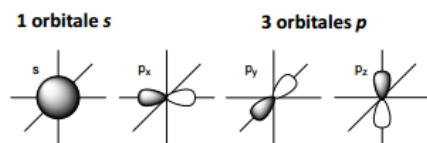


On observe qu'on a une orbitale s, sphérique et des orbitales p.



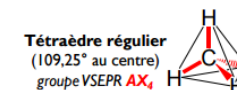
Cependant ce n'est pas suffisant pour bien comprendre la nature du carbone puisqu'il a 4 liaisons identiques. Pour former ces liaisons identiques on fait appelle à la **théorie de l'hybridation**.

On a un réarrangement de ces 4 orbitales atomiques pour former **4 orbitales hybrides appelées sp^3** . Cette hybridation est un mélange de l'orbitale s et des 3 orbitales p pour donner de nouvelles orbitales (sp^3) **strictement identique entre elles, en forme et en niveau d'énergie**.

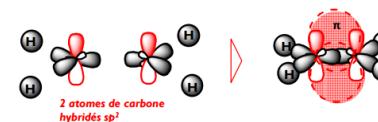
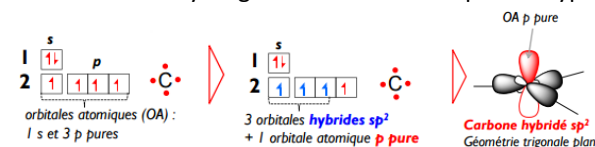


La conséquence est que le carbone peut avoir différents états d'hybridation, imposant une géométrie différente pour chacun. Cette disposition a un impact sur la réactivité mais aussi sur les propriétés des molécules.

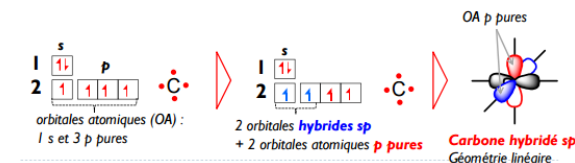
➤ **Exemple du méthane** : on a une hybridation sp^3 et une géométrie tétraédrique. Quand on a une hybridation de type sp^3 , on a 4 liaisons de type σ .



➤ **Exemple de l'éthène** : On a une géométrie trigonale plan et une hybridation de type sp^2 , les carbones sont liés par une double liaison π . Ici l'hybridation donne 3 orbitales sp^2 et une orbitale p pure qui va permettre la formation de la double liaison. Les OH (orbitales hybrides) sp^2 vont former avec l'hydrogène des liaisons simples de type σ .



➤ **Exemple de l'éthyne** : on a une hybridation sp . On voit une liaison triple qui donne une géométrie linéaire. Cette fois ci on va avoir 2 OH de type sp (issues de l'orbitale s et d'une des orbitales p) qui formeront les liaisons simples sigma et 2 orbitales atomiques de type p pure qui formeront deux liaisons π .



V. NOMENCLATURE

Il faut suivre une séquence logique lorsqu'on veut nommer une molécule.

1. On trouve les fonctions chimiques de la molécule
2. On identifie la fonction principale et les autres deviennent des fonctions secondaires (substituants)
3. On place le nom de la fonction principale en suffixe et des fonctions secondaires en préfixe
4. On identifie la chaîne carbonée la plus insaturée, la plus longue et la plus substituée qui porte la fonction principale (hydrure parent) et la numéroter de façon à ce que la fonction principale ait le plus petit numéro.
5. On place les insaturations entre l'hydrure parent et le suffixe en remplaçant -an- par -en- ou -yn-
6. On place les substituants en préfixes par ordre alphabétique

A. Les 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		Cyano-	...nitrile ...carbonitrile

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

- ✓ En fait, plus la fonction est **oxygénée** plus elle est **prioritaire**. C'est l'état d'oxydation du carbone qui détermine la priorité. On voit donc que c'est **l'acide carboxylique** la fonction la plus **prioritaire**. Les **dérivés halogénés** seront toujours des **substituants**.




B. Les hydrocarbures




Pour nommer les molécules, ce qui nous intéresse c'est de nommer la chaîne carbonée la plus longue (et la plus insaturée).

Cette chaîne portera un nom différent en fonction du nombre de carbones qu'elle contient.

On doit numéroter la chaîne carbonée de manière à ce que la fonction principale porte le plus petit numéro possible.

Ces chaînes carbonées peuvent être des substituants de la chaîne principale, elles seront alors placées en préfixe, suivant les noms qui se trouve entre parenthèses.

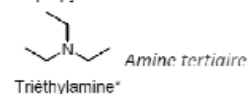
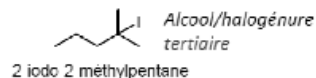
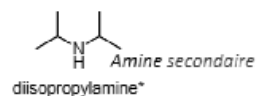
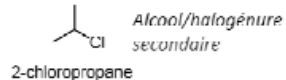
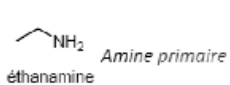
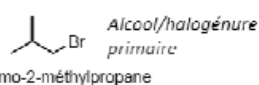
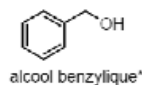
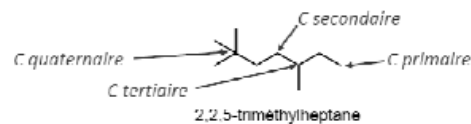
Hydrocarbure	Formule	Préfixe
Méthane	CH ₃ -	Méthyl-
Ethane	CH ₃ CH ₂ -	Ethyl-
Propane		Propyl-
Butane		Butyl-
Pentane		Pentyl-
Hexane	C6	hexyl-

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

C. Insaturations

Quand on a des doubles liaisons au sein de la molécule on appelle ça des **alcènes**, on mettra alors **-èn-** a la place de **-an-** entre le nom de la chaîne carbonée et celui de la fonction principale. Quand on a une triple liaison, on parlera **d'alcynes**, on mettra alors **-yn-** a la place de **-an-**. De plus lorsqu'on cherche à nommer un composé, il faut donner un numéro à la position de ces insaturations. **Les doubles liaisons sont prioritaires aux triples liaisons.**

VI. CLASSE DES ATOMES PRINCIPAUX



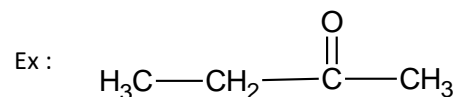
VII. REPRESENTATIONS

A. Les différentes formules

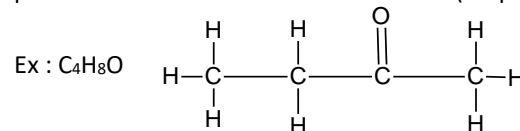
- **Formule Brute** : Expression simple des éléments constitutifs de la molécule.

Ex : Méthane CH₄, Benzène C₆H₆

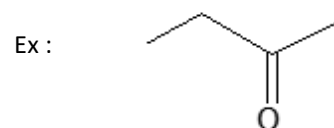
- **Formule semi-développée** : Elle fait apparaître le squelette carboné et les fonctions chimiques.



- **Formule développée plane** : On fait apparaître toutes les liaisons, on peut matérialiser les doublets non liants (=représentation de Lewis)



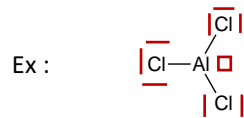
- **Formule topologique** : Seules les différentes fonctions sont représentées ainsi que les hydrogènes liés à ces fonctions. Les liaisons C-H sont absentes. Les liaisons C-C sont matérialisées par des traits en zigzag.



: reproduction ou vente est interdite.

B. Les différents modèles

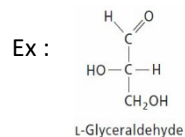
- **Lewis** : on spécifiera tout c'est-à-dire les atomes, les **charges formelles**, les **doublets non liants** et les **cases vacantes**.



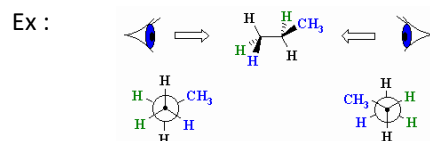
- **Cram** : Indique la **notion d'espace**, en effet dans cette représentation on aura toujours deux liaisons dans le plan de la feuille, une liaison en avant et une liaison en arrière.

- ♣ Liaison en avant du plan : $\text{H}_3\text{C} \blacktriangleleft \text{CH}_3$
- ♣ Liaison en arrière du plan : $\text{H}_3\text{C} \cdots \cdots \text{CH}_3$
- ♣ Liaison dans le plan : $\text{H}_3\text{C} \text{---} \text{CH}_3$

- **Fischer** : Surtout utilisée en biochimie pour représenter les sucres et les acides aminés. Ici on projette l'ensemble de la chaîne carbonée en mettant la chaîne carbonée la plus longue à la verticale avec la fonction la plus oxydée en haut. **Les liaisons horizontales sont en avant et les liaisons verticales sont en arrière.**



- **Newman** : projection dans un axe perpendiculaire à l'axe d'une liaison. Elle est utilisée pour étudier les **conformations** des molécules. Par ailleurs elle montre les **rotations** autour des liaisons σ .



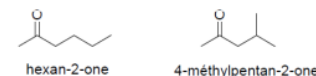
VIII. ISOMERIE ET STEREO-ISOMERIE

A. Isomérisation plane

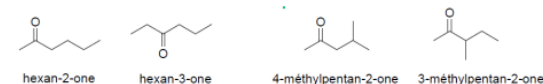
- **De constitution (de fonction)** : les composés partagent la même formule brute, qu'on peut représenter avec une constitution, une fonction différente.



- **De chaîne** : même formule brute, même fonction chimique principale, mais squelette carboné différent.



- **De position** : même formule brute, même fonction chimique, même squelette carboné mais la position des fonctions ou des substituants est différente.



B. Stéréo-isomère

- **De conformation** : la position dans l'espace des atomes constitutifs peut varier suite à des **rotations autour de liaisons simples σ** .
- **De configuration** : la disposition des atomes ne dépend plus de simples rotations autour de liaisons simples, le passage d'un isomère à l'autre **nécessite de casser une liaison**.

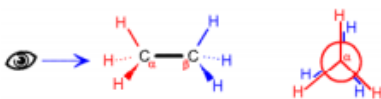
1) Stéréo-isomérisation de conformation

Pour les **composés acycliques**, deux conformations possibles dont l'énergie diffère :

- Les **conformations décalées** ou la **gêne stérique** entre les atomes de la molécule est **minimum**, les molécules sous cette forme auront donc un niveau d'énergie minimum donc elles seront **majoritaires**.



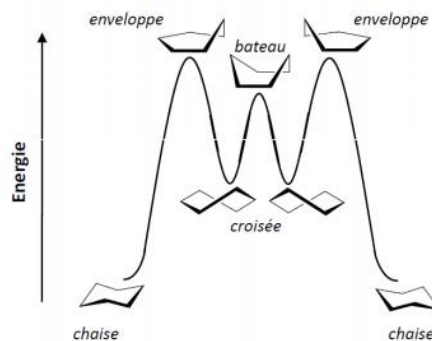
- Les **conformations éclipsées** ou la **gêne stérique** est **maximal** et le niveau d'énergie est par conséquent lui aussi maximal donc elles seront **minoritaires**.



Pour les **composés cycliques**, le système de référence est le **cyclohexane**. Dans cette molécule, tous les carbones sont hybridés sp^3 ; ce qui implique une **géométrie tétraédrique**.

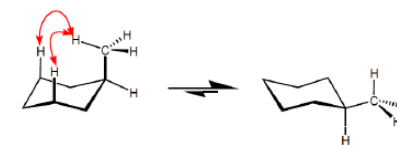
Il y a par conséquent une **tension entre les molécules qui est importante**, alors le cyclohexane adopte certaines conformations pour **minimiser la gêne stérique** entre ses atomes et diminuer cette tension.

La conformation la plus stable et donc majoritaire est la **conformation chaise** (99% de la population des cyclohexanes). On peut passer d'une chaise à une autre en jouant sur les liaisons simple en passant par d'autres formes (enveloppe, bateau, croisée...).

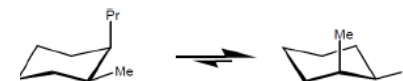


Ce qui est important pour la stabilité du cyclohexane, c'est la **disposition des liaisons C-H** : elles peuvent être de deux types, **axiales** (verticales) ou **équatoriales** (horizontales).

Quand on passe d'une chaise à l'autre ces dispositions s'échangent. C'est important puisqu'en position axiale, il va y avoir des **interactions 1,3 diaxiales** entre les différents substituants, ce qui augmente l'encombrement.



Ainsi la forme la plus stable sera celle où on a le **maximum de substituants en position équatoriale**. Dans le cas où l'on a plusieurs substituants, c'est toujours le groupement le plus volumineux et donc le plus encombrant qu'on placera en position équatoriale.



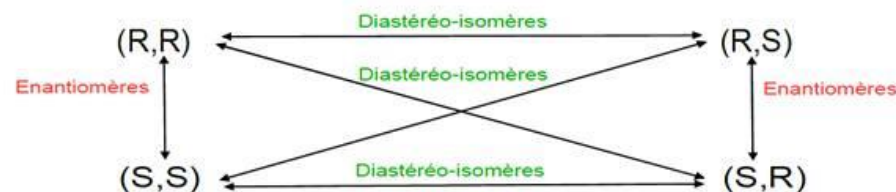
2) Stéréo-isomérisation de configuration

Chiralité : Deux molécules images l'une de l'autre dans un miroir ne sont pas superposables. Elles sont dites chirales et elles n'ont **pas de plan ou de centre de symétrie**. Elles possèdent en revanche un **centre stéréogène**. NB : les allènes (molécules à nombre pair de doubles liaisons) sont chirales.

Pour passer d'un stéréo-isomère de configuration à un autre, on est obligé de « **casser** » une **liaison** (une simple rotation ne suffit pas). Il existe deux types de stéréo-isomères de configuration :

- ♣ **Les énantiomères** : ils sont images l'un de l'autre dans un miroir, ils sont chiraux
- ♣ **Les diastéréoisomères** : stéréo-isomères de configuration qui ne sont pas énantiomères

NB : un mélange équimolaire de deux énantiomères est appelé **mélange racémique** (il ne dévie pas la lumière).



IX. CONFIGURATION ABSOLUE ET RELATIVE

A. Configuration absolue

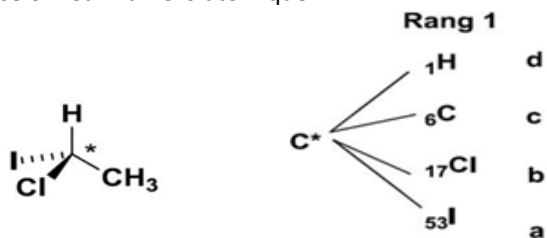
Un **carbone asymétrique** est un carbone hybridé sp^3 et possédant **4 substituants différents**.

Une molécule ne possédant qu'un carbone asymétrique sera toujours chirale. Une molécule qui possède au moins 2 carbones asymétriques et qui est achirale est un composé méso.

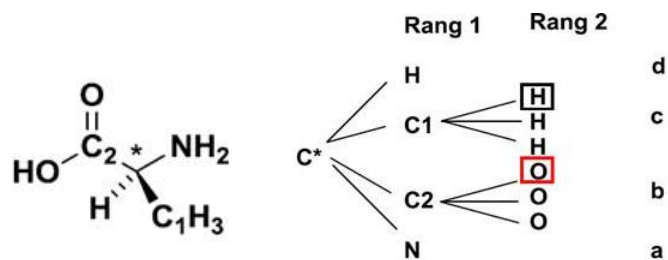
Ces carbones asymétriques peuvent avoir une **configuration absolue R ou S** :

Pour la déterminer, on classe les substituants par ordre de priorité ($a > b > c > d$)

1. On analyse la nature des substituants au rang n°1. On les classe par ordre décroissant selon leur numéro atomique.



2. Si deux atomes ont le même numéro atomique au rang n, on les compare au rang n+1. NB : une liaison multiple se décompose en autant de liaisons simples.



3. Une fois le classement effectué, on suit le sens établi par les substituants a, b et c (dans cet ordre).

→ Si on tourne dans le sens des aiguilles d'une montre, le carbone asymétrique est de configuration **R**

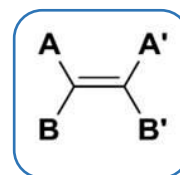
→ Si on tourne dans le sens inverse, il est **S**

Attention :

- Si la liaison entre le carbone asymétrique et le substituant d est en avant du plan, on inverse la configuration absolue
- Si la liaison entre le carbone asymétrique et le substituant d est dans le plan on l'échange avec le substituant placé en arrière puis on fait un R/S normal puis on inverse le résultat obtenu

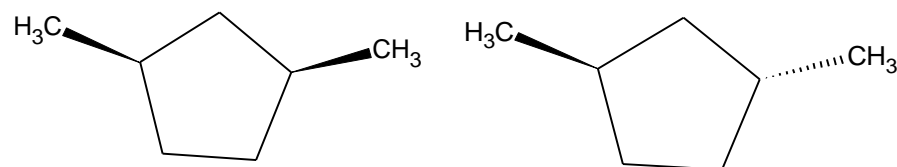
NB : Une molécule avec n atome de carbones asymétriques pourra avoir au maximum 2^n stéréo-isomères de configuration.

B. Configuration relative des doubles liaisons et des cycles



Pour les doubles liaisons (donc pour les alcènes), si les groupements prioritaires sont du **même côté** de la double liaison (selon les règles CIP), on a l'**isomère Z** (« zusammen » = ensemble). Si les deux groupements prioritaires sont **du côté opposé** on a l'**isomère E** (« entgegen » = opposé).

La notion de configuration relative est aussi valable pour les cycles qui peuvent être **cis** si les deux substituant sont dans le **même plan** ou **trans** s'ils sont dans les **plans opposés**.



X. LES EFFETS ELECTRONIQUES

A. L'électronégativité

- ✓ C'est une grandeur sans unité qui **permet de mesurer l'aptitude d'un élément à attirer les électrons vers lui**. Il existe différents échelles pour classer l'électronégativité comme celle de **Mulliken** basée sur les **énergies d'ionisation** et les **affinités électroniques** ou l'échelle de **Pauling** basée sur l'**énergie de dissociation** des liaisons.
- ✓ **L'électronégativité augmente vers le haut et la droite du TPE. Inversement le rayon atomique augmente en allant vers le bas et vers la gauche.**

Dans le TPE, on peut distinguer deux types d'éléments : les électronégatifs (vers le haut et la droite) qui ont tendance à capter des électrons et les électropositifs (vers le bas et la gauche) qui ont tendance à laisser partir leurs électrons.

Lorsqu'il y a formation d'une liaison, les électrons sont mis en communs mais ils ne sont pas forcément répartis de manière commune, équitable (sauf molécule diatomique qui est non polarisée et covalente à 100%)

Les deux atomes liés vont avoir une électronégativité différente et lorsque cette différence est trop forte et dépasse un certain seuil, l'atome le plus électronégatif arrache complètement les électrons de l'autre atome. Nous serons alors dans le cas d'une **liaison ionique** (apparition de charges formelles + et -)

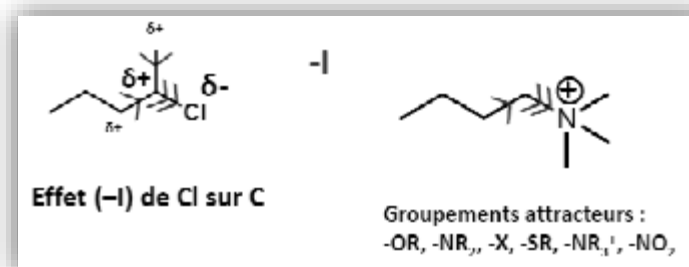
Dans la plupart des liaisons (quand la différence d'électronégativité n'a pas atteint ce seuil) il va y avoir une **gradation du pourcentage d'ionicité** : il va y avoir une évolution de la répartition des électrons au sein de la liaison covalente. Ainsi on va avoir l'**apparition de charges partielles δ^+ et δ^-** (et non de charge formelles) qui vont mettre en évidence un défaut ou un excès d'électrons.

B. L'effet inductif

Conséquence de la différence d'électronégativité entre les éléments liés entre eux. En effet cette différence est à l'origine d'une **polarisation** locale de la liaison qui **se propage le long des liaisons simples** situées au voisinage de l'élément. Cette effet ne s'arrête pas à une seule liaison mais a une **courte portée**.

1) Effet inductif attracteur -I

- Résultante de la présence d'atomes électronégatifs. Le premier carbone acquiert une charge partielle δ^+ et l'atome électronégatif une charge partielle δ^-
- **Groupements attracteur : halogènes, OR, NR₂, SR, NR₃⁺, NO₂**



2) Effet inductif donneur +I

- Représenté par les **organomagnésiens** (R-Mg-X) : par l'atome très électropositif de magnésium ils vont céder facilement leurs électrons. Ainsi le carbone va se retrouver avec une charge partielle δ^- et le magnésium une charge partielle δ^+ puisqu'il est beaucoup moins électronégatif que le carbone.
- Les **groupements avec une charge formelle négative** sont aussi des groupements donneurs puisqu'ils ont un surplus d'électrons.

- Enfin lorsqu'une molécule présente un **carbocation**, tous les carbones autour vont avoir tendance à donner leurs électrons afin de le stabiliser.

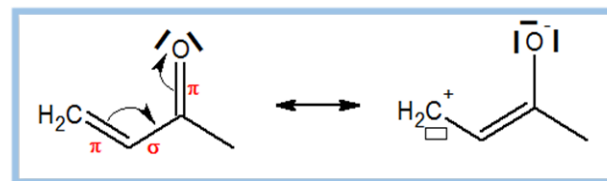


C. La mésomérie

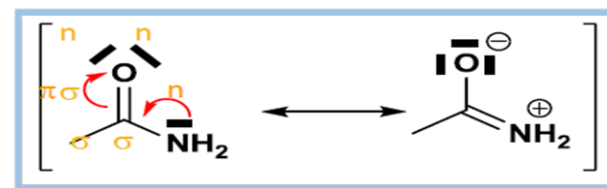
- La mésomérie correspond au **déplacement d'électrons** contenus dans une liaison π ou dans un doublet non liant.
- Pour avoir mésomérie, il faut être dans un système conjugué c'est-à-dire que **chaque double liaison ou doublet non liant doit être séparé par une liaison σ** .
- La délocalisation d'un doublet non liant n'est possible que s'il se trouve dans une **orbitale p pure**. Si celui-ci se trouve dans une orbitale hybride (ex sp^2), il n'est pas délocalisable.
- La neutralité ou la charge de la molécule est conservé avec la mésomérie.

On trouve un ensemble de système de mésomérie :

1) Système $\pi \sigma \pi$

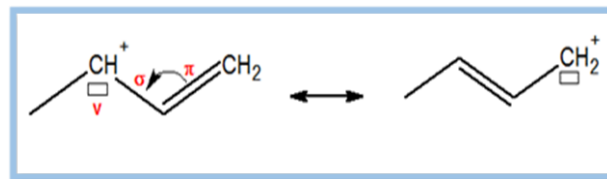


2) Système $\pi \sigma n$



Le doublet non liant va descendre et une charge positive va apparaître sur l'atome ayant donné son doublet. Par contre une charge négative apparaîtra sur l'oxygène.

3) système $\pi \sigma v$ (case vacante)



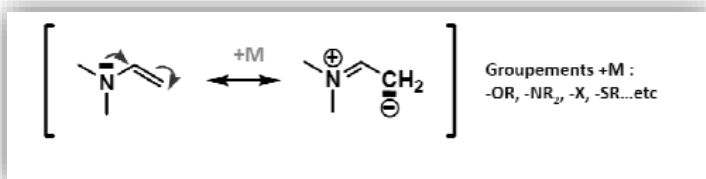
Attention, une case vacante n'implique pas nécessairement une charge positive et une charge positive n'implique pas non plus une case vacante !

D. L'effet mésomère

Conséquence de la mésomérie, il faut noter que les effets mésomères sont plus intenses que les effets inductifs et ne souffrent pas de la distance

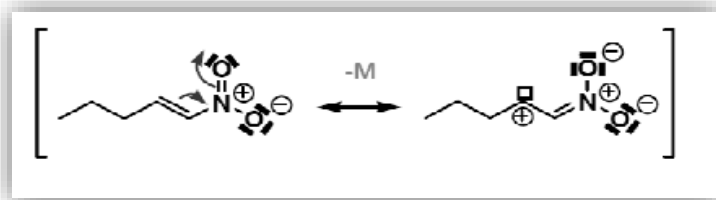
1) Effet mésomère donneur +M

- Lorsqu'on a des **atomes riches en électrons** (généralement qui portent des doublets non liants) **ex** : -OR ; -NR₂ ; -X ; -SR.
- Cet effet est très **stabilisant** pour les molécules.



2) Effet mésomère attracteur -M

- **C'est le cas du groupement nitro NO₂**. En effet le groupement azoté va avoir tendance à attirer les électrons de la double liaison.



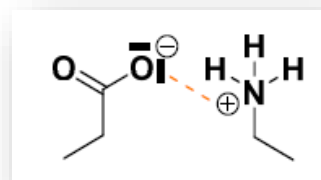
XI. LES INTERACTIONS NON COVALENTES

Tous les effets électroniques sont essentiels afin d'expliquer la réactivité. Ils ont des effets au sein de la molécule mais aussi avec les autres molécules lors de liaisons non covalentes.

Les interactions non covalentes qui résultent de ces effets électroniques sont des réactions de **faible énergie**.

A. Les interactions électrostatiques

1) Entre deux charges



- On retrouve ce genre d'interaction au sein des protéines, elles peuvent structurer la matière.

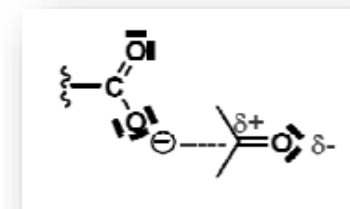
- **Plus les charges sont éloignées, plus l'énergie sera faible**. De plus si on modifie les conditions, on place les molécules dans l'eau, la constante diélectrique de l'eau qui est très forte intervient et **diminue**

fortement l'énergie.

- Au cœur de la protéine l'eau est rarement présente donc on peut avoir des interactions très fortes. Par contre à la surface de la protéine, il va y avoir des molécules d'eau et les interactions ont être beaucoup plus faibles et la protéine sera beaucoup plus flexible à la surface.

2) Entre charge et dipôle permanent

Le long des liaisons polarisées les molécules possèdent des **moments dipolaires** qui interagissent avec les charges, mais avec une **énergie plus faible que l'interaction charge-charge**.



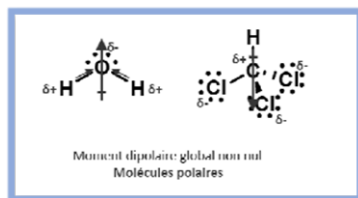
Cette notion de dipôle est à relier avec la **polarité** des molécules :

- dans une molécule covalente diatomique, si les **atomes sont identiques** (I_2) ou **de même électronégativité**, la liaison est **non polarisée** car la répartition des charges est statistiquement symétrique.

- De même dans une molécule polyatomique faites d'atomes d'électronégativités différentes mais **dont la forme est symétrique** : la molécule est statistiquement **non polarisée**.



- En revanche dans une molécule covalente **non symétrique** : si les atomes sont **d'électronégativités différentes**, la répartition des charges est aussi dissymétrique. Elle induit un **moment dipolaire permanent** μ (en debye D) dont la valeur est proche de la différence d'électronégativité.



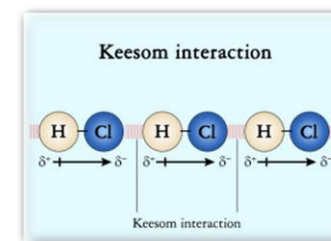
- On va avoir en conséquence l'apparition de charge partielles $\delta +$ sur les atomes pauvre en électrons donc les moins électronégatifs et $\delta -$ sur les atomes riches en électrons et donc les plus électronégatifs

B. Les interactions de Van der Waals

- ✓ Les interactions de Van der Waals sont composées d'un ensemble d'interactions qui **résultent de la déformation du nuage électronique** des molécules sous l'influence d'un champ électrique créé par une charge ou un dipôle voisin.
- ✓ Les interactions de Van der Waals s'additionnent. Elles sont de très **courte portée** et ont lieu dans les **chaines d'ADN**, dans les **protéines** et aident à la structuration de la matière.

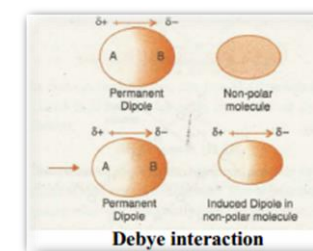
1) Les interactions dipôle-dipôle de Keesom = forces d'orientation

Se produisent entre deux molécules possédant un **moment dipolaire permanent** c'est-à-dire deux molécules polaires.



2) Les interactions dipôle-dipôle induit de Debye = forces d'induction

Lorsque nous avons une molécule dipolaire et que nous avons une molécule apolaire, **le moment dipolaire de la première molécule va entraîner une modification de la répartition des électrons de la deuxième molécule** afin de minimiser les interactions. On va alors créer un **moment dipolaire « induit »**.



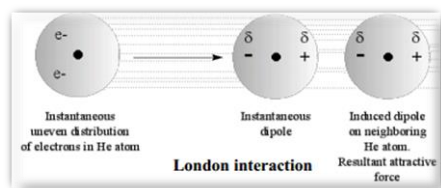
La notion de dipôle s'associe à celle de **polarisabilité** : le nuage électronique des molécules est sensible à la présence d'un champ électrique externe. On dit qu'il

est polarisable. Ainsi en présence d'une charge ou d'un autre moment dipolaire, une molécule va avoir son nuage qui évolue.

3) Les interactions dipôle instantané-dipôle instantané de London = force de dispersion

Les électrons sont en **perpétuel mouvement** ce qui veut dire que transitoirement ils peuvent être plus répartis d'un côté.

Les molécules peuvent avoir une série de **moments dipolaires instantanés**. Si une certaine molécule possède un moment dipolaire instantané cela va **influencer les autres molécules du voisinage**.



C. Les liaisons hydrogènes

- ♣ C'est un **cas particulier d'interaction dipôle-dipôle** plus forte en énergie que les interactions de Vdw.
- ♣ Cette liaison hydrogène se rencontre uniquement entre une molécule comportant un atome H lié à un atome X très électronégatif et un autre atome Y possédant un doublet non liant (F, O ou N).
- ♣ C'est une **interaction directive** c'est-à-dire que les atomes sont colinéaires entre eux.
- ♣ La liaison hydrogène peut **jouer sur les propriétés physiques** des composés organiques (point de fusion et d'ébullition, solubilité) mais **également sur leur réactivité** (acidité).

NB : La molécule d'eau est à la fois donneuse et acceptrice de liaison hydrogène. Ces liaisons hydrogènes structurent l'eau.

D. L'effet hydrophobe

- ❖ C'est le nom donné à l'ensemble de facteurs qui permettent aux substances non polaires de **minimiser** leurs contacts avec l'eau.
- ❖ L'hydrophobie **ne résulte pas d'une répulsion** entre molécule d'eau et d'alcane, (seulement des forces d'attraction mises en jeu), mais de la **tendance des molécules d'eau à s'attirer** les unes les autres **par des liens hydrogène plus puissant** que les liens dipôle-dipôle induit entre molécule d'eau et d'alcane.

NB : Il n'y a aucune répulsion dans l'effet hydrophobe juste des attirances préférentielles

- ❖ Les interactions hydrophobes sont **essentielles en biologie** dans les membranes cellulaires et dans le repliement des protéines.

