

# Remise à niveau en chimie organique

## I)

## Structures des atomes et molécules

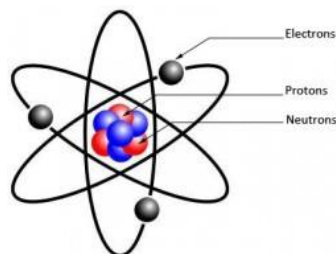
### A) Structure d'un atome

#### ❖ Noyau et nuage électronique

Un atome est formé de deux grandes parties :

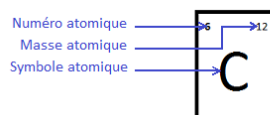
- Un noyau central formé de protons (chargés positivement) et de neutrons (sans charge)
- Un nuage d'électrons (chargés négativement) qui tournent autour du noyau

Un atome est formé d'autant d'électrons que de protons (hors forme ionique)



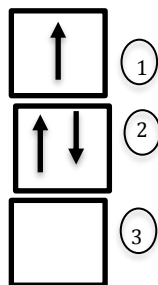
#### ❖ Rappel de chimie G

Chaque atome possède un nombre d'électrons qui lui est propre et qui est déterminé par son numéro atomique (6 électrons pour le carbone)



Quand on applique la règle de Hund pour chaque atome, on peut obtenir leurs couches de valence, avec trois cas de remplissages pour les orbitales atomiques :

- Cas 1 : On a 1 **électron célibataire** dans l'orbitale, l'atome va donc pouvoir faire une liaison avec l'électron célibataire d'un autre atome
- Cas 2 : On a 2 électrons dans l'orbitale, formant un doublet non liant (DNL)

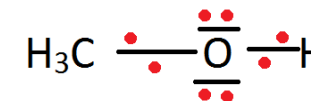
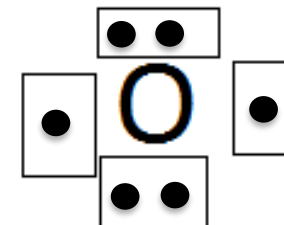


- Cas 3 : On a aucun électron dans l'orbitale (cela va donc donner une **case vacante** sur l'atome (une zone avec une forte lacune électronique, qui va donc chercher à récupérer des électrons)

#### ❖ DNL et doublets liant

Prenons l'exemple de l'oxygène, nous pouvons voir qu'il possède deux types d'orbitales :

- Celles possédant deux électrons qui forment un doublet non liant (DNL). Ce sont des zones qui possèdent de fortes concentrations en électrons, de ce fait les atomes ayant des DNL seront plutôt **nucléophiles** (ils vont chercher à capter des protons, "le noyau") et **basiques**
- Celles possédant un seul électron "célibataire". Ils vont pouvoir se coupler avec l'électron célibataire d'un atome pour former un doublet liant d'électrons, à l'origine d'une liaison covalente.





















Regardons maintenant la molécule de méthanol (sur laquelle les électrons sont symbolisés par les points rouge), on voit bien les DNL de l'oxygène formé par deux électrons dans une même orbitale. On voit aussi bien dans la liaison O-H ou O-C la mise en relation d'un électron célibataire de chaque atome pour former une liaison covalente.

## B) Ecriture et nomenclature d'une molécule

### ❖ Groupes caractéristiques et chaîne carbonée













Les deux tableaux sont à connaître par cœur 

Groupes caractéristiques en chimie organique :

Acide Carboxylique (Acide -oïque)		Aldéhyde (-al, formyl-)		Alcool (-ol, hydroxy-)	
Acide Sulfonique		Cétone (-one, oxo-)		-Thiol Sulfanyl-	
Ester (-oate de -yle)		Imine (-imine)		-Amine Amino-	
Halogénure d'acyle		Acétal		Ether oxyde	
-Amide		Hémiacétal		Sulfure	
-Nitrile cyano-				Peroxyde	
				Epoxyde	

Les groupes sont classés en fonction de leurs priorités décroissantes, les plus prioritaire en haut à droite.

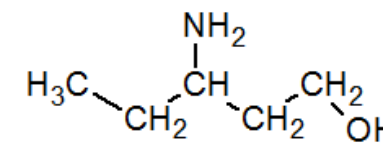
Nomenclature des différentes chaînes carbonées :

Méthane (Méthyl-)		Nonane (Nonyl-)	C9
Ethane (Ethyl-)		Décane (Décyl-)	C10
Propane (Propyl-)		Cyclohexane (Cyclohexyl-)	
Butane (Butyl-)		Benzène (Phényl-)	
Pentane (Pentyl-)		Naphtalène (Naphtyl-)	
Hexane (Hexyl-)		Pyrrrole	
Heptane (Heptyl-)	C7	Furane	
Octane (Octyl-)	C8	Pyridine	

*Attention : la formule du méthane est bien CH<sub>4</sub>, c'est une erreur du tableau*

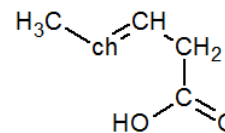
Méthode :

- Identifier les fonctions de la molécule : *Amine et alcool*
- Identifier la fonction prioritaire : *alcool*
- Placer la fonction prioritaire en **suffixe -ol** et la fonction secondaire en **préfixe amino-**
- Identifier la chaîne carbonée la plus longue : *pentane*

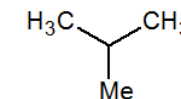


La molécule est donc le *3-amino pentan-1-ol*

Autres exemples :



Acide pent 3 énoïque



2 methyl propane

**Attention :** Pour éviter d'avoir à écrire de longue chaîne carbonée en substituant, on peut juste écrire son initiale (*ex : Me pour le groupement méthyl*).

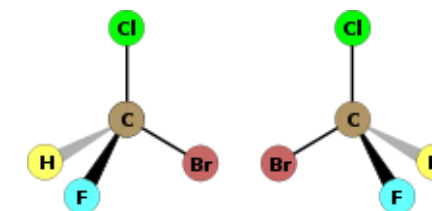
On peut aussi noter R- à la place d'une chaîne carbonée ou d'un hydrogène.

### ❖ Enantiomère et racémique

**Enantiomères :** Deux molécules dites énantiomères sont des molécules **différentes** mais qui ont la propriété d'être **symétrique entre elles** mais **non superposables**.

On peut voir ici que si on met le H en arrière, la succession des halogènes va être (dans le sens des aiguilles d'une montre) Cl → Br → F pour la molécule de gauche et Cl → F → Br pour la molécule de droite. Elles sont symétriques selon un axe vertical mais ne peuvent être superposées.

Les molécules sont donc différentes mais énantiomères.



**Mélange racémique (++)**: mélange **équimolaire** (50/50) de deux énantiomères.  
C'est la résultante de certains types de réaction (ex : Substitution nucléophile de type 1

## II) Liaisons atomiques et réactivité des liaisons

### A) Liaisons

#### ❖ Liaison covalente

Une liaison covalente résulte de la mise en commun de deux électrons célibataires provenant des deux atomes impliqués dans la liaison, **chacun en fournissant un**.

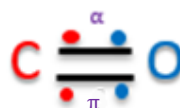
On voit ici qu'un des électrons de la liaison provient du carbone, tandis que le second provient de l'hydrogène.



La liaison covalente est la liaison **la plus solide**.

Dans le cas des liaisons double (ou triple), le principe est le même, les atomes formant les liaisons doivent juste posséder chacun 2 (ou 3) électrons célibataires.

La liaison simple sera appelée liaison  $\alpha$ , pour former une double liaison on rajoutera une liaison  $\pi$  à la liaison  $\alpha$ . Une liaison  $\pi$  est moins solide qu'une liaison  $\alpha$ , néanmoins la double liaison est plus solide qu'une simple liaison (E liaison  $\alpha$  + E liaison  $\pi$ )



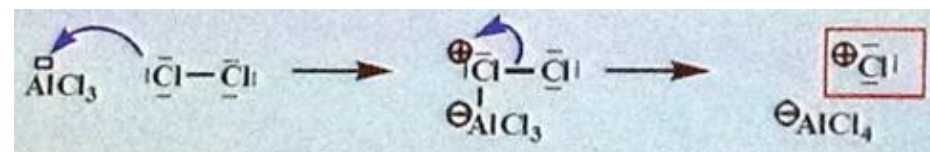
#### ❖ Liaison par coordinance (= liaison dative)

Une liaison par coordinance résulte de la mise en commun d'un **doublet non liant** provenant d'un atome, avec une **case vacante** d'un deuxième atome.

Elle aboutit à la formation d'une liaison covalente classique (un des électrons du DNL va être donné à la case vacante).

La formation d'une liaison dative peut être à **l'origine de charges formelles** sur les atomes impliqués dans la liaison (*cas 1*), ou au contraire **permettre de les éliminer** (*cas 2*).

*Cas 1 :  $AlCl_3$  acide de Lewis (fonctionnant à comprendre ++)*



*Cas 2 : Protonation d'un phénolate*

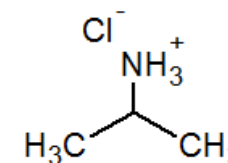


#### ❖ Liaison ionique

Une liaison ionique résulte de **l'attraction entre une charge formelle positive et une charge formelle négative** provenant de deux atomes différents **sans mise en commun d'électrons célibataires**.

On voit ici une liaison ionique entre l'ion chlorure et l'ammonium ( $NH_3^+$ ).

La liaison ionique diffère de la liaison dative car ici, il est impossible de former une liaison covalente du fait que l'ammonium ne possède pas de case vacante.

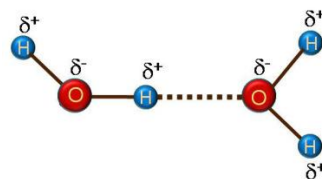


Les liaisons ioniques servent généralement à **stabiliser un édifice ionique**.

❖ **Liaison hydrogène**

Une liaison hydrogène résulte de l'attraction d'un hydrogène ( $\delta+$ ) lié à un hétéroatome avec le DNL d'un autre hétéroatome ( $\delta-$ ).

Ici on peut voir une attraction entre deux molécules grâce à une liaison H.



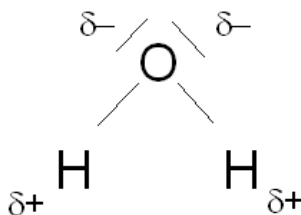
Ici on peut voir que l'hydrogène lié à l'oxygène de la molécule de gauche a une **charge partielle  $\delta+$**  (cf partie "polarité d'une liaison et charge partielle"). Cette charge partielle va réagir avec le DNL de l'oxygène de la molécule de droite, formant ainsi une liaison hydrogène.

**B) Réactivité des liaisons**❖ **Polarité d'une liaison et charge partielle**

**Electronégativité :** C'est la capacité d'un atome à attirer les électrons d'une liaison covalente. Elle est différente pour chaque atome et se regarde sur le tableau périodique : **les éléments les plus électronégatifs sont situés en haut à droite du TPE.**

**Polarité d'une liaison :** Dans une liaison covalente la différence d'électronégativité entre les deux atomes va entraîner une polarisation de la liaison. L'atome le plus électronégatif (ici l'oxygène) va davantage attirer vers lui les électrons de la liaison sans pour autant arracher l'électron provenant de l'hydrogène.

La **densité en électrons augmentant** au niveau de l'oxygène, celui gagnera une charge partielle  $\delta-$ . L'hydrogène, lui, sera **appauvri en électrons**, gagnant ainsi une charge partielle  $\delta+$



On aboutit alors à la formation d'un **dipôle permanent**.

Si les atomes des deux côtés de la liaison sont les mêmes, la liaison ne va pas être polarisée (ex : Cl-Cl) spontanément. Elle pourra néanmoins l'être sous l'influence de l'environnement (force de Van der Waals), on parlera alors de **dipôle induit**.

❖ **Mécanismes ioniques**

Mécanismes réactionnels résultant d'une **rupture hétérolytique** d'une liaison covalente (les deux électrons de la liaison vont tous deux partir avec un seul atome), entraînant la **formation d'un cation et/ou d'un anion**.

Les ions vont ensuite réagir pour former le ou les produits.

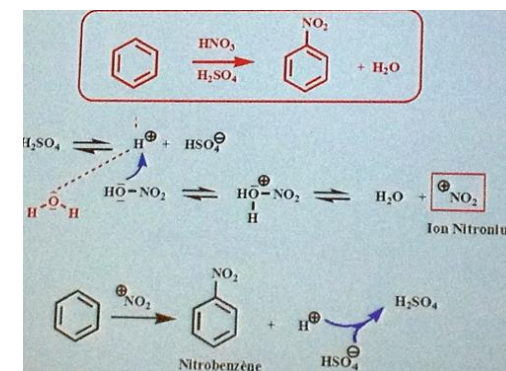
Ce type de réaction nécessite souvent la présence de **catalyseur**.

*Ex : Nitration du benzène*

1) On voit ici que la catalyse acide ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) va entraîner la formation d'un ion  $\text{H}_2\text{O}^+-\text{NO}_2$ .

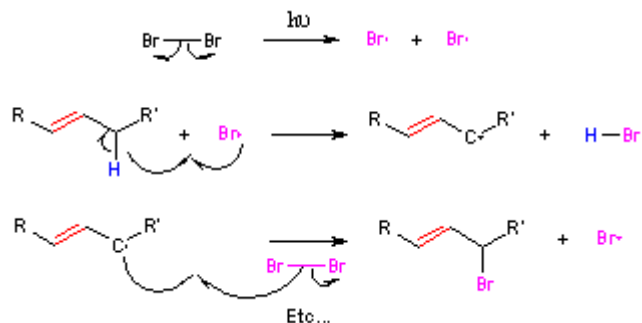
2) L'oxygène de l'ion  $\text{H}_2\text{O}^+-\text{NO}_2$  est plus électronégatif que l'azote (de par sa place dans le TPE et du fait qu'il soit chargé positivement). Il va donc attirer à lui les électrons de la liaison O-N, arrachant son électron à l'azote et le rendant positif tout en cassant la liaison. On aboutit à la formation de l'ion nitronium

3) Le cation va ensuite attaquer le benzène par un mécanisme de substitution nucléophile pour former du nitrobenzène



### ❖ Mécanismes radicalaires :

Mécanismes réactionnels résultant d'une **rupture homolytique** de la liaison (chaque atome récupère 1 un électron) ; entraînant la formation de deux **espèces radicalaires** (ayant chacune un électron célibataire non impliqué dans une liaison)  
 Cette rupture homolytique peut être due soit à l'**action de la lumière notée  $h\nu$  (++)**, soit à l'action de la température (notée  $\Delta$ ) ou de peroxydes.



Les mécanismes radicalaires sont souvent des **mécanismes en chaînes** (un des produits finals de la réaction *ici*  $Br^\bullet$  va pouvoir attaquer une autre molécule de réactifs).

**Attention** : - la présence de chauffage ou de peroxydes n'est pas caractéristiques d'une réaction radicalaire !

- Les flèches sont simples croches dans les mécanismes radicalaire (car transfert d'un seul électron), tandis que les flèches sont doubles croches pour les mécanismes ioniques (transfert de deux électrons)

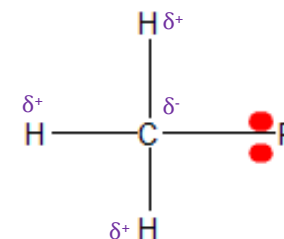
- Si plusieurs carbones radicalaires peuvent être formés, on considèrera uniquement comme réactifs celui qui sera le plus substitué par mésomérie ou effets inductifs (*cf partie sur la mésomérie et effets inductifs*) car ça sera le radical le plus stable.

### ❖ Effets inductifs

**Définition** : l'effet inductif consiste en la propagation d'une polarisation électronique au fil des liaisons chimiques, due à la différence d'électronégativité des différents éléments liés entre eux

#### **Explication** :

Nous pouvons voir ici que le carbone est lié à 3 hydrogènes. Le carbone étant beaucoup plus électronégatif que les hydrogènes, il va lors attirer à lui les 6 électrons de ces liaisons (3 x 2 électrons par liaison). De ce fait il va acquérir une importante charge partielle négative.



Au niveau de la liaisons C-R (où R correspond à une chaîne carbonée), cette liaison n'est théoriquement pas polarisée. Mais le carbone possédant la charge partielle négative, va repousser les électrons de la liaison C-R vers le carbone du groupement R. Lui donnant ainsi une légère charge partielle négative.

#### **A savoir ++ :**

Cet effet inductif va pouvoir stabiliser les atomes présentant un déficit en électrons (ex : Carbocation, ammonium) ou les carbones radicalaires car il va légèrement comblé ce manque d'électrons.

Il va par contre rendre instable une espèce possédant déjà un excès d'électrons (ex : carbanion) car il va davantage les enrichir en électrons.

Bien que l'effet se propage peu au fil des liaisons, **plus la chaîne carbonée rattachée au carbocation est longue, plus celui-ci sera stabilisé.** (ex : un groupement éthyl donnera un plus grand effet inductif donneur qu'un groupement méthyl)

Quand un groupement va "donner" des électrons à la molécules (*cf exemple précédent*), on parlera d'**effet inductif donneur  $I^+$**  ( $I^+$  car le groupement donneur va repousser des charges moins et va donc devenir plus positif)

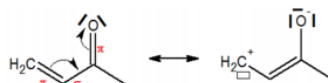
Quand un groupement va "attirer" des électrons de la molécules (ex : groupement COOH, où le carbone a une charge partielle +), on parlera d'**effet inductif attracteur  $I^-$**  ( $I^-$  car le groupement va attirer les électrons à lui, devenant ainsi plus négatif)

### ❖ Effets mésomères

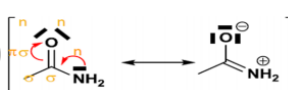
**Définition :** L'effet mésomère en chimie est un effet électronique de chimie organique lié à la délocalisation des électrons.

Il existe **4 figures de mésomérie** à connaître par cœur et à savoir reconnaître :

-  **$\pi - \alpha - \pi$**  : Cette figure est observée quand se suivent : une double liaison ( $\pi$ )  $\rightarrow$  une liaison simple ( $\alpha$ )  $\rightarrow$  une double liaison.



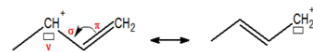
-  **$n - \alpha - \pi$**  : Cette figure est observée quand se suivent un DNL ( $n$ )  $\rightarrow$  une simple liaison ( $\alpha$ )  $\rightarrow$  une double liaison ( $\pi$ ). Le DNL va donner un électron, rendant l'atome le portant positif. La double liaison va donner un électron à un atome, le rendant ainsi négatif



-  **$n - \alpha - v$**  : Cette figure est observée quand se suivent : un DNL ( $n$ )  $\rightarrow$  une simple liaison ( $\alpha$ )  $\rightarrow$  une case vacante ( $v$ )



-  **$v - \alpha - \pi$**  : Cette figure est observée quand se suivent : une case vacante ( $v$ )  $\rightarrow$  une simple liaison ( $\alpha$ )  $\rightarrow$  une double liaison ( $\pi$ )



Ces mésoméries peuvent stabiliser des molécules (les rendant ainsi moins réactives), les carbocations (via les mésomérie  $n - \alpha - v$  et  $v - \alpha - \pi$ ) et les espèces radicalaires.

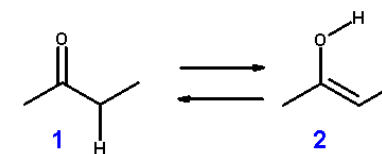
Dans le cas d'une compétition effet inductif/effet mésomère, **l'effet mésomère va prendre le dessus**, sauf pour les halogènes (Iode, Brome, Chlore et fluor).

### ❖ Effets tautomères :

**Définition :** Les tautomères sont des couples d'isomères de constitution interconvertibles par la réaction chimique réversible appelée tautomérisation. Dans la plupart des cas, la réaction se produit **par migration d'un atome d'hydrogène accompagnée d'un changement de localisation d'une double liaison**

**Exemple :** L'équilibre céto-énolique

On voit ici que la cétone (1) est en équilibre avec l'énol. Cela signifie que la cétone peut se transformer en son énol conjugué, et inversement. On voit bien ici que la seule différence entre ces deux molécules relève de la position de l'hydrogène et de la double liaison



Les deux composés d'un équilibre tautomère ne sont **pas forcément en quantité égales**, au contraire, ces équilibres tendent souvent vers un seul composé (*dans l'exemple ci-dessous, l'équilibre tend très majoritairement vers la cétone*)

## III) Notions de réactivité :

### A) Caractéristiques réactionnelles des molécules

#### ❖ Acidité

**Définition :** L'acidité est la capacité d'un atome ou d'une molécule à **céder un ou plusieurs protons ( $H^+$ )**. Cette molécule ou cet atome est appelé "acide".

#### **Aparté : Pourquoi le proton est nommé $H^+$ :**

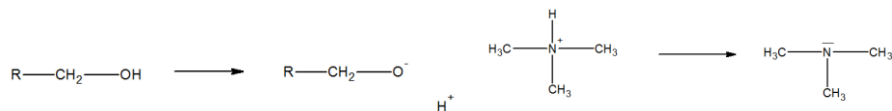
Comme vous le savez, un atome d'hydrogène est exclusivement formé d'un noyau contenant un unique proton, et un nuage électronique formé d'un unique électron. L'écriture  $H^+$  signifie que l'atome d'hydrogène a perdu son électron ; il ne reste donc plus qu'un proton. L'ion  $H^+$  est donc composé d'un unique proton. *Cette écriture est à bien connaître ++*

Selon la facilité d'une molécule à céder un proton, on parlera de la force d'un acide :

- **Acide fort :** un acide fort est un acide qui va **complètement se dissocier** dans l'eau. C-à-d que dans l'eau, toutes les molécules de l'acide vont céder leurs protons  
Acide fort à retenir ++ : HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>
- **Acide faible :** un acide faible est un acide qui va **partiellement se dissocier** dans l'eau. C-à-d que dans l'eau, toutes les molécules d'acide ne vont pas céder leurs protons

**Comment classer la force de plusieurs acides ? (QCM concours)**

Un acide fort est un acide dont la base conjuguée est stable.  
Autrement dit, pour classer la force de plusieurs acides, on doit classer la stabilité de leurs bases conjuguées.



Comme vous pouvez le voir, quand l'acide cède son proton, il va former un DNL sur sa base conjuguée (avec ou non formation de charge formelle). Cette base présente donc déjà une forte densité en électrons.  
Donc pour pouvoir avoir une base faible, il faut éviter d'enrichir d'avantage notre base conjuguée en électrons. On peut aussi l'appauvrir en électrons.

Donc un acide fort est :

- Peu ou pas substitué par des chaînes carbonées qui enrichissent la base conjuguée via les effets inductifs donneurs.
- Stabilisé par mésomérie ( $n - \alpha - \pi$  ou  $n - \alpha - v$ ), en effet le DNL va pouvoir donner ses électrons et ainsi stabiliser la molécule.
- Stabilisé par des groupements très électronégatifs, en effet ils entraîneront un effet inductif attracteur, appauvrissant ainsi la base conjuguée en électrons (ex : halogènes,  $\text{NO}_2$ , etc.)

*Je ne mets ici pas d'exemple de classification d'acide et de base afin de ne pas surcharger la fiche pour une notion qui tombe de moins en moins au concours. Néanmoins vous en trouverez dans le DM ☺*

**❖ Basicité :**

**Définition :** La basicité est la capacité d'un atome ou d'une molécule à **capter un ou plusieurs protons ( $\text{H}^+$ )**. Cette molécule ou cet atome est appelé "base".

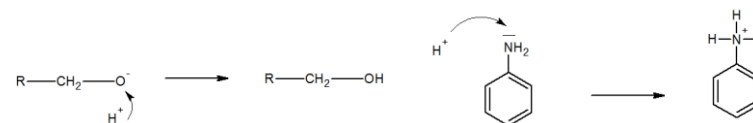
Selon la facilité d'une molécule à capter un proton, on parlera de la force d'une base :

- **Base forte :** une base forte est une base qui va **complètement se dissocier** dans l'eau. C-à-d que dans l'eau, toutes les molécules de la base vont capter de protons  
Base forte à retenir ++ : KOH, NaOH (soude)

- **Base faible :** une base faible est un acide qui va **partiellement se dissocier** dans l'eau. C-à-d que dans l'eau, toutes les molécules de base ne vont pas capter de protons

**Comment classer la force de plusieurs bases ? (QCM concours)**

Une base forte est une base qui est instable.  
Autrement dit, pour classer la force de plusieurs bases, on doit classer leur stabilité.



Comme vous pouvez le voir, le caractère basique d'une base est dû à son DNL, donc elle possède déjà une forte densité en électrons. Néanmoins, pour avoir une bonne base, il va falloir enrichir d'avantage la densité en électron de la molécule afin de la rendre plus instable et plus apte à capter des protons.

Donc une base forte est :

- Très substituée par des chaînes carbonées qui enrichissent la base via les effets inductifs donneurs.
- Non stabilisé par mésomérie

**❖ Nucléophilie :**

Un nucléophile (*=qui aime le noyau*) est un composé qui **sera attiré par des charges partielles ou formelles positives**.

Les nucléophiles sont souvent des espèces riches en électrons (d'où leur forte attraction pour les charges positives), c'est pourquoi on retrouve souvent sur ces molécules des DNL, des charges formelles ou partielles négatives.

**❖ Electrophilie :**

Un électrophile (*=qui aime les électrons*) est un composé qui **sera attiré par des charges partielles ou formelles négatives ou par des DNL**.

Les électrophiles sont souvent des espèces pauvres en électrons (d'où leur forte attraction pour les charges négatives), c'est pourquoi on retrouve souvent sur ces molécules des cases vacantes, des charges formelles ou partielles positives.

## B) Différents types de réaction :

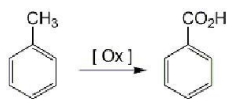
### ❖ Oxydation

L'oxydation est une **perte d'électron**. Dans ce type de réaction on va identifier plusieurs réactifs :

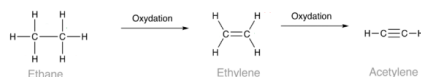
- L'oxydant : c'est l'espèce chimique qui va arracher des électrons à l'oxydé
- L'oxydé : c'est l'espèce chimique qui va perdre des électrons (= qui va subir l'oxydation)

En règle générale, une oxydation se présente sous la forme :

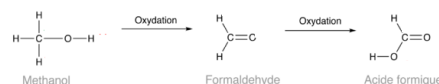
- D'un gain d'oxygène



- De la formation d'une double liaison



- De la transformation d'un alcool en aldéhyde, cétone ou acide carboxylique.



Il existe plusieurs oxydant à connaître :

- $\text{KMnO}_4$  (permanganate de potassium) → c'est l'oxydant le plus fort
- $\text{CrO}_3$
- $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  } Deux oxydant plus faible

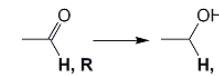
### ❖ Réduction :

La réduction est un **gain d'électron**. Dans ce type de réaction on va identifier plusieurs réactifs :

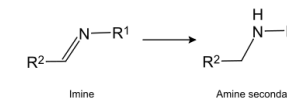
- Le réducteur : c'est l'espèce qui va donner des électrons au produit réduit
- Le produit réduit : c'est l'espèce qui va gagner des électrons (qui va subir la réduction)

En générale une réduction se présente sous la forme :

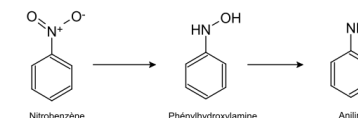
- De la transformation d'un acide carbox., d'une aldéhyde ou d'une cétone en alcool



- De la destruction de double liaison



- Du gain d'hydrogène/perte d'oxygène



Il existe plusieurs réducteurs à connaître :

- $\text{H}_2$
- $\text{LiAlH}_4$
- $\text{Zn}/\text{HCl}$

Petit point vocabulaire : Quand un oxydant réagit (et oxyde une molécule), on dit qu'il est réduit car il va gagner des électrons (ceux qu'il arrache à l'oxydé).

De même quand un réducteur réagit (et réduit une molécule), on dit qu'il est oxydé car il va perdre des électrons (ceux qu'il va donner à la molécule réduite)

*Voilà cette petite fiche est terminée, on espère qu'elle pourra vous aider à aborder l'orga facilement. Faites aussi le DM qui va avec, c'est au moins aussi que la fiche. Il est vraiment important que vous la bossiez pour le concours et aussi pour votre avenir en pharma. Si vous avez des questions, des incompréhensions, besoins qu'on revienne sur un truc, venez nous voir sur le forum, on vous attend avec impatience !! ☺  
Au nom de la sacrée UE15 et de la filière pharmacie, bon courage à vous !!*