses. Elles sont solubles dans l'eau car les molécules des amines présentent une partie polaire (hydrophile) mais la solubilité dans l'eau diminue à mesure que le nombre d'atomes de carbone augmente. Les amines solubles dans l'eau possèdent des caractères basiques. Les températures d'ébullition augmentent avec l'augmentation du nombre d'atomes de carbone mais ces températures sont beaucoup plus élevées que celles des alcanes mais plus faibles que celle des alcools de même nombre d'atomes de carbone. Les amines sont utilisées dans la fabrication des insecticides, des herbicides, des désinfectants, des colorants, du savon et des produits cosmétiques. Les amines sont trouvées dans diverses parties de certaines plantes comme des graines, des fleurs, des feuilles, des écorces et des racines. Exemple : La morphine et la codéine, extraites de l'opium, sont utilisées comme analgésique et comme antitussif ; la nicotine est la substance addictive dans le tabac,



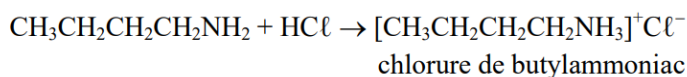
Nom	Formule structurale	Température d'ébullition (°C)	Solubilité dans l'eau à 20°C (g/100g d'eau)
métanamine	H_3CNH_2	-6,3	soluble
éthanamine	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$	16,5	soluble
propanamine	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$	47,2	soluble
butanamine	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$	77,0	soluble
pentanamine	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$	104,3	insoluble
hexanamine	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{NH}_2$	132,8	insoluble

4. Propriétés chimiques

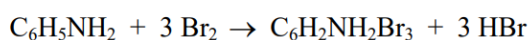
(1) Réaction avec l'eau



(2) Réaction avec des acides

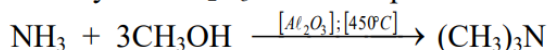


(3) Réaction entre l'aniline et la solution de dibrome



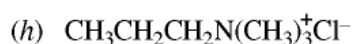
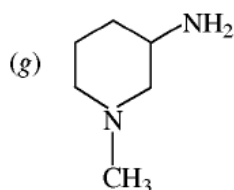
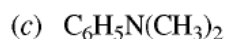
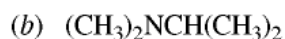
5. Préparation

On peut préparer par la réaction entre l'ammoniac et l'alcool en présence du catalyseur Al_2O_3 et une température de 450°C.



Exercice

1. Nommer et classer ces amines



2. Représenter la formule semi-développée de :

(a) diméthylamine, (b) méthylisopropylamine ou 2-(N-méthylamino)propane,

(c) 2-aminobutanoic acid,



LES AMIDES

1. Formule générale

La fonction **amide** dérive de la fonction acide carboxylique par remplacement formel du groupe **hydroxyle** ($-\text{OH}$) par un groupe **amino** primaire ($-\text{NH}_2$).

Le groupement fonctionnel des amides est :

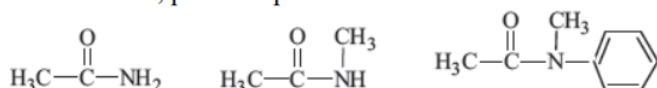
$$\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—NH}_2$$

La formule générale des amides est : $\text{R—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—NH}_2$ ou RCONH_2 et la formule brute générale, $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NO}$ ($n \geq 1$).

Les groupes **amino** secondaire et tertiaire remplacent aussi le groupe **hydroxyle** de la fonction acide carboxylique, d'où les formules générales peuvent s'écrire :



R, R', R'' peuvent être des groupes **alkyle** ou **aryle**. R, R', R'' peuvent être les mêmes ou non, par exemple :



Il existe trois classes d'amides :

- Amide primaire : le groupe **amino** primaire ($-\text{NH}_2$) remplace le groupe **hydroxyle** ($-\text{OH}$) de la molécule d'acide carboxylique.



- Amide secondaire : le groupe **amino** secondaire ($-\text{NH}-$) remplace le groupe **hydroxyle** ($-\text{OH}$) de la molécule d'acide carboxylique.



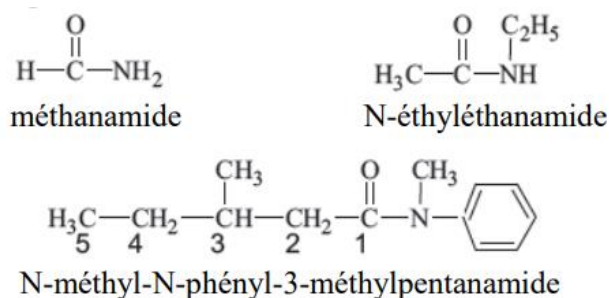
- Amide tertiaire : le groupe **amino** tertiaire ($-\text{N}-$) remplace le groupe **hydroxyle** ($-\text{OH}$) de la molécule d'acide carboxylique.



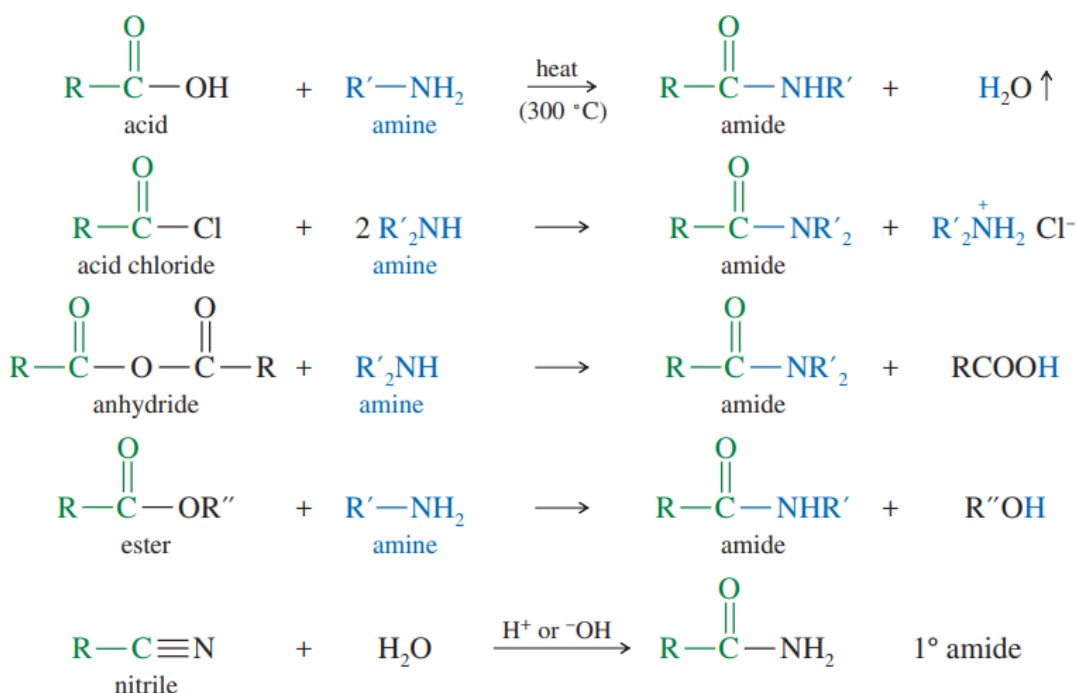
2. Nomenclature

Lorsqu'on remplace le groupe hydroxyle d'un acide carboxylique ou sulfonique par une fonction $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}$ ou $-\text{NRR}'$ (cf. infra), on obtient, respectivement, un amide primaire, un amide primaire *N*-alkylé ou un amide *N,N*-dialkylé. Pour leur nomenclature, on remplace, dans l'appellation de l'acide correspondant, le suffixe « -oïque », « -carboxylique » ou « -sulfonique » par « -amide », « -carboxamide » ou « -sulfonamide », tout en supprimant le mot acide. Le(s) substituant(s) éventuel(s) sur l'atome d'azote est (sont) nommé(s) en tant que tel(s) et précédé(s) de la lettre *N*- (ou des lettres *N,N*-). Lorsque la fonction amide n'est pas la fonction principale, on la désigne par le préfixe « **carbamoyl-** » ($\text{H}_2\text{NCO-}$) ou « **sulfamoyl-** » ($\text{H}_2\text{NSO}_2\text{-}$). Parfois, il s'avère nécessaire de recourir à des termes plus complexes du type « **alkoylamino-** » (RCONH-) ou « **alkylsulfonamino-** » ($\text{RSO}_2\text{NH-}$) etc.





3. Préparation des amides



4. Propriétés physiques

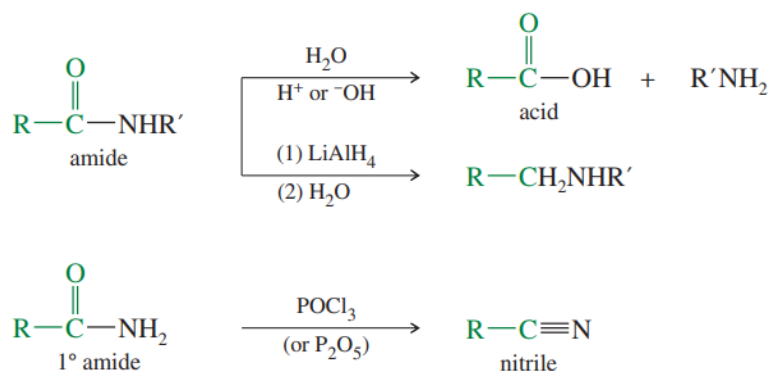
Nom	Formule structurale	Température d'ébullition (°C)	Solubilité dans l'eau à 20°C
méthanamide	HCONH ₂	200	soluble
éthanamide	CH ₃ CONH ₂	222	soluble
propanamide	CH ₃ CH ₂ CONH ₂	213	soluble
butanamide	CH ₃ (CH ₂) ₂ CONH ₂	216	insoluble
pentanamide	CH ₃ (CH ₂) ₃ CONH ₂	225	insoluble
hexanamide	CH ₃ (CH ₂) ₄ CONH ₂	255	insoluble

La plupart des amides sont solides à la température ambiante. Les amides dont les molécules ont un petit nombre d'atomes de carbone sont solubles dans l'eau car les molécules des amides présentent une partie polaire (hydrophile) mais la solubilité dans l'eau diminue à mesure que le nombre d'atomes de carbone augmente jusqu'à insoluble. Les amides sont pratiquement neutres en solution à cause de l'atome d'oxygène du groupe carbonyle attire les électrons de l'atome d'azote du groupe amino ce qui donne l'atome d'azote électropositif et n'accepte pas du proton de l'eau. Les températures d'ébullition augmentent avec l'augmentation du nombre d'atomes de carbone mais les températures d'ébullition des



amides sont plus élevées que celles des amines de masse molaire comparable. Les amides les plus utilisés sont : le paracétamol, aussi appelé acétaminophène, utilisé dans le traitement symptomatique de la fièvre et des douleurs d'intensité faible à modérée, seul ou en association à d'autres analgésiques ; l'urée, trouvé dans l'urine des mammifères par dégradation des protéines, est utilisée comme engrais azotés et comme matières premières pour la synthèse de plastiques de type polymère urée formaldéhyde.

5. Propriétés chimiques



Exercise

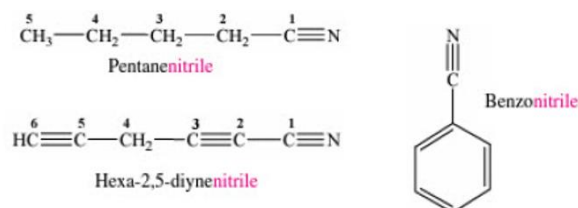
1. Écrire les formules semi-développées des amides suivantes :
 - a. N-méthyl méthanamide
 - b. N-propyl formamide
 - c. butanamide
 - d. N,N-diméthyl-3-méthyl pentanamide
2. Combien d'isomères possède l'amide de formule C_3H_7NO ? Écrire toutes les formules semi-développées possibles de cet amide.
3. Nommer les amides suivants :
 - a. $CH_3C(CH_3)_2CONHCH_3$
 - b. $CH_3CH(CH_3)CON(CH_3)_2$
 - c. $CH_3CH_2CONHCH(CH_3)_2$
 - d. $CH_3CH_2CH_2CHCO(NH_2)CH_2CH_3$

LES NITRILES

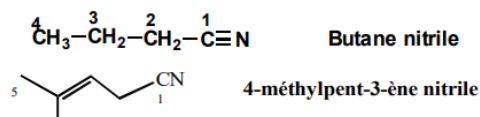
1. Formule générale et nomenclature

Les nitriles ($R-C \equiv N$) sont considérés comme des dérivés des acides carboxyliques, notamment parce que le carbone nitrilique est au même étage d'oxydation que le carbone carboxylique et que ceux-ci régénèrent lesdits acides correspondants par hydrolyse. De ce fait, dans le nom qualifiant l'acide à même nombre de carbones, on remplace la terminaison « -oïque » ou « -carboxylique » par, respectivement, « **-nitrile** » (parfois précédé d'un « o » ou « e » pour l'euphonie) ou « **-carbonitrile** ». Le préfixe « **Cyano-** » doit être employé en présence de molécules polyfonctionnelles dans lesquelles d'autres fonctions sont prioritaires.

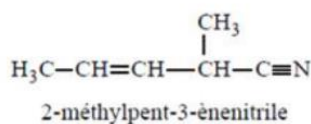
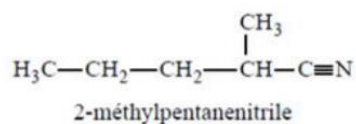
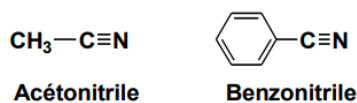




Pour nommer les nitriles, on ajoute la terminaison **nitrile** au nom de l'hydrocarbure correspondant.



Quelques noms triviaux :



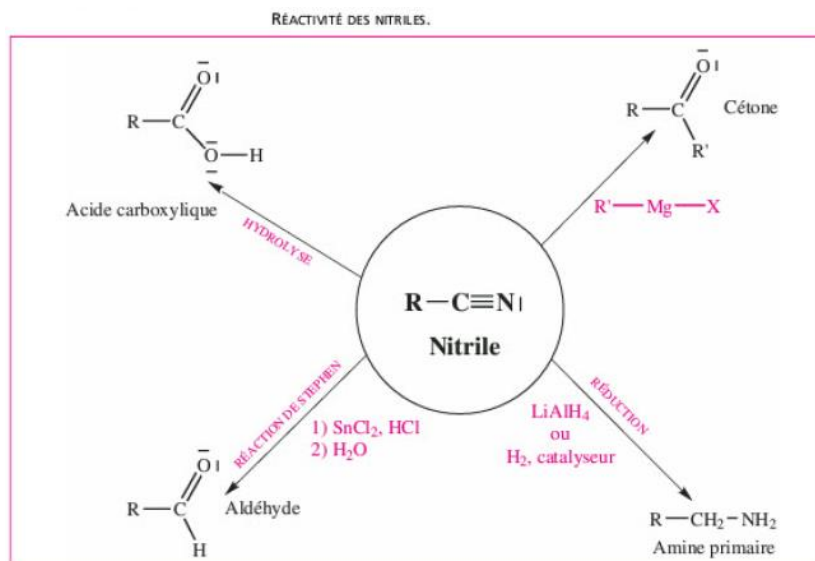
2. Propriétés physiques

Du fait d'un moment dipolaire élevé, les nitriles ont des températures d'ébullition légèrement plus grandes que celle des alcools de masse molaire comparable.

La miscibilité avec l'eau de l'éthanenitrile s'interprète par la formation de liaisons hydrogène.

Composé	M (g.mol ⁻¹)	TE (°C)	sol (g/100 mL H ₂ O)	(20 °C, 1 bar)
CH ₃ CN	41	82	miscible	liq
CH ₃ CH ₂ CN	55	97	10	liq
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CN	69	117	3	liq

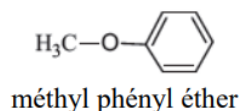
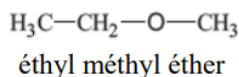
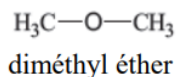
3. Propriétés chimiques



LES ETHERS

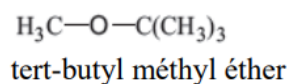
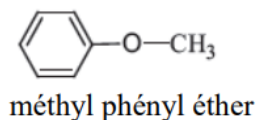
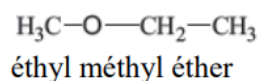
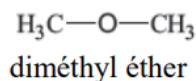
1. Formule générale

La formule générale des éthers est $R-O-R'$ ou ROR' et la formule brute générale $C_nH_{2n+2}O$ ($n \geq 2$). R et R' peuvent être un groupe alkyle tel que CH_3- , CH_3-CH_2- ... ou un groupe aryle tel que C_6H_5- . R et R' peuvent être les mêmes ou non.

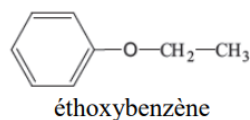
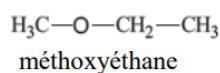
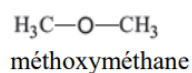


2. Nomenclature

La nomenclature usuelle est fréquemment employée construite avec le nom des groupements alkyles ou aryles reliés à l'atome d'oxygène suivi le mot « éther ». Quand ces deux groupements sont identiques, on peut utiliser le préfixe « di ».



Le nom IUPAC de cette famille de composés est « alkoxyalcane » où la plus courte des deux chaînes carbonées, avec l'atome d'oxygène, forme le préfixe « alkoxy » ; la plus longue donne le nom de l'alcane ou de type d'hydrocarbure.



3. Propriétés physiques

Nom	Formule structurale	Température d'ébullition (°C)	Solubilité dans l'eau à 20°C (g/100g d'eau)
diméthyl-éther	CH ₃ OCH ₃	-23	peu soluble
éthyl-méthyl-éther	CH ₃ OCH ₂ CH ₃	11	peu soluble
diéthyl-éther	CH ₃ CH ₂ OCH ₂ CH ₃	35	peu soluble
éthyl-propyl-éther	CH ₃ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ CH ₃	64	peu soluble
dipropyl-éther	CH ₃ CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ CH ₃	91	peu soluble

Les éthers de faible nombre d'atomes de carbone sont solubles dans l'eau, mais la solubilité dans l'eau diminue par l'augmentation du nombre d'atomes de carbone. Les éthers sont très solubles dans les acides, peu solubles dans les bases. Dans les conditions ordinaires, la plupart des éthers sont des liquides assez volatils et inflammables. Les points d'ébullition augmentent par l'augmentation du nombre d'atomes de carbone, ils sont supérieurs de ceux des hydrocarbures mais inférieurs à ceux des alcools de même masse molaire. L'éther qui est utilisé en tant qu'anesthésique est le diéthyl éther (CH₃CH₂OCH₂CH₃), il sert aussi de solvant des composés organiques.

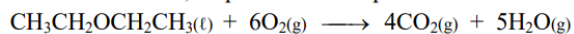
4. Propriétés chimiques

L'éther est une substance moins réactive, mais la réaction peut se produire dans des conditions appropriées.

- (1) Les éthers réagissent avec les acides forts tels que HCl, HBr, HI.

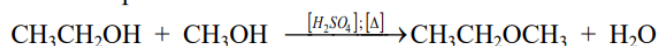


- (2) Les éthers sont inflammables. Sous l'action de la lumière et au contact de l'air, ils peuvent être explosifs.



5. Préparation

Les éthers sont produits par la déshydratation des deux alcools tels que le méthanol, l'éthanol, le propanol... en présence de l'acide concentré et une température assez élevée.



Exercice

1. Écrire les formules semi-développées des éthers suivants :

- a. éthyl tert-butyl éther b. diéthyl éther
c. éthoxyéthane d. dipropyl éther

2. Combien d'isomères possède l'éther de formule C₅H₁₂O ? Écrire toutes les formules semi-développées possibles des éthers et nommer.

3. Nommer les éthers suivants :

- a. CH₃C(CH₃)₂OCH₃ b. CH₃CH(CH₃)OCH₂CH₃
c. CH₃CH₂OCH₂CH₃ d. CH₃CH₂CH₂OCH₂CH₃

