

Chimie Organique

Barbaro Louis-Edmond & Renault Mathis

Introduction

- Professeur Stéphane Azoulay
- 16 H
- 8 QCMs
- 40 points \Rightarrow 1/5 de la note en Ue1
- NE PAS IMPASSER

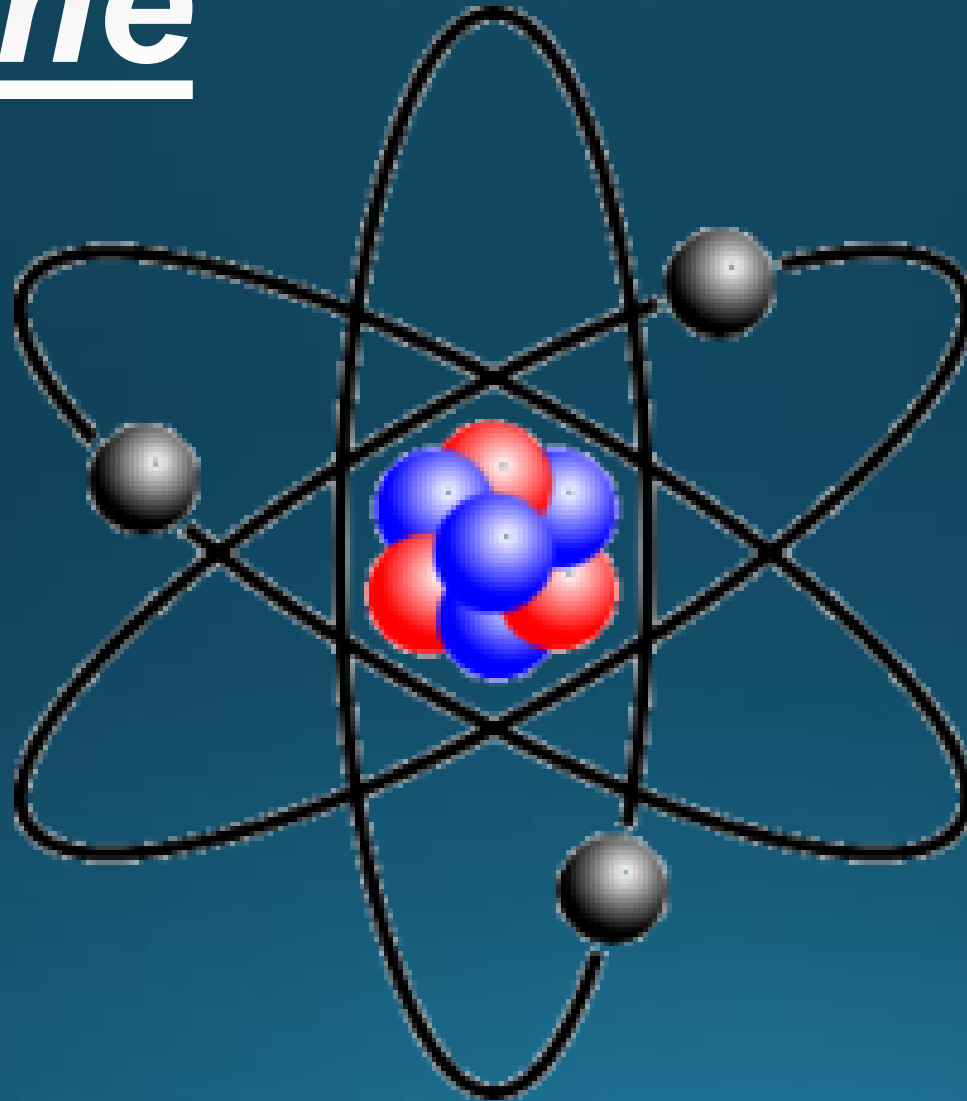
Plan

- I°/ Orbitales et hybridations
- II°/ Représentations
- III°/ Nomenclature
- IV°/ Isomérisation
- V°/ Les liaisons
- VI°/ Effets électroniques

I°/ Orbitales et Hybridations

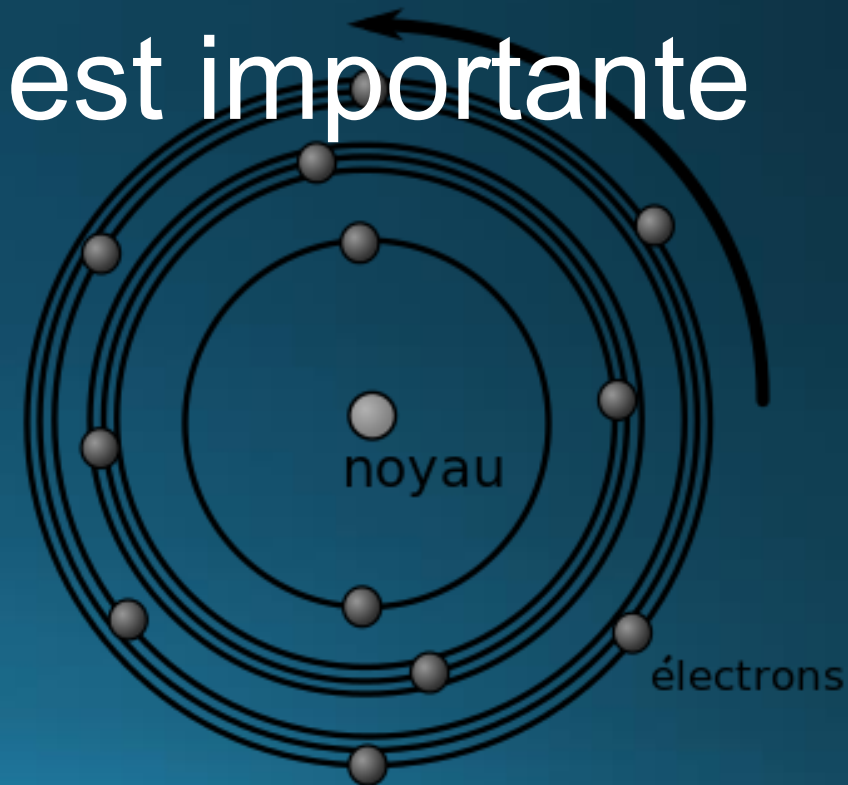
- 1) Atome
- 2) Orbitale atomique
- 3) Réhybridation orbitalaire, orbitales hybrides et hybridation Sp^3
- 4) États d'hybridation

1) Atome

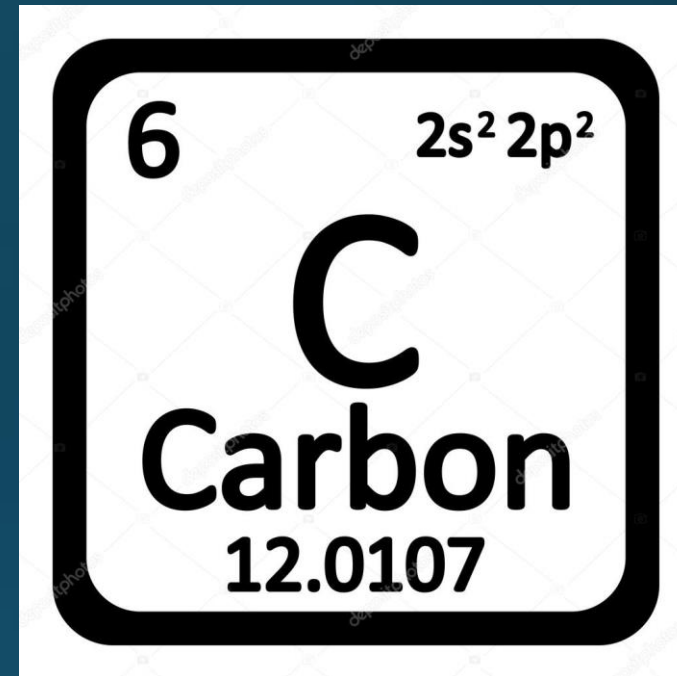


2) Orbitale atomique

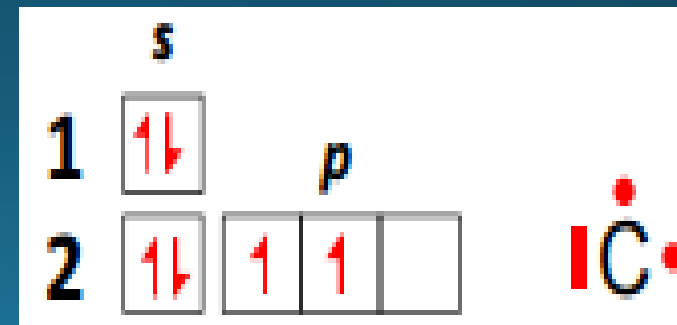
Définition : région de l'espace où la probabilité de trouver l'électron est importante



Atome de carbone =>

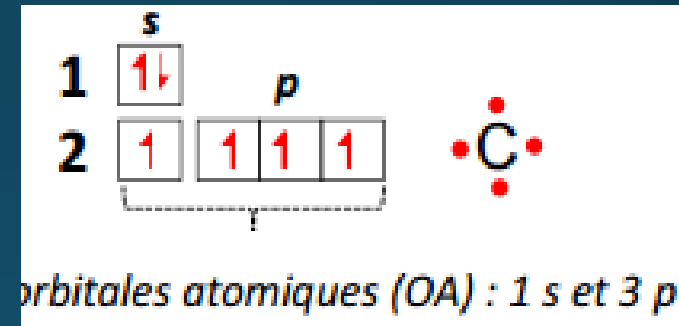


Remplissage théorique des orbitales =>

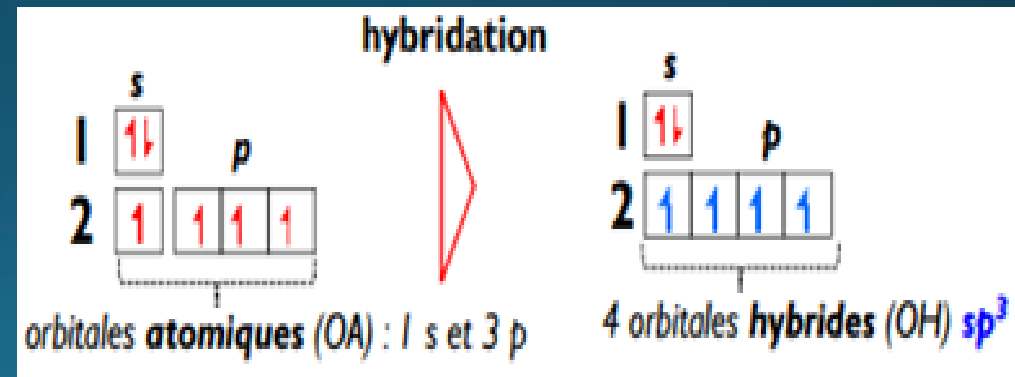


3) Réhybridation orbitale, Orbitales hybrides & Hybridation Sp³

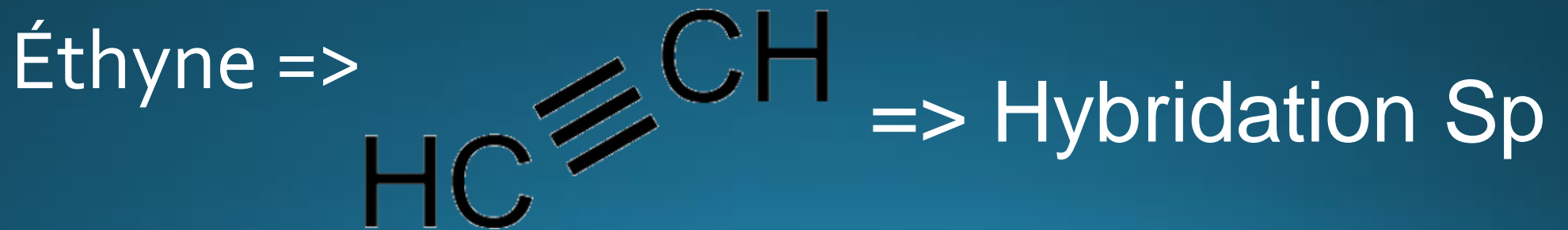
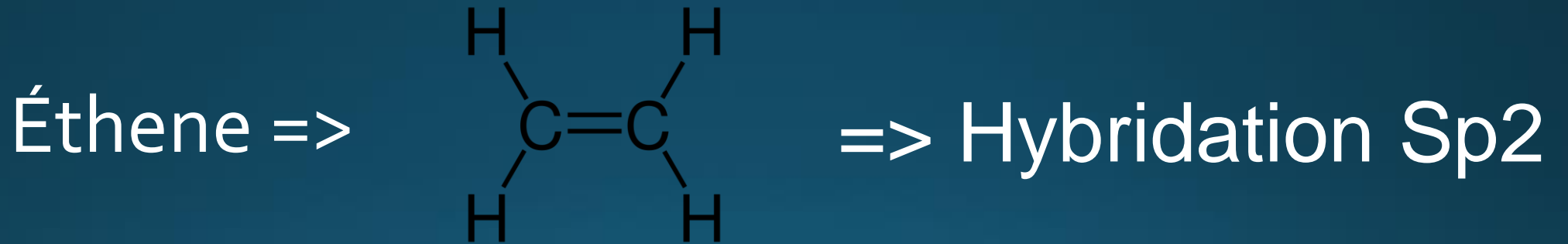
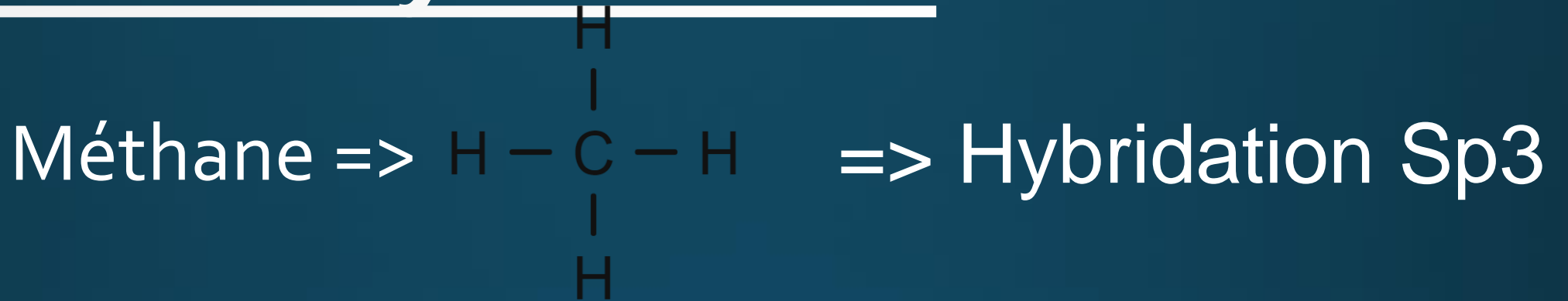
Remplissage réel des orbitales =>



Obtention d'orbitales Hybrides



4) États d'hybridation



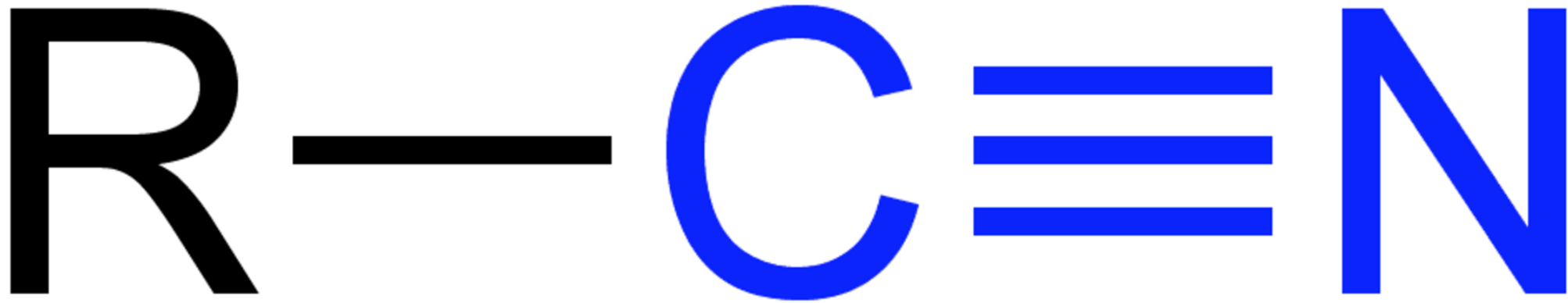
II°/ Représentations

- 1) Théorie VSEPR
- 2) Différentes représentations
- 3) Représentations spatiales

1) Théorie VSEPR

- Permet de prédire la géométrie des molécules
- AX_nE_m
 - A => Atome central
 - X => Atomes liés à A (avec n = nombre)
 - E => Doublet Non Liant (avec m = nombre)
- Figure de répulsion donné par n+m
 - n+m = 2 => Linéaire
 - n+m = 3 => Trigonale plane
 - n+m = 4 => Tétraédrique
- État d'hybridation : n+m-1

Exercice : Donner la VSEPR, la géométrie et l'état d'hybridation



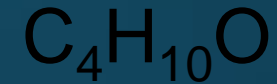
Réponses :



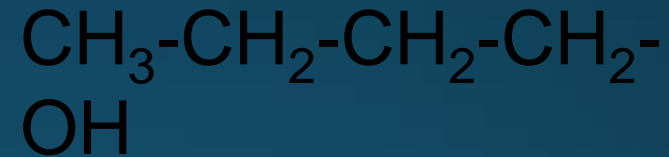
- VSEPR : AX2
- Géométrie : Linéaire
- État d'hybridation : sp

2) Représentations planes

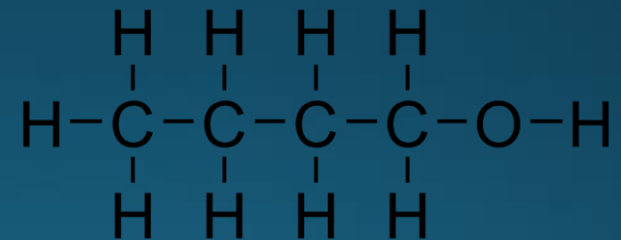
- Formule Brute



- Formule Semi-développée



- Formule développée plane

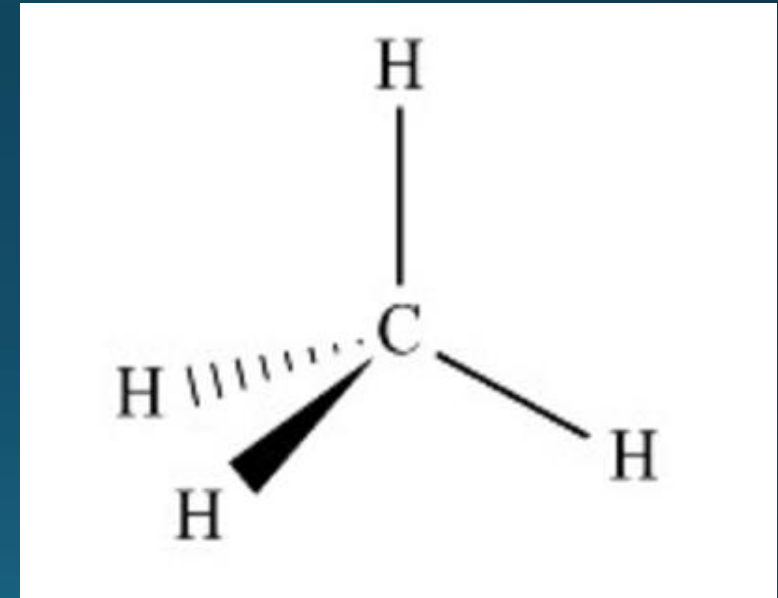
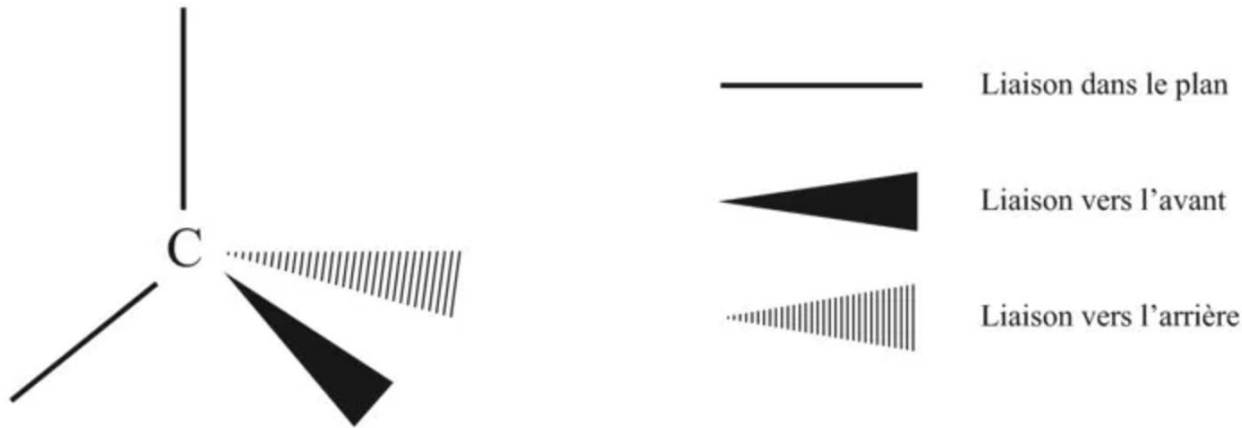


- Formule topologique



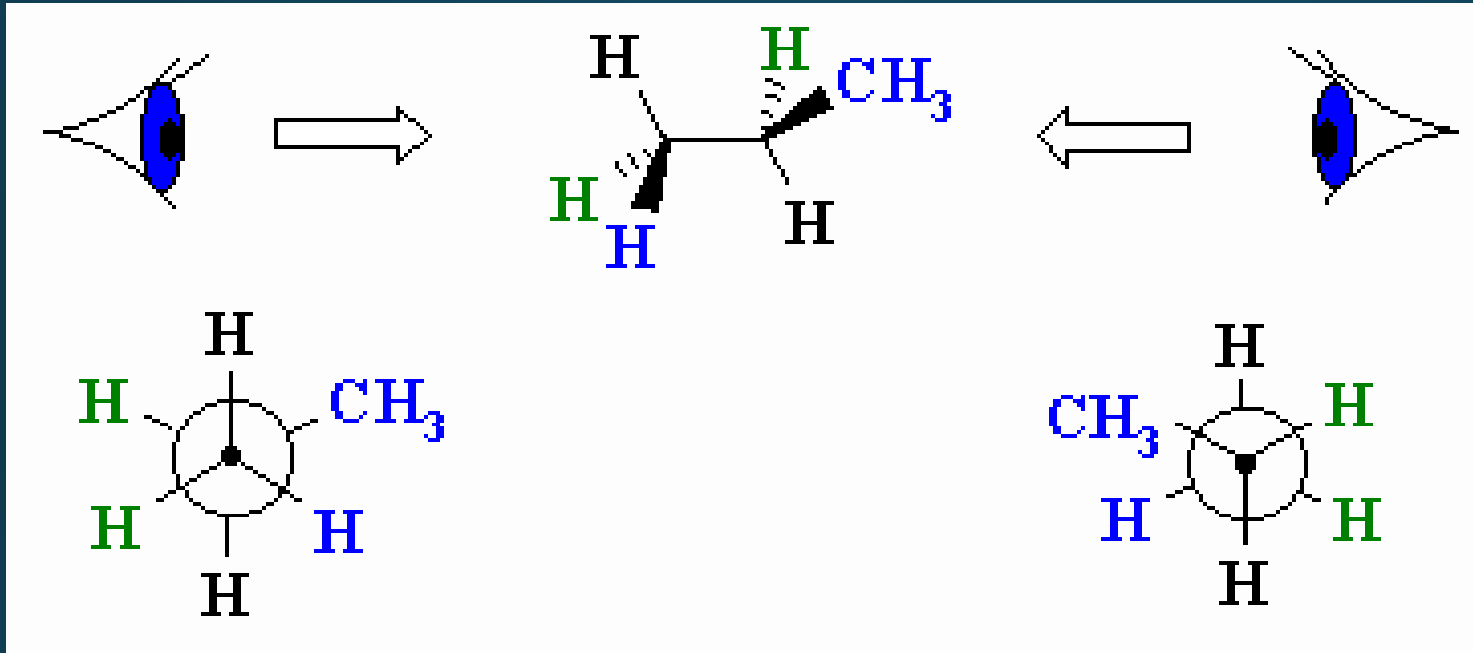
3) Représentations spatiales

- Représentation de Cram :

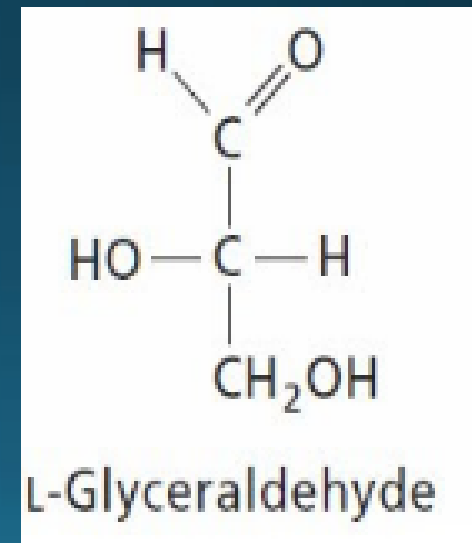
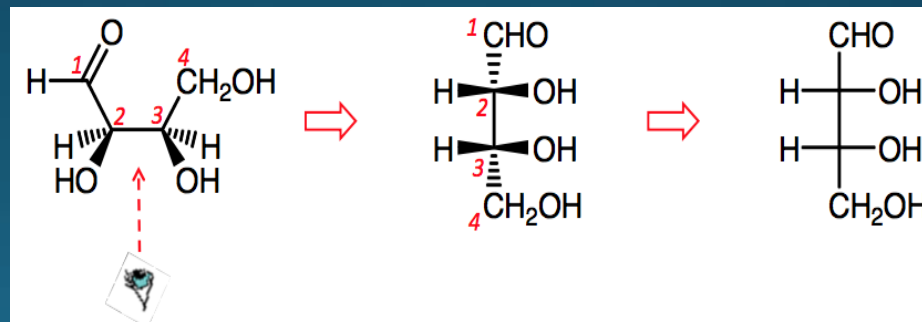


Méthane

- Représentation de Newman



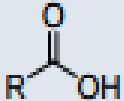
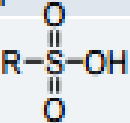
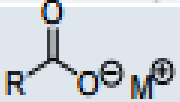

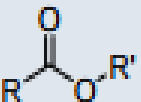

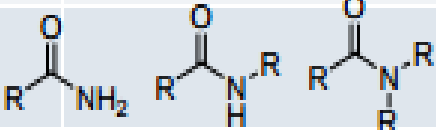
- Représentation de Fischer





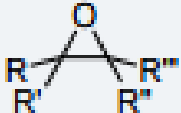
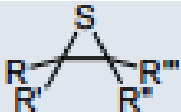


III°/ Nomenclature




- 1) Fonctions chimiques
- 2) Les hydrocarbures
- 3) Insaturations
- 4) Nommer une molécule




1) Fonctions chimiques

Classe	Formule	Préfixe	Suffixe
Acides carboxyliques		Carboxy-	Acide ...oïque Acide ...carboxylique
Acides sulfoniques		Sulfo-	Acide ...sulfonique
Sels d'acides		-	...oate de métal ...carboxylate de métal
Anhydrides d'acides		-	Anhydride ...oïque
Esters		Alkoxycarbonyl-	...oate d'alkyle ...carboxylate d'alkyle
Halogénures d'acyle		Halogénocarbonyl-	Halogénure de ...oyle Halogénures de ...carbonyle
Amides		Carbamoyl-	...amide ...carboxamide
Nitriles	$R-C\equiv N$	Cyano-	...nitrile ...carbonitrile

Classe	Formule	Préfixe	Suffixe
Aldéhydes (Thio-)		Formyl- ou Oxo-	-al ...carboxaldéhyde
Cétones (Thio-)		Oxo-	-one (-thione)
Alcools	R-OH	Hydroxy-	-ol
Phénols		Hydroxy-	-ol
Thiols	R-SH	Sulfanyl-	-thiol
Amines	$R-NH_2$ $R-\overset{R'}{\underset{H}{N}}$ $R-\overset{R'}{\underset{R''}{N}}$	Amino-	-amine (chaînes 2 ^{aires} en préfixes) : N-alkyl-
Imines		Imino-	-imine
Ethers - (ép)oxydes	$R-O-R'$ 	Alkoxy- Époxy-	Éther (oxyde) de R et de R'
Sulfures (épi-)	$R-S-R'$ 	Alkylthio- (épithio-)	Sulfure de R et de R'
(Hydro)péroxydes	R-OOR' R-OOH	(Hydro)péroxy-	(Hydro)péroxyde de R et de R'

2) Les hydrocarbures

Hydrocarbure	Formule	Préfixe
Méthane	CH ₃ -	Méthyl-
Ethane	CH ₃ CH ₂ -	Ethyl-
Propane		Propyl-
Butane		Butyl-
Pentane		Pentyl-
Hexane	C6	hexyl-

Hydrocarbure	Formule	Préfixe
Heptane	C7	Heptyl-
Octane	C8	Octyl-
Nonane	C9	Nonyl-
Cyclohexane		Cyclohexyl-
Benzene		Phényl-
Naphatène		Naphtyl-

3) *Insaturations*

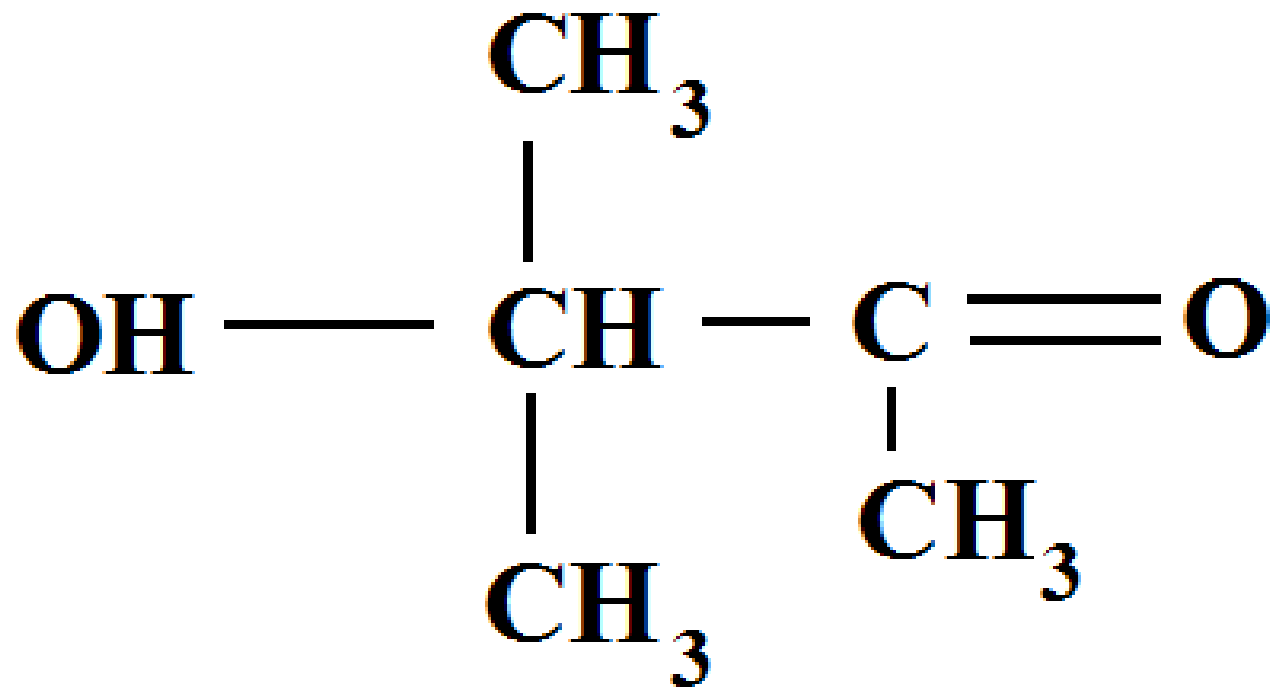
- Double liaison => alcène
- Triple liaison => alcyne
- Les doubles liaisons sont prioritaires sur les triples liaisons.

4) Nommer une molécule

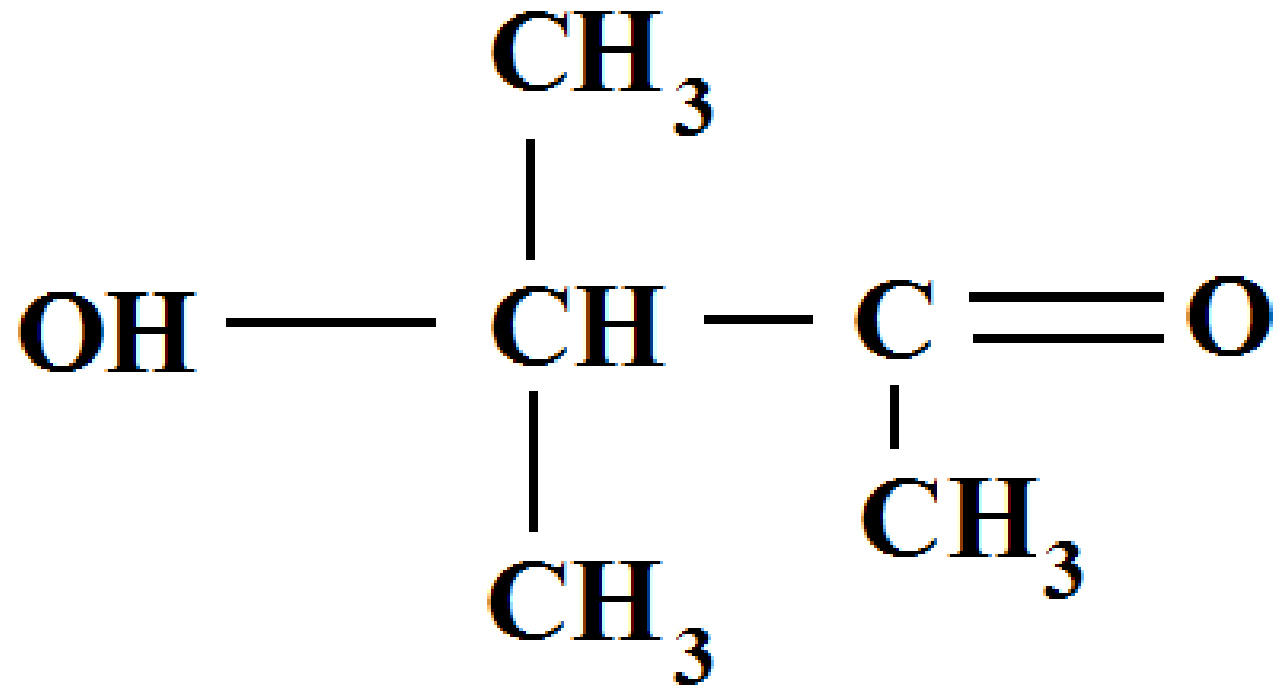
- Déterminer les fonctions chimiques dont la fonction principale
- Déterminer le squelette carboné
- Déterminer les insaturations (alcènes, alcynes)
- Établir le nom final de la molécule

Préfixes – Squelette – Insaturations –
Suffixe

Exercise :



Réponse :



3-Hydroxy-3-Méthyl-butan-2-one

IV°/ Isoméries :

- 1) Isomères
- 2) Isomère de constitution
- 3) Stéréoisomère
- 4) Stéréoisomérisation de Conformation
- 5) Stéréoisomérisation de configuration
- 6) Importance de la chiralité

1) Isomère :

Isomère



```
graph LR; A[Isomère] --> B[Isomère de constitution]; A --> C[Stéréoisomère]
```

Isomère de constitution

Ordre et nature des liaisons
différentes

Formule développée différente

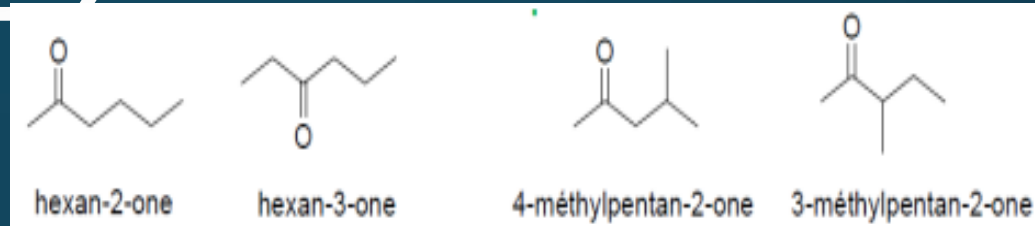
Stéréoisomère

Position des atomes dans l'espace différente

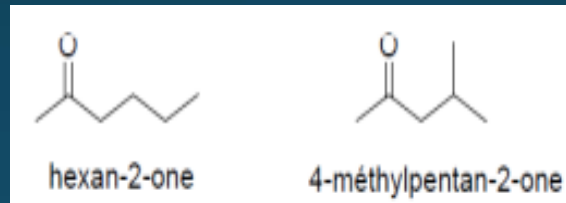
Formule développée similaire

2) Isomère de constitution (Isomérisie plane) :

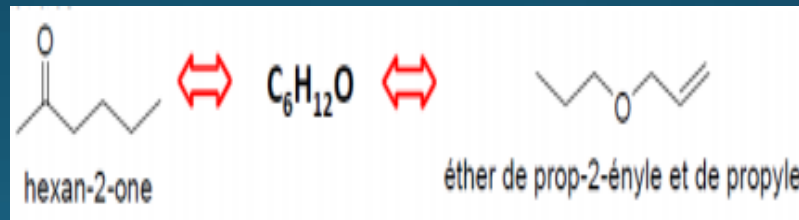
- Position



- Chaîne



- Constitution // Fonction



3) Stéréoisomère (Isomérisie spatiale):



4) Stéréoisomérisation de Conformation

Stéréoisomérisation de Conformation

Composé acyclique

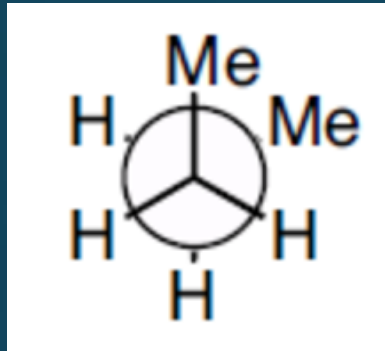
- > Décalé
- > Éclipsé
- > Syn
- > Anti

Composé cyclique

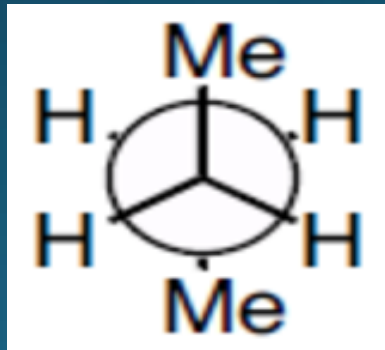
- > Chaise
- > Bateau

Composé acyclique :

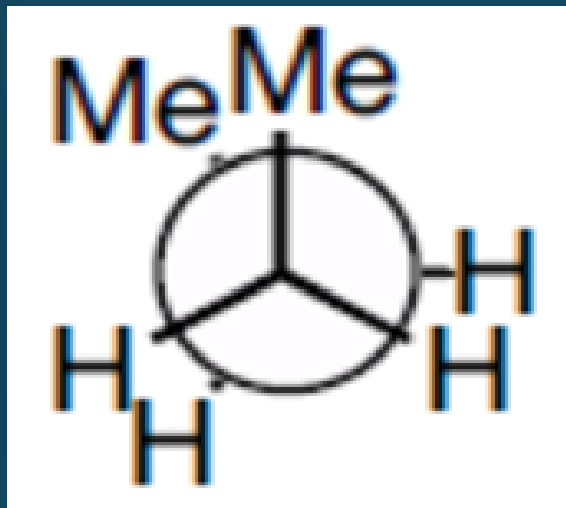
Décalé // étoilée



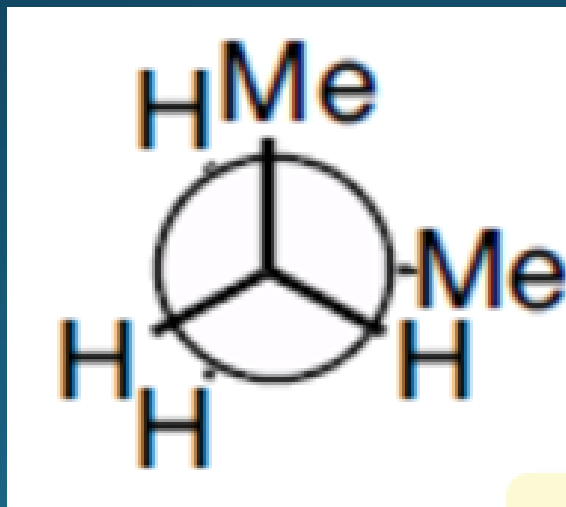
Anti



Syn

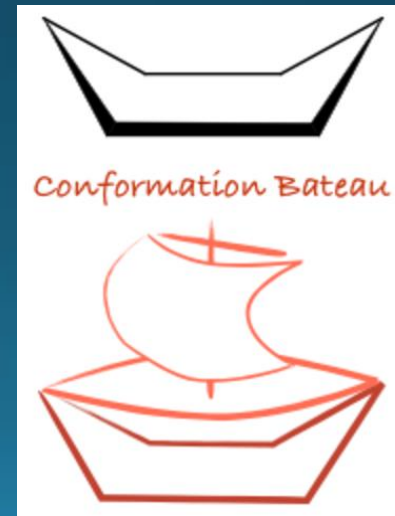
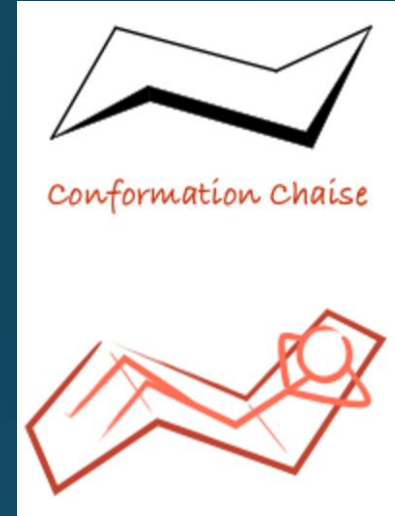


Éclipsé



Composé cyclique :

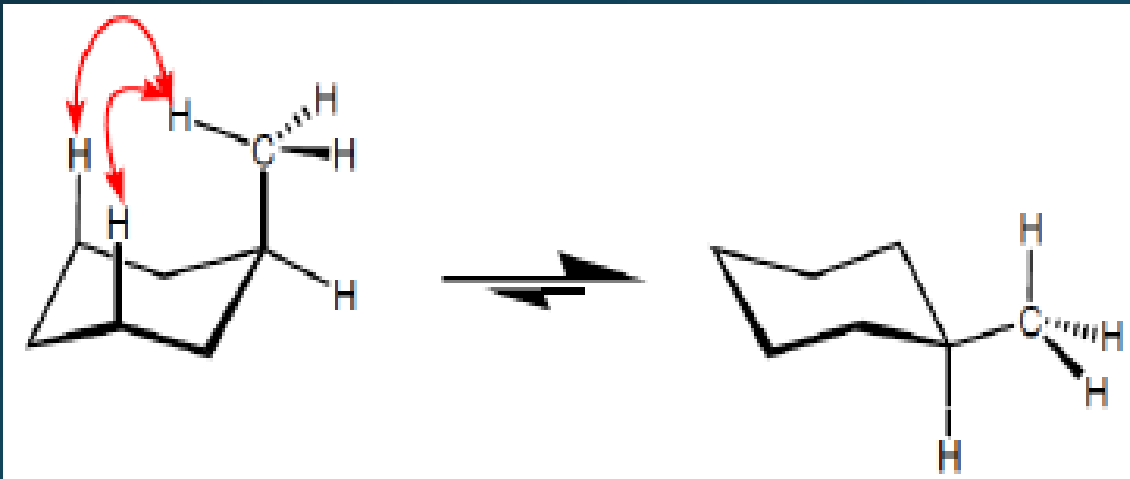
- Conformation chaise
 - Les plus stables
 - Représentent 99% des conformères



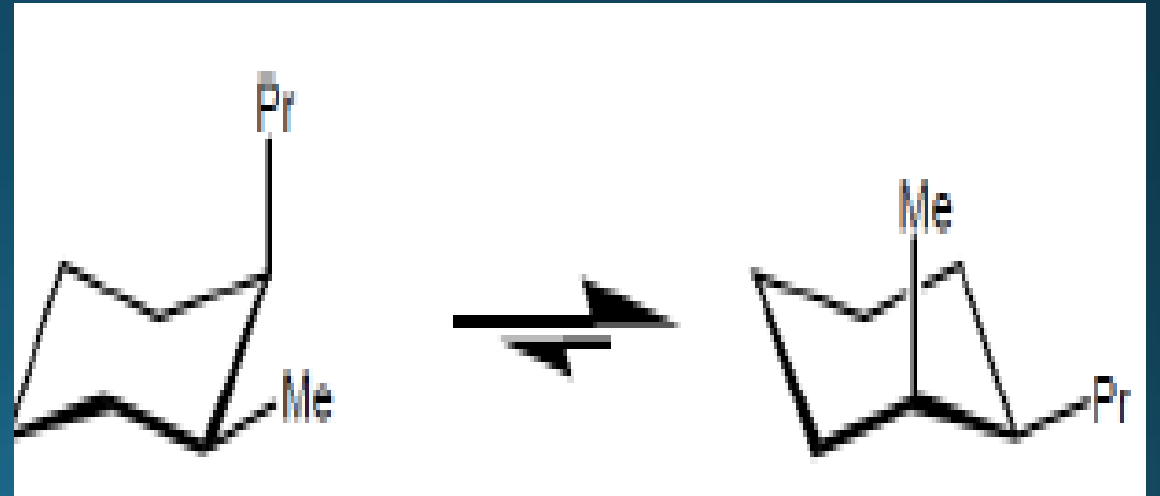
- Conformation bateau

Forme chaise :

- 2 positions pour les substituants :
 - Équatoriale => minimise la gêne stérique
 - Axiale



Interactions 1,3 diaxiales



Forme stable

5) Stéréoisomérisation de configuration

Stéréoisomérisation de Configuration

Énantiomère

Configuration absolu inverse

Diastéréoisomère

Configuration absolu sans rapport

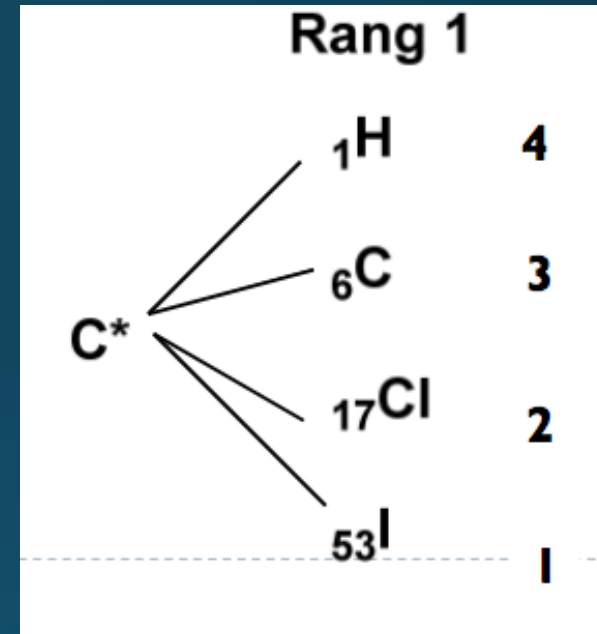
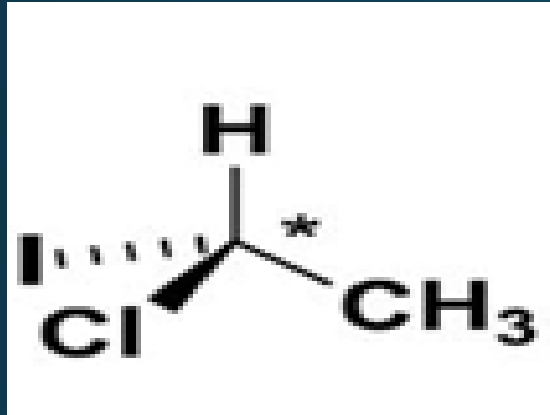
Chiralité

- Molécule chirale : molécule non superposable à son image dans un miroir.
- N'a ni axe impropre, centre ou plan de symétrie
- Centre dit stéréogène
- C*: Carbone hybridé Sp^3 et relié à 4 atomes différents

Configuration absolu ou configuration R/S :

- 2 configurations possibles :
 - R pour Rectus
 - S pour Sinister

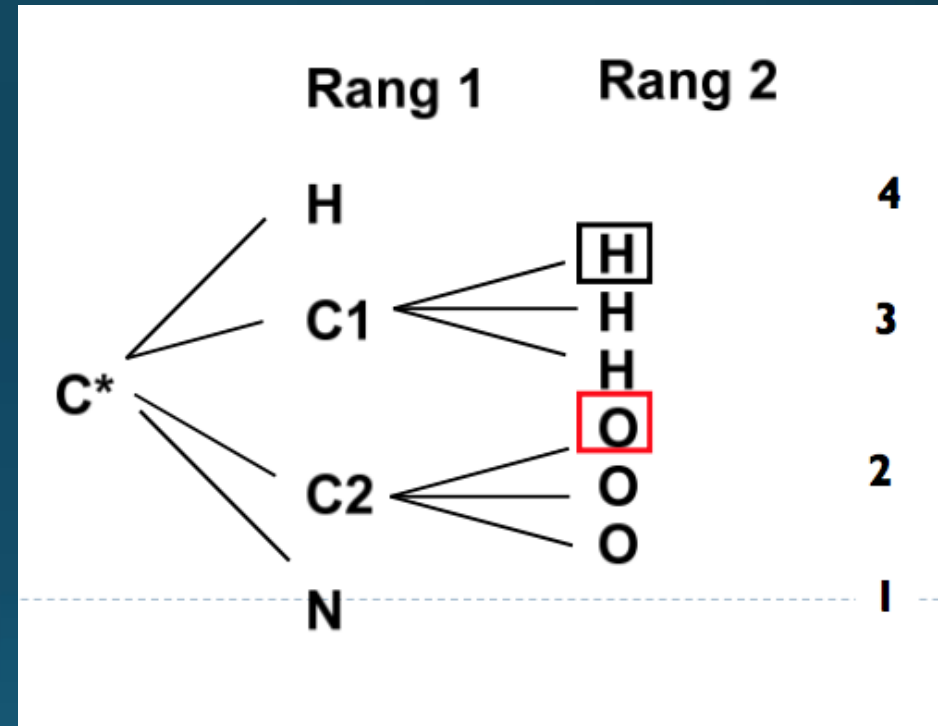
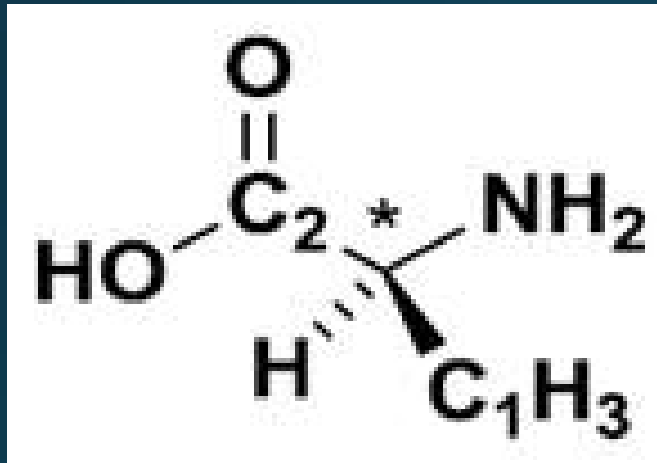
- 1) Trouver l'ordre de priorité des atomes et les classer par numéro atomique décroissant



Moyen mnémo : Irene Braqua Calmement
 Son Flingue, On Nous Cacha à l'Hôtel

I > Br > Cl > S > F > O > N > C > H

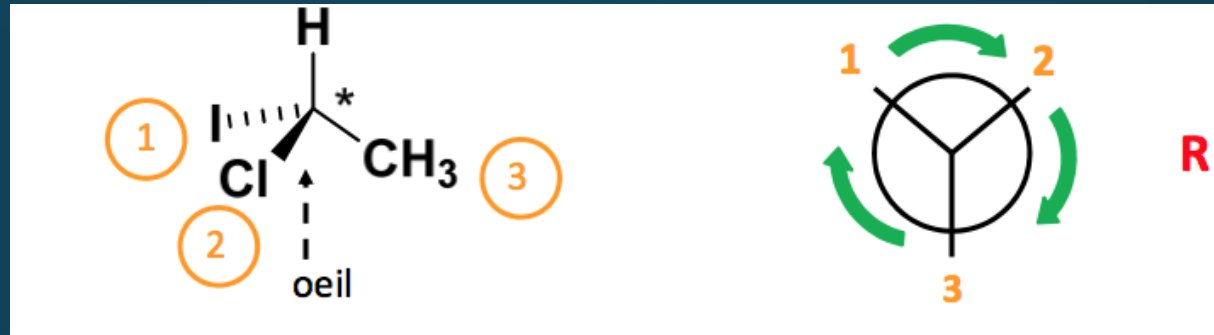
- 2) Attention ! Si indétermination au rang 1, passez au rang 2



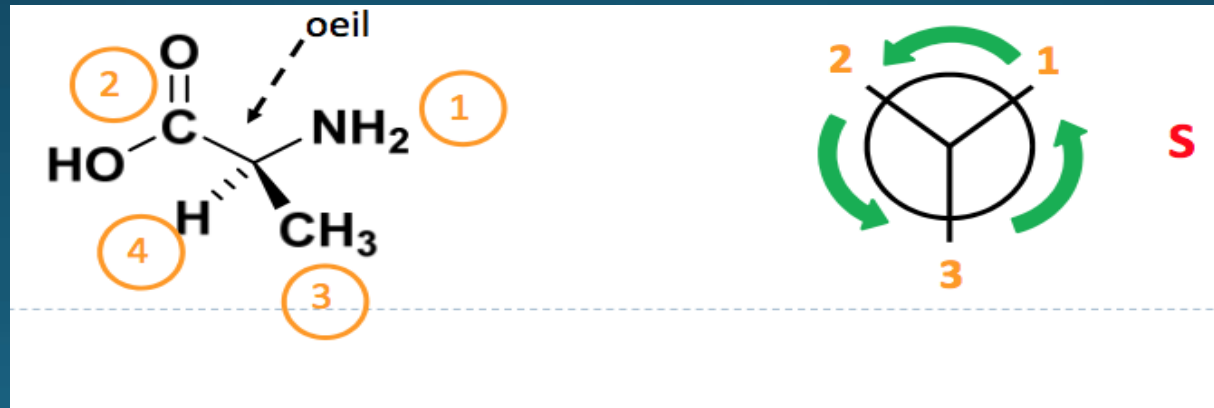
Attention : Si liaisons multiples (double ou triple), l'atome lié est répété deux ou trois fois

- 3) Déterminer dans quel ordre les substituants tournent :

- Sens des aiguilles d'une montre => Rectus



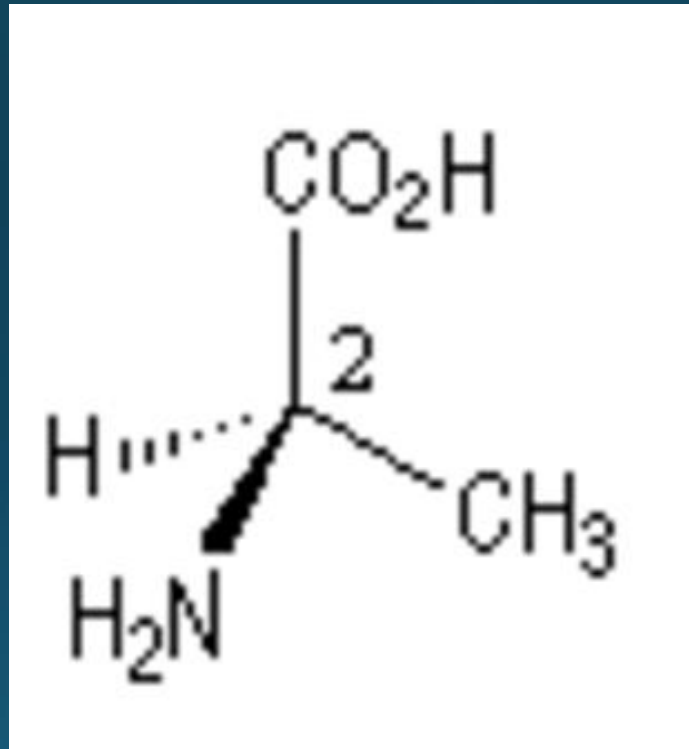
- Sens inverses des aiguilles d'une montre => Sinister



Exceptions !

- Si groupement le plus faible en avant du plan => Inverser la configuration
- Si groupement le plus faible dans le plan => L'interchanger avec le groupement en arrière du plan => faire la configuration => Inverser la configuration

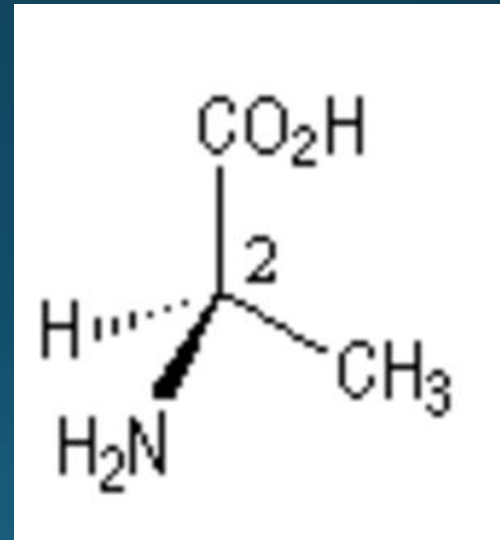
Exercice : trouver la configuration absolu



Aide : I > Br > Cl > S > F > O > N > C > H

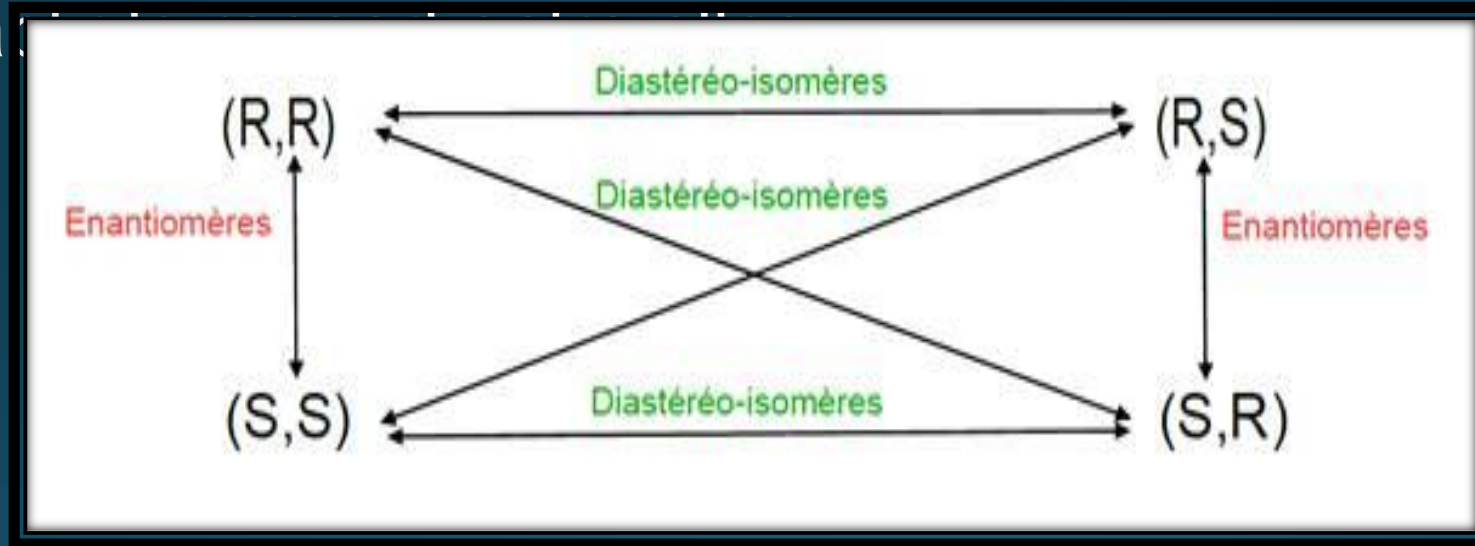
Réponse :

- 1) NH_2
 - 2) CO_2H
 - 3) CH_3
 - 4) H
- Sens des aiguilles d'une montre donc R



Énantiomères ou Diastéréoisomères ?

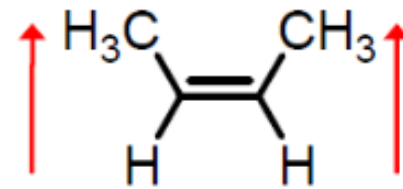
- 1) Déterminer les configurations absolues des centres stéréogènes
- 2) Éta



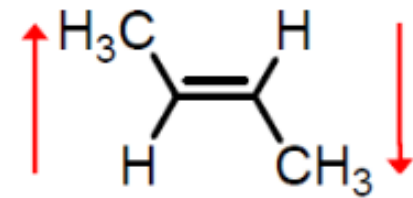
- Si configuration absolu opposé => énantiomères
- Si configuration absolu sans rapport => diastéréoisomères

Configuration relative :

- Double liaison (Z/E) :

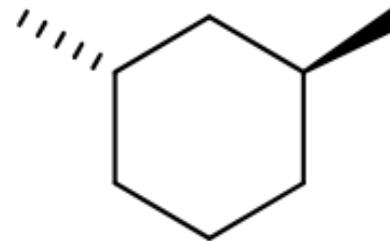


Isomère **Z**
(*zusammen* : ensemble)

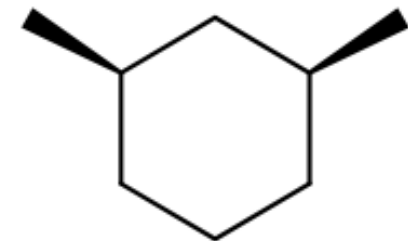


Isomère **E**
(*entgegen* : opposés)

- Cycle (Cis/ Trans) :

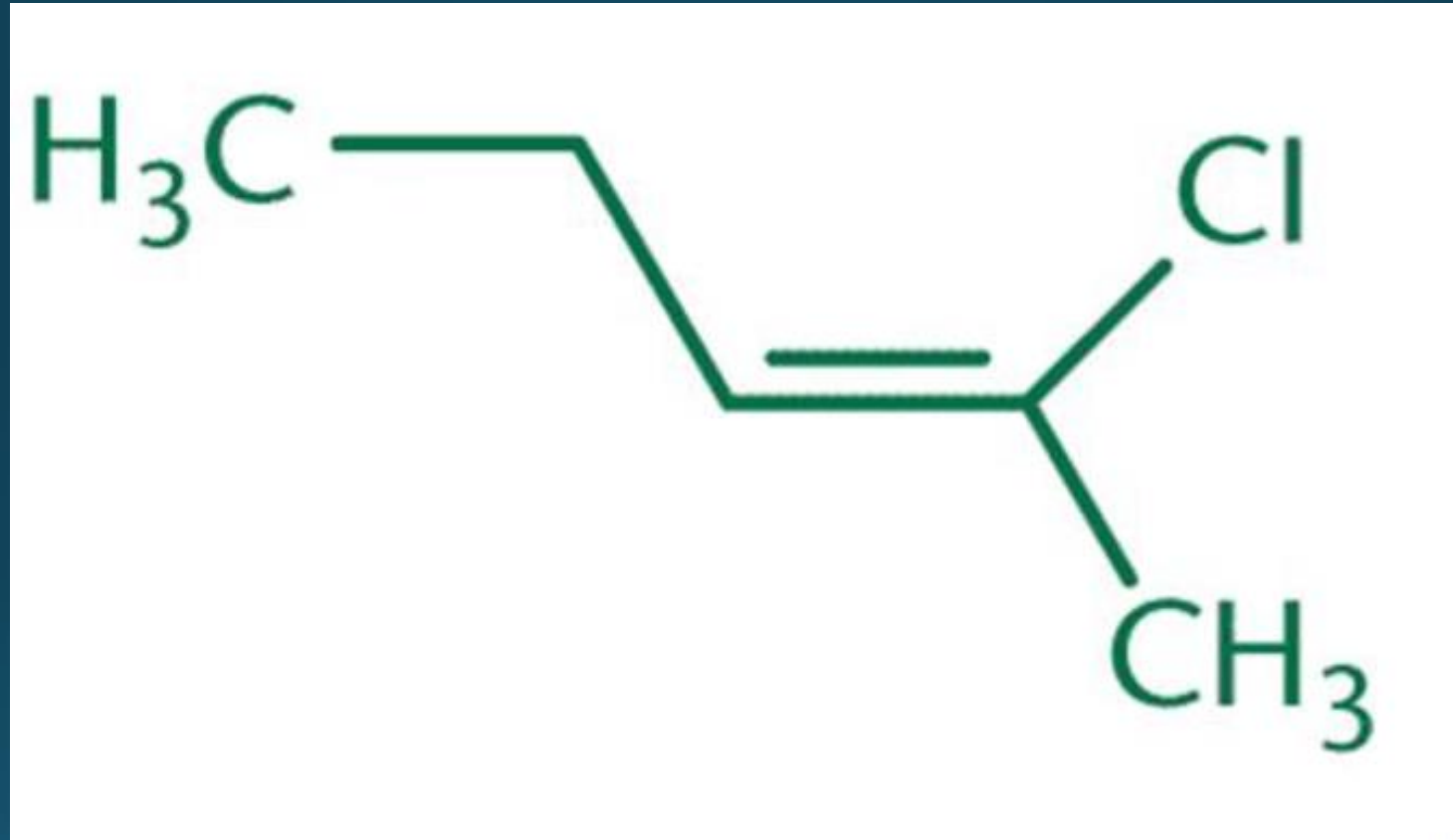


trans



cis

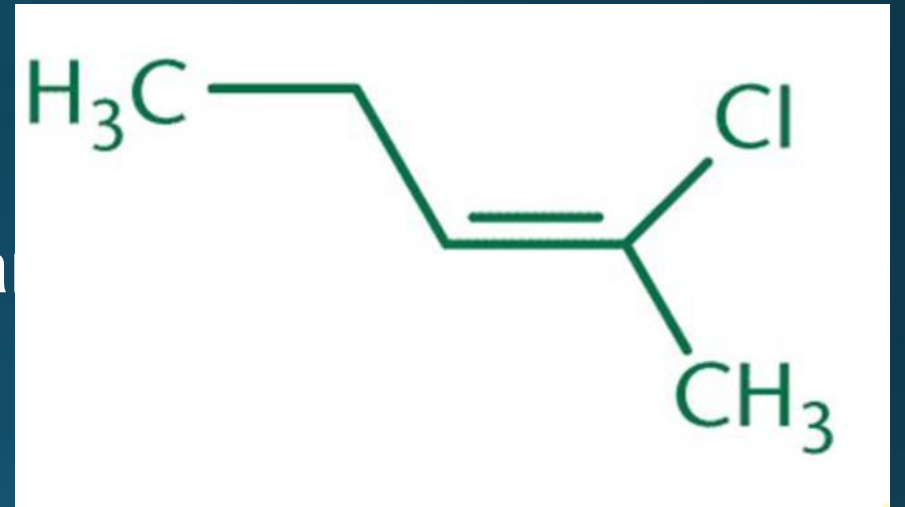
Exercice : trouver la configuration relative



Aide : I > Br > Cl > S > F > O > N > C > H

Réponse :

- Droite : Chlore a Z le plus important
- Gauche : Carbone a Z le plus important
- Configuration de type Z !!!!



6) Importance de la chiralité

- Propriété physique et chimique identique
- Propriété biologique différente => déviation de la lumière polarisée
- Déviation de la lumière polarisée = Pouvoir rotatoire α
 - Positif => Dextrogire (+)
 - Négatif => Lévogyre (-)
- Énantiomère : Valeur du pouvoir rotatoire identique mais signe opposé

V°/ Les liaisons

- 1) Électronégativité
- 2) 2 types de liaisons
 - 1) Covalentes
 - 2) Non Covalentes
 - 3) Solvants

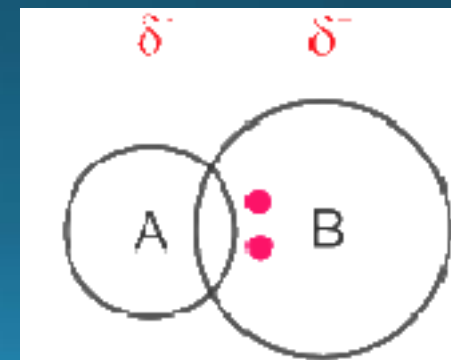
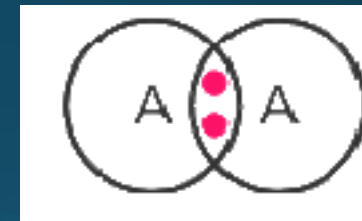
1) L'électronégativité

- Capacité d'un noyau à attirer les électrons vers lui
- Grandeur sans unité
- Augmente de bas en haut et de gauche à droite sur le TPE
- Inverse au rayon atomique

2) 2 types de liaisons

a) Liaisons covalentes

- Partage de deux électrons
- Juste milieu entre attraction et répulsion
- Répartition équitable des électrons si les deux atomes sont identique
- Répartition inéquitable des électrons si les deux atomes sont différent



2) 2 types de liaisons

b) Liaisons non covalentes

- 1) Interactions électrostatiques
 - Entre deux charges
 - Charge-dipôle Permanent
- 2) Van Der Valls
 - Keesom (Dipôle-dipôle)
 - Debye (Dipôle-dipôle induit)
 - London
- 3) Liaison Hydrogène
- 4) Interaction hydrophobe

2) 2 types de liaisons

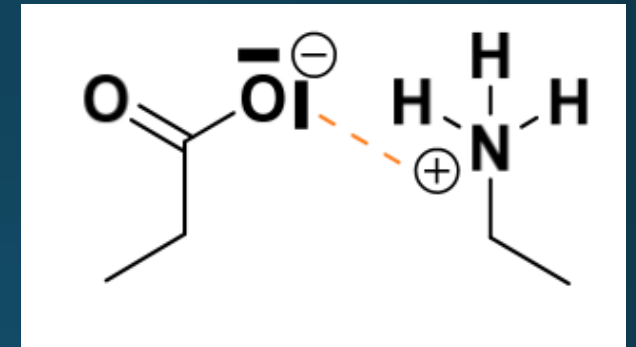
b) Liaisons non covalentes

- 1) Interactions électrostatiques
 - Charge-Charge

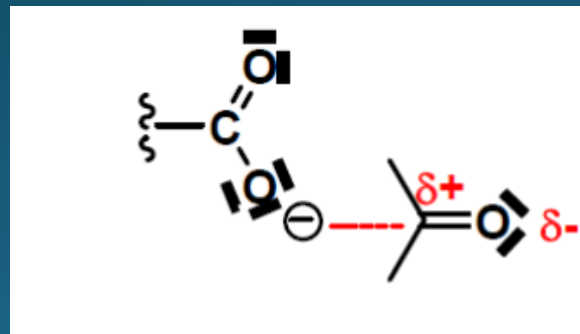
$$E = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon d}$$

ϵ : constante diélectrique du solvant

d : distance entre les charges



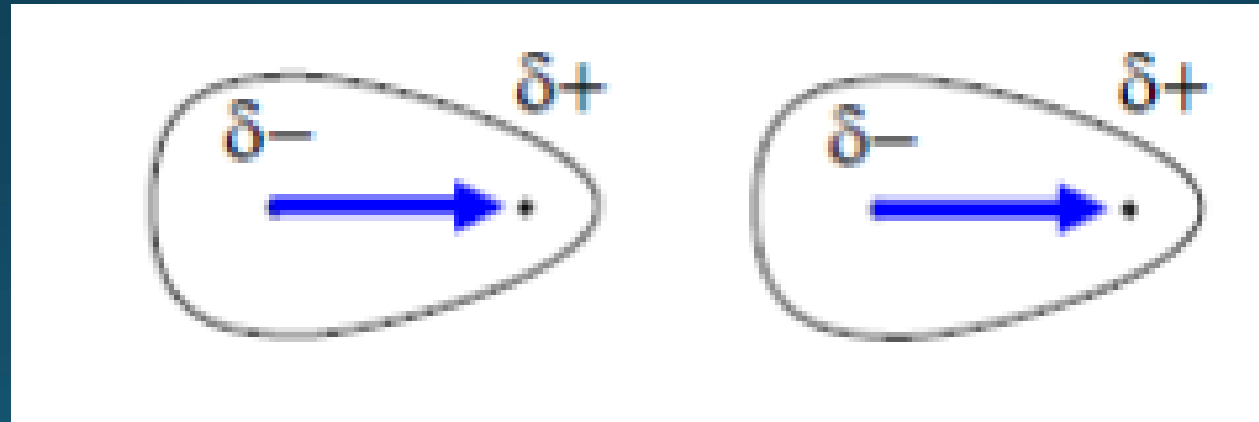
- Charge-Dipôle permanent



2) 2 types de liaisons

b) Liaisons non covalentes

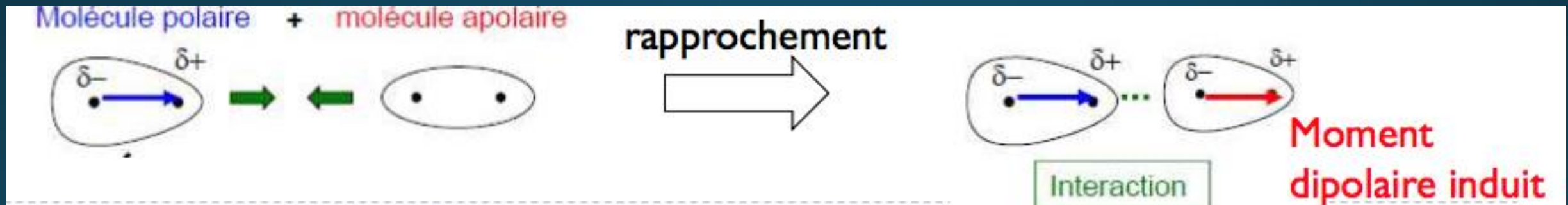
- 2) Interactions de Van Der Valls
 - Force d'orientation de Keesom (Dipôle-Dipôle)



2) 2 types de liaisons

b) Liaisons non covalentes

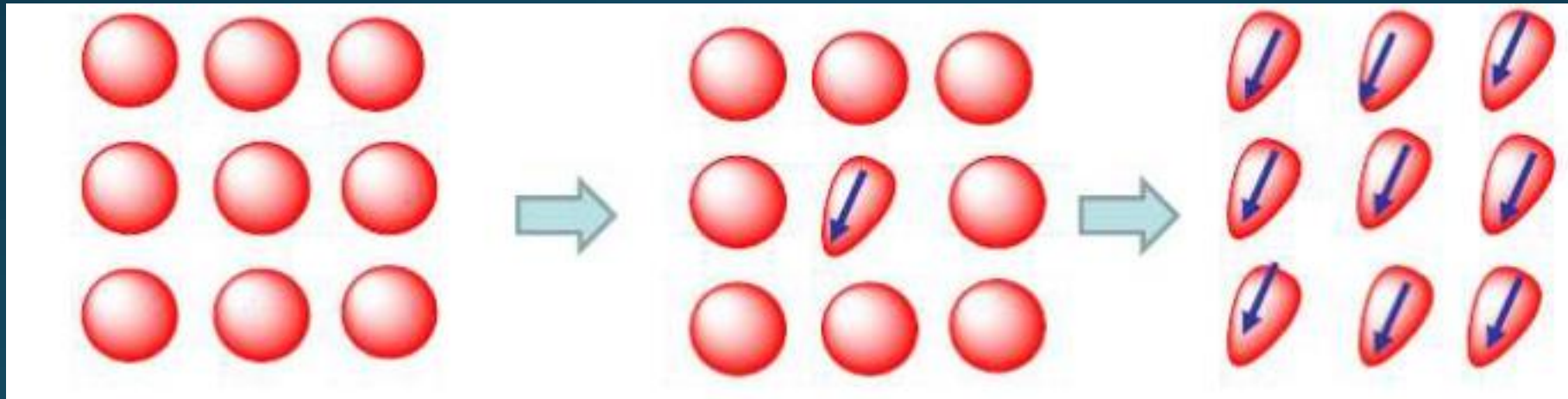
- 2) Interactions de Van Der Valls
 - Force d'induction de Debye (Dipôle-Dipôle induit)



2) 2 types de liaisons

b) Liaisons non covalentes

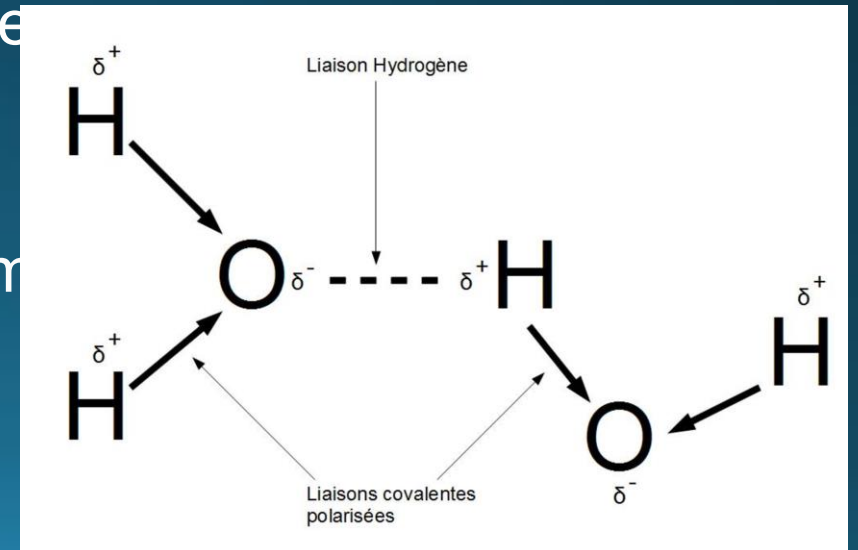
- 2) Interactions de Van Der Valls
 - Force de dispersion de London



2) 2 types de liaisons

b) Liaisons non covalentes

- 3) Liaison Hydrogène
 - Liaisons non covalentes les plus énergétiques (5-30 KJ/mol)
 - Entre un Hydrogène lié à un atome plus électronégatif et le Doublet non liant d'un autre atome
 - Joue de nombreux rôles dans l'organisme
 - Agencement ADN et ARN
 - Propriété de l'eau
 - Structuration des protéines



2) 2 types de liaisons

b) Liaisons non covalentes

- 4) Interactions hydrophobe
 - Facteurs permettant aux substances apolaires de minimiser leurs contacts avec l'eau
 - ATTENTION : CE N'EST PAS UNE FORCE DE RÉPULSION
 - Faible solubilisation
 - Intervient dans la structuration des membranes et des bicouches lipidiques.

2) 2 types de liaisons

c) Solvants

- 1) Polaire protique
 - Acceptent et donnent des liaisons hydrogènes
- 2) Polaire aprotique
 - Acceptent les liaisons hydrogènes
- 3) Apolaire
 - Rien

VI°/ Effets électroniques :

- a) Effets inductifs
- b) Effets mésomères

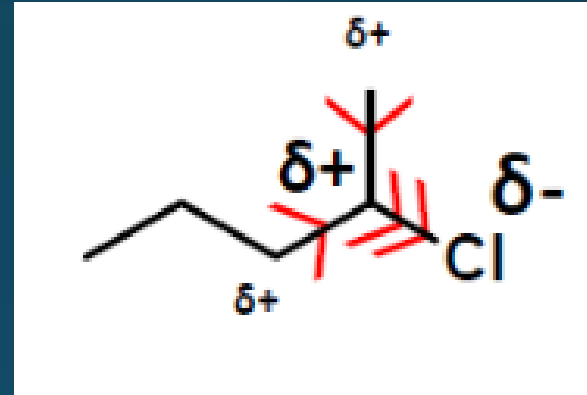
1) Effets Inductifs

- Du a la différence d'électronégativité
- Déplacement de la densité électronique des électrons impliqués dans une liaison simple
- Se propage le long des liaisons simples σ
- S'atténue très vite

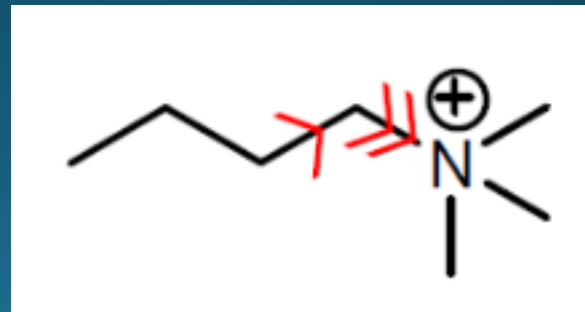
1) Effets Inductifs

a) Effets inductifs attracteurs (-I)

- Atome très électronégatif



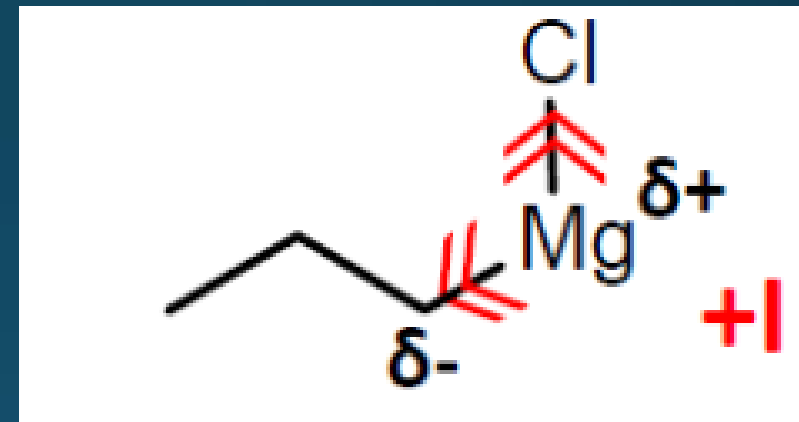
- Atome avec charge positive



1) Effets Inductifs

a) Effets inductifs donneurs(+I)

- Atome très électropositif



- Atome avec charge négative

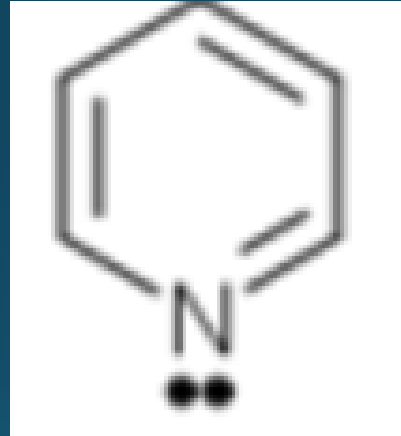


2) Effets mésomères

- Mouvement global d'électrons π ou p
- Règle de l'octet et charge de la molécule toujours respecté
- Nécessité d'avoir un système conjugué :
 - $\pi \sigma \pi$
 - $\pi \sigma \nu$
 - $\pi \sigma n$
 - $n \sigma \nu$

2) Effets mésomères

Pyridine =>

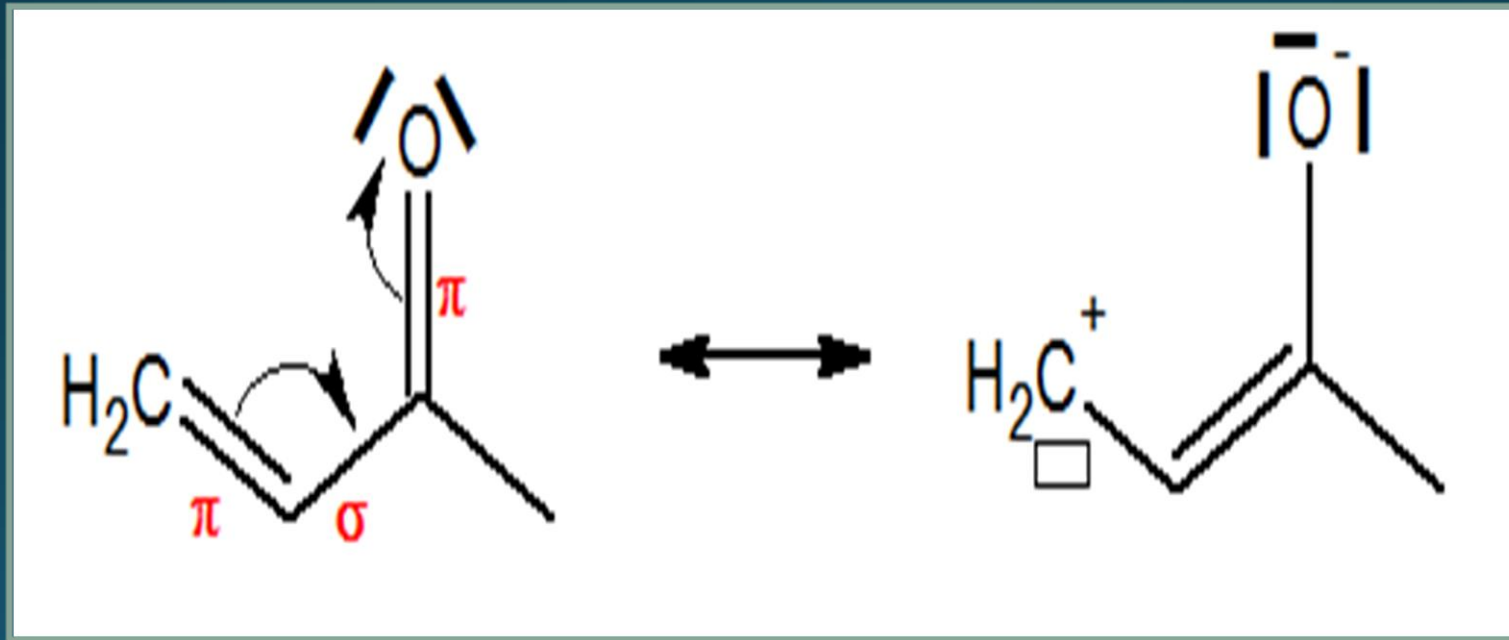


Son doublet non liant ne se trouve pas dans une orbitale atomique p pure

2) Effets mésomères

a) Motifs

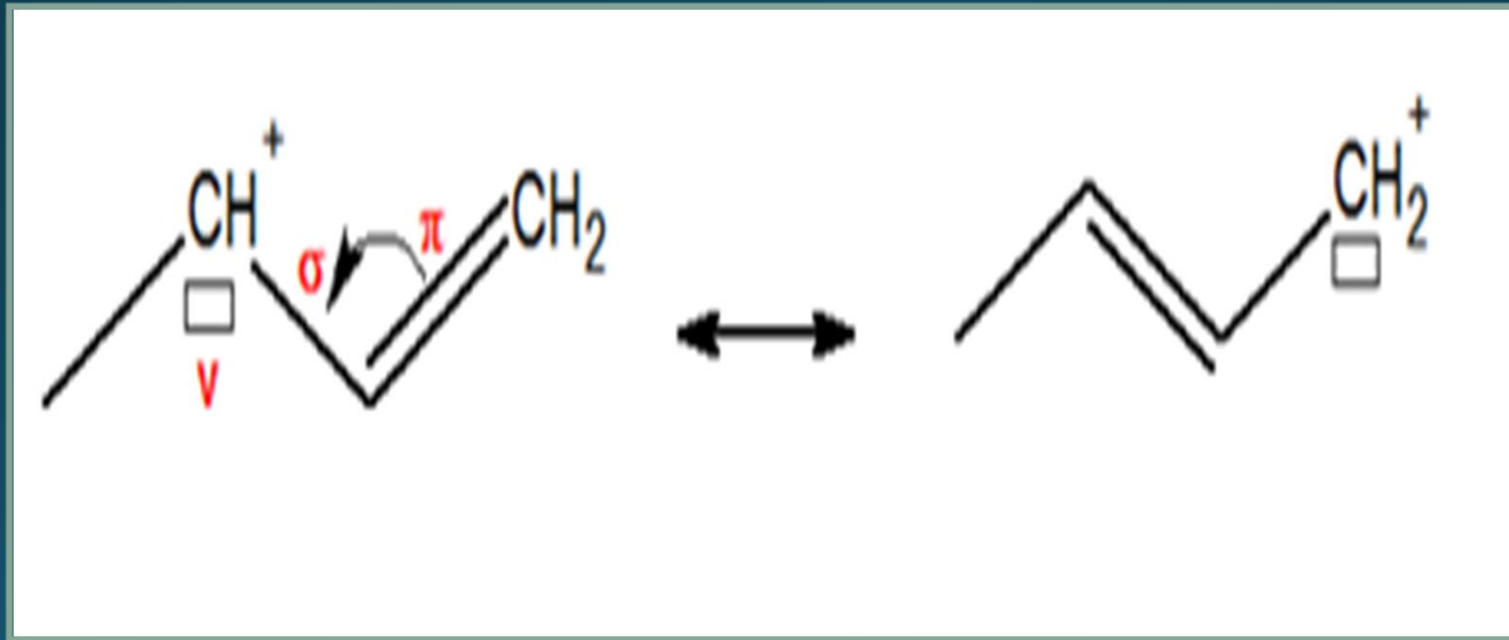
- π - σ - π



2) Effets mésomères

a) Motifs

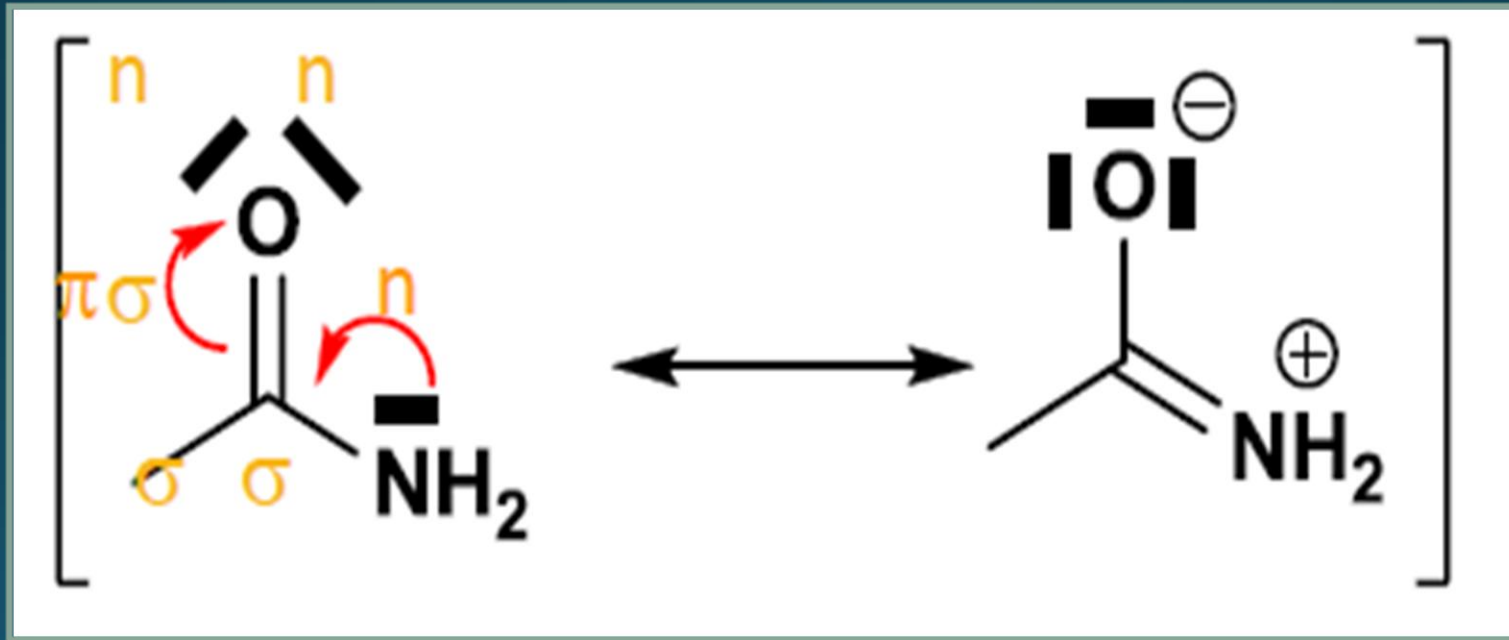
- π - σ -V



2) Effets mésomères

a) Motifs

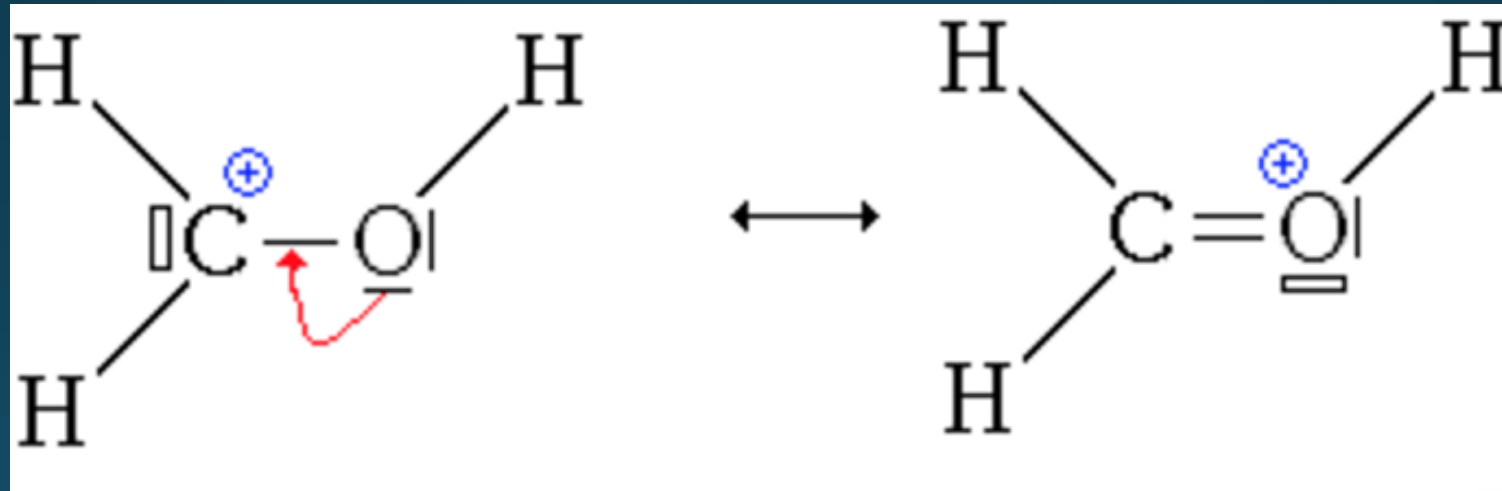
- π - σ -n



2) Effets mésomères

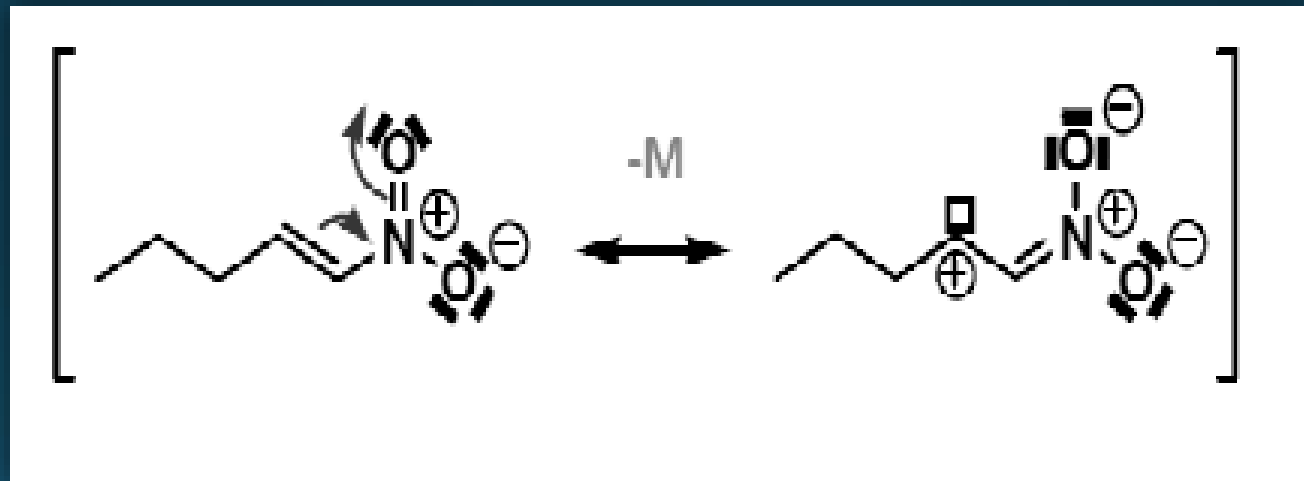
a) Motifs

- n-σ-v



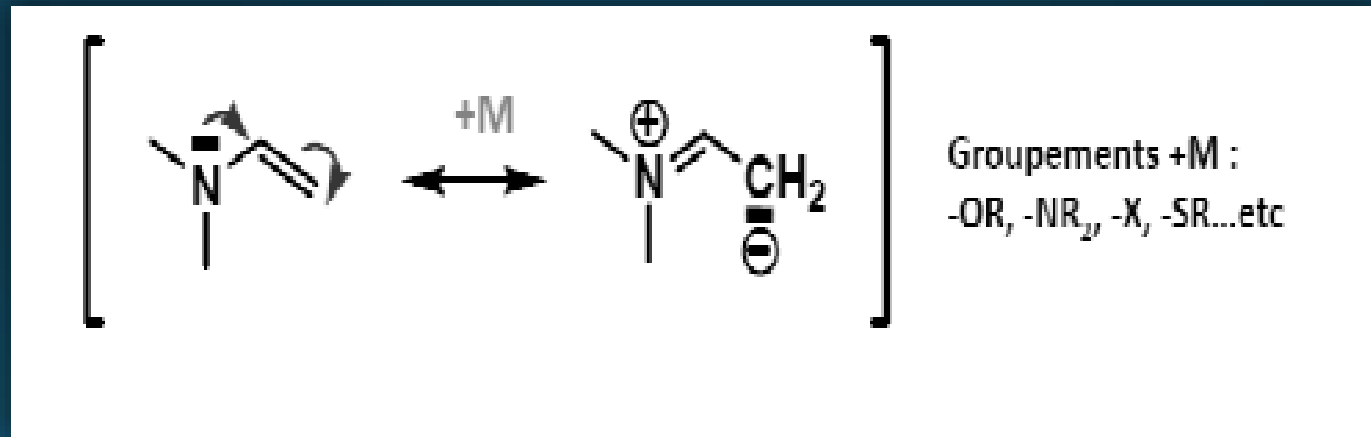
2) Effets mésomères

b) Effets mésomères attracteurs (-M)



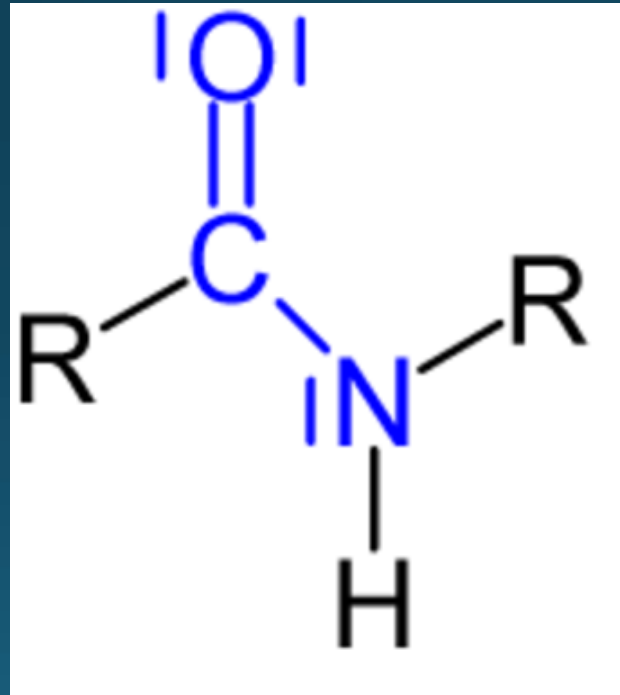
2) Effets mésomères

b) Effets mésomères donneurs (+M)



Exercice (le dernier donc du calme) :

- Quel mésomérie est-ce ? Qui se délocalise ? Pourquoi ?



Réponse :

- Mésonérie : π - σ -n
- Qui : DNL de l'azote
- Pourquoi : Respect de la règle de l'octet

