

N°4 : Recherche des groupements fonctionnels

I. Objectif : Identifier les groupements fonctionnels : Alcools, les dérivés carbonyles,...etc

II. Théorie :

II.1. Le groupe fonctionnel : est un atome, ou un groupe d'atomes, qui a des propriétés chimiques similaires chaque fois qu'il est présent dans des composés différents. Il définit les propriétés caractéristiques physiques et chimiques des familles de composés organiques. Pour identifier les groupes fonctionnels : alcool, acide carboxylique, aldéhyde, cétone, alcène, amine, halogène, contenues dans une molécule, on réalise des tests caractéristiques.

Ces tests permettent d'identifier les principales fonctions organiques intervenant dans une réaction chimique, suite à la formation de précipités ou à l'apparition de colorations diverses.

II.1.1. Les alcools:

On appelle alcool tout composé dont le groupement **-OH** est le groupe principal, à condition que ce dernier ne soit pas porté par un atome de carbone appartenant au cycle d'un composé aromatique. On peut les regrouper en différentes classes :

- **Alcool primaire** l'atome de carbone fonctionnel est lié au plus à un seul autre atome de carbone.
- **Alcool secondaire** l'atome de carbone fonctionnel est lié à deux autres atomes de carbone.
- **Alcool tertiaire** l'atome de carbone fonctionnel est lié à trois autres atomes de carbone.

II.1.2. Les Aldéhydes:

Les composés dont le groupe principal est le groupe **-CHO** sont appelés aldéhydes

II.1.3. Les Cétones:

Les composés contenant un atome d'oxygène doublement lié à un seul atome de carbone, ce dernier étant lié à deux atomes de carbone, sont appelés cétones.

Le nom d'un cétone non cyclique est formé en ajoutant au nom de l'alcane correspondant.

II.1.4. Les acides carboxyliques:

Les composés dont le groupe principal est le groupe **-COOH** sont appelés acides carboxyliques. Généralement se sont des acides faibles.

II.1.5. Amines: On appelle amine tout composé dont le groupement **-NH₂** est le groupe principal. Dans la famille des amines on distingue trois types : **primaire, secondaire et tertiaire**

II.2. Tests caractéristiques:

Le réactif de **Lucas** transforme les alcools en dérivés chlorés insolubles qui se séparent en couche d'apparence huileuse (phase insoluble ou émulsion). Le précipité formé est le chlorure d'alkyle correspondant : $R-OH + Cl^- \rightleftharpoons R-Cl + OH^-$

Le réactif de **Tollens** et la liqueur de **Fehling** sont spécifiques aux aldéhydes. Ces tests correspondent à des réactions d'oxydoréduction et mettent en évidence le pouvoir réducteur des aldéhydes : les aldéhydes sont oxydables alors que les cétones ne le sont pas.

Test de **Jones** Ce test permet de distinguer rapidement entre un alcool primaire ou secondaire et un alcool tertiaire. Le réactif de Jones est le CrO_3 en présence d'acide sulfurique (H_2SO_4)

dans l'acétone. Test positif avec un alcool primaire ou secondaire : coloration bleuvert en moins de 5 mn (couleur de l'ion de chrome III) test négatif avec un alcool tertiaire, la solution demeure orange.

Le tableau suivant regroupe les différents tests caractéristiques pour les groupes fonctionnels cités ci-dessus.

Groupe fonctionnel	Formule générale	Test caractéristique
Alcool	R-OH	Réactivité particulière des alcools primaires : donnent lieu à une réaction négative avec le réactif de Lucas. <ul style="list-style-type: none"> • Réactivité particulière des alcools secondaires et tertiaires : donnent lieu à une opalescence lente avec le réactif de Lucas.
Aldéhyde	R-CHO	Formation d'un précipité jaune-orangé avec la 2,4 DNPH <ul style="list-style-type: none"> • Formation d'un précipité rouge brique avec la liqueur de Fehling. • Formation d'un miroir d'argent avec le réactif de Tollens.
Cétone	R-CO-R'	Formation d'un précipité jaune-orangé avec la 2,4 DNPH
Acide carboxylique	R-COOH	Le BBT devient jaune en présence d'un acide carboxylique <ul style="list-style-type: none"> • pH inférieur à 7 • Dégagement du CO₂ gazeux avec le NaHCO₃
Amine	R-NH ₂	Le BBT devient bleu en présence d'une amine <ul style="list-style-type: none"> • pH supérieur à 7

III. Matériel et produits :

Matériel	Produits
Erlenmeyer. pH-mètre Un agitateur en verre Tubes à essai Bain marie	2,4-dinitrophénylhydrazine (2,4-DNPH). Le bleu de bromothymol (BBT) Acide sulfurique concentré à 98 %. Ethylamine Eau distillée. Ethanol à 95 %. Propanone. Ethanal Liqueur de Fehling Le réactif de Tollens Le réactif de Lucas Isopropanol tertio-Butanol Réactif de Jones Acide éthanoïque Papier pH Hydrogénocarbonate de sodium NaHCO_3 Acide acétique Méthanol

IV. Préparation des réactifs:

Réactif	Préparation
Le réactif de Lucas	Verser 10 mL d'acide chlorhydrique concentré (à 37 %) dans un erlenmeyer placé dans un bain de glace. - Y dissoudre 16 g de chlorure de zinc anhydre ($ZnCl_2$).
Réactif de Jones	Dissout 26,72 g de CrO_3 dans 23 mL de H_2SO_4 concentré. - Compléter avec de l'eau distillée jusqu'à un volume de 100 mL
2,4-dinitrophénylhydrazine (2,4-DNPH).	Verser 4 g de 2,4-DNPH dans un erlenmeyer. - Ajouter 20 mL d'acide sulfurique concentré à 98 %. - Ajouter, goutte à goutte, jusqu'à complète dissolution, 30 mL d'eau distillée. - Dans la solution chaude, verser 100 mL d'éthanol à 95 %.
Liqueur de Fehling	Solution A : 40 g de sulfate de cuivre ($CuSO_4$) dans 1 L d'eau distillée. - Solution B : 200 g de sel de Seignette (tartrate sodicopotassique). On obtient la liqueur de Fehling en mélangeant en volumes égaux les deux solutions A (solution de tartrate double de sodium et potassium (incolore)) et B (solution de sulfate de cuivre II (bleue)). Le mélange donne une solution de couleur bleu nuit, contenant un ion complexe du cuivre II.
Le réactif de Tollens	Verser une solution (2 mL) de nitrate d'argent ($AgNO_3$) (5%) dans un tube à essai, ajouter deux gouttes d'une solution de NaOH (5%) et mélanger. - Tout en agitant à l'aide d'une tige de verre ; ajouter, goutte à goutte, une quantité suffisante d'hydroxyde d'ammonium (2%) pour dissoudre le précipité (environ 7 mL).

IV.1. Alcools :

IV.1.1. Test de Lucas :

Prendre 3 tubes à essais secs et propres, verser 2 mL de réactif de Lucas dans chaque tube.

- Ajouter 5 gouttes d'alcool :
Ethanol (dans le premier tube)
Isopropanol (dans le second)
tertio-Butanol (dans le troisième)
- Boucher les 3 tubes et agiter énergiquement pendant 1 mn.
- Laisser reposer et noter le temps nécessaire à l'apparition d'un trouble :
 - Pour les alcools tertiaires, la réaction est très rapide et se traduit par l'apparition immédiate d'un trouble (dû aux dérivés chlorés, insolubles dans l'eau).
 - Les alcools secondaires, réagissent au bout de 10 mn.
 - Les alcools primaires ne réagissent pas.

IV.1.2. Test de Jones :

- Dans un tube sec, verser 1 mL d'acétone et une goutte d'alcool.
Ajouter une goutte du réactif de Jones

IV.2. Aldéhydes et cétones :

IV.2.1. Test à la 2,4-dinitrophénylhydrazine :

Dans un tube à essai, placer 1 mL de ce réactif (2,4-DNPH) de couleur jaune.

- Ajouter quelques gouttes de composé organique à tester (exemple : éthanol, éthanal et acétone (propanone)).
- Agiter vigoureusement et laissez reposer.

Les alcools ne forment pas de précipités avec la DNPH, les aldhydes et les cétones forment des précipités jaunes avec la DNPH.

IV.2.2. Test à la liqueur de Fehling :

Dans un tube à essai, introduire 1 mL de solution A (bleue) et 1 mL de solution B.

- Ajouter 1 mL de composé organique à tester (acétone, éthanal ou glucose).
- Chauffer légèrement le mélange (au bain marie), en agitant.
- Il se forme un précipité rouge d'oxyde de cuivre (I) Cu_2O , si la substance testée contient une fonction aldéhyde.

L'apparition d'un précipité rouge brique d'oxyde cuivreux est caractéristique d'une fonction aldéhyde (test négatif avec les cétones).

IV.2.3. Test du miroir d'argent de Tollens :

Dans un tube à essais, parfaitement propre et sec, verser 3 mL de réactif de Tollens, fraîchement préparé.

- Ajouter 4 gouttes du produit à tester. Agiter doucement.
- S'il n'y a pas de réaction, mettre le tube dans un bain marie (35 à 60° C) pendant 5 mn.
- L'argent commence alors à se déposer sur les parois, formant un beau miroir d'argent si la substance testée contient un aldéhyde.

L'apparition d'un dépôt d'argent (miroir ou précipité grisâtre ou noir) est caractéristique d'un aldéhyde (test négatif avec les cétones).

IV.3. Acides carboxyliques :

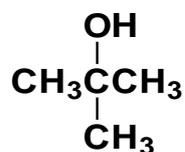
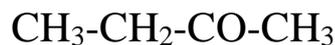
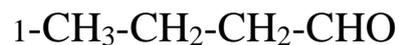
Déposer une goutte de cette solution sur un cm environ de papier pH placé sur une coupelle. Un acide carboxylique provoque la décoloration du papier pH (teinte acide). Il provoque aussi le passage de la teinte bleue à la teinte jaune pour le bleu de bromothymol (BBT).

IV.3.1. Test à l'hydrogénocarbonate de sodium NaHCO_3 :

- Introduire dans un tube à essai 2 mL d'une solution aqueuse de NaHCO_3 à 5 %.
- Ajouter 5 gouttes d'une solution d'acide acétique dans le méthanol.
 - Une vigoureuse effervescence (dégagement de CO_2) indique la présence d'un groupe carboxyle

V. Questions :

-Nommer un test qui permet de distinguer entre les deux paires de composés suivants :



-Donner la formule détaillée de 2,4-dinitrophénylhydrazine (2,4-DNPH).

- Le test de **Tollens**, dans certain cas peut échouer, expliquer pourquoi ?