

Chimie Organique

Barbaro Louis & Renault Mathis

Introduction

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

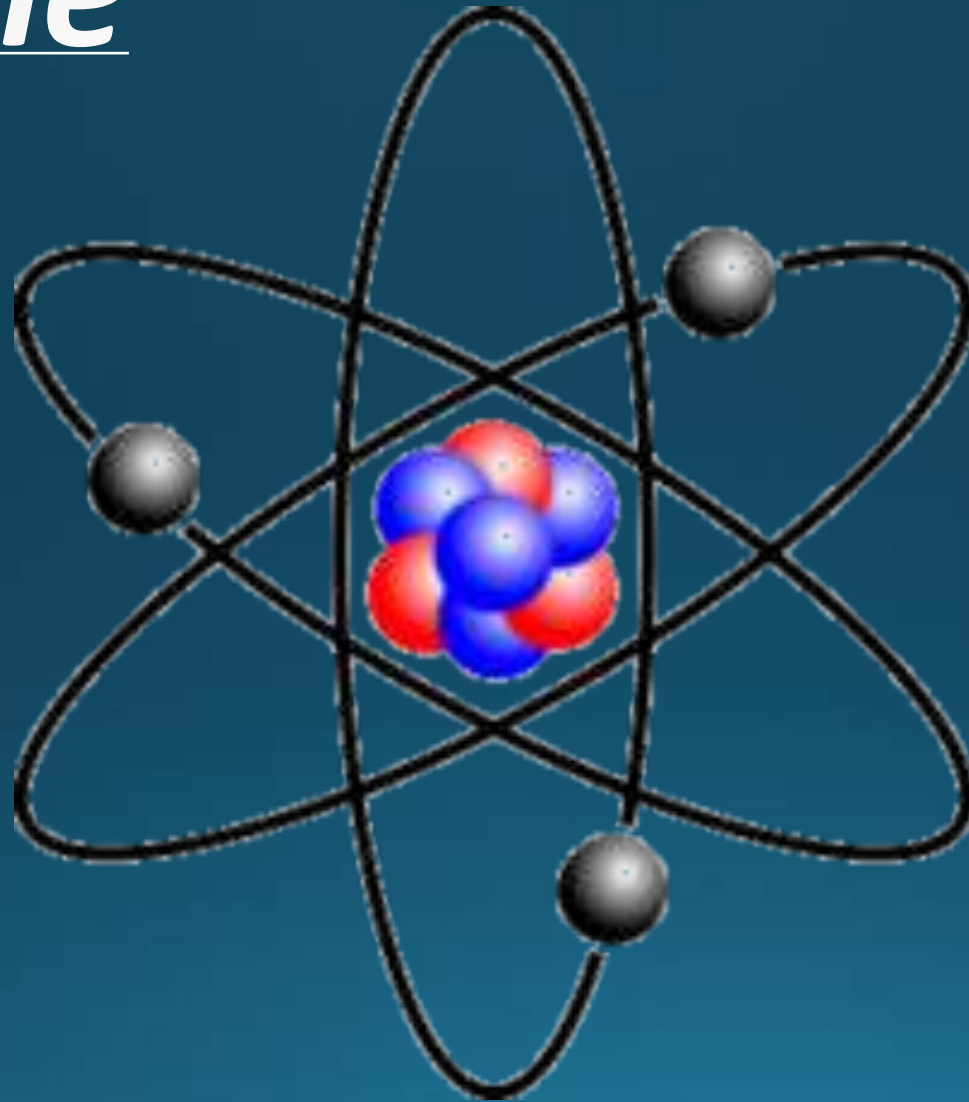
Plan

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

I° / Orbitales et Hybridations

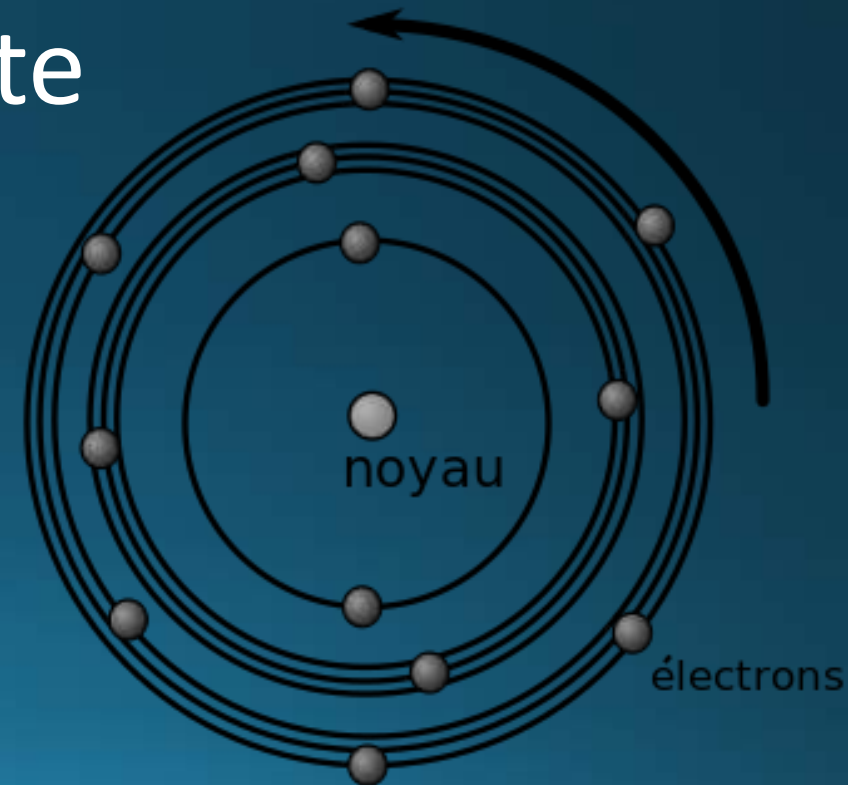
- 1) Atome
- 2) Orbitale atomique
- 3) Réhybridation orbitalaire, orbitales hybrides et hybridation Sp^3
- 4) États d'hybridation

1) Atome

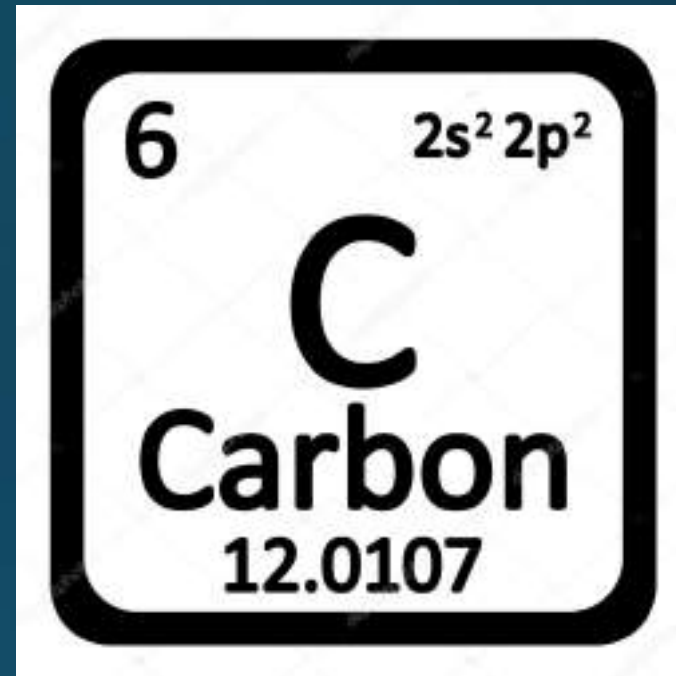


2) Orbitale atomique

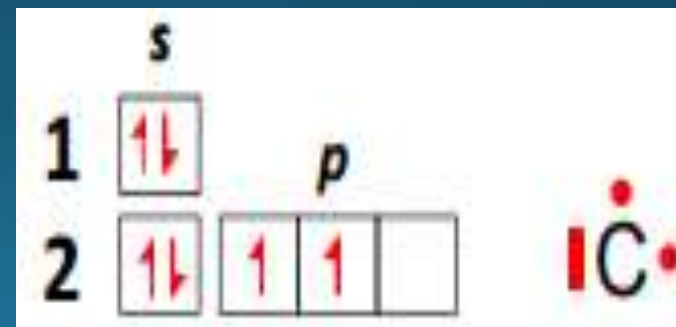
Définition : région de l'espace où la probabilité de trouver l'électron est importante



Atome de carbone =>

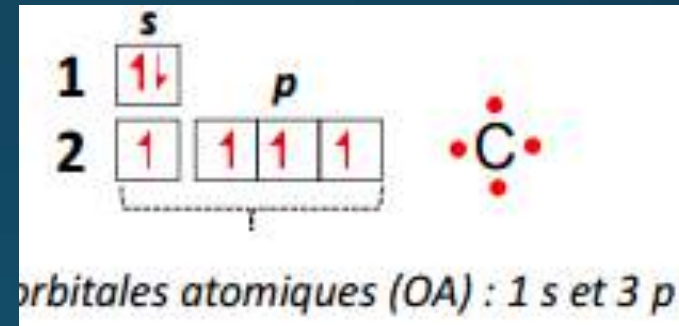


Remplissage théorique des orbitales =>

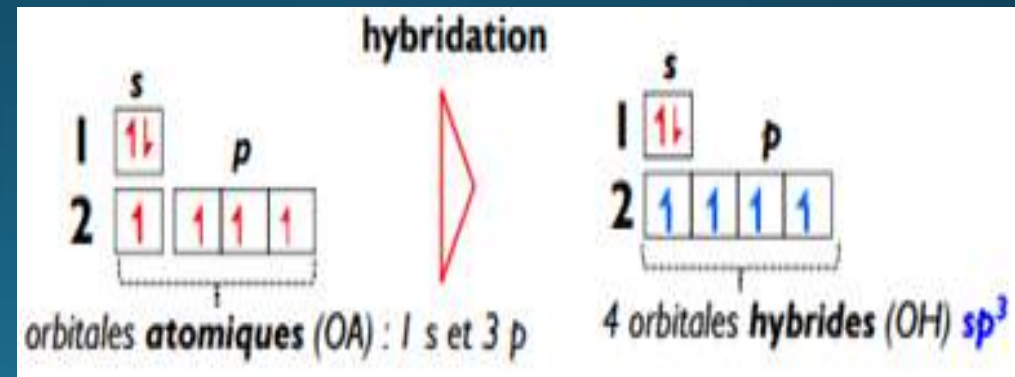


3) Réhybridation orbitalaire, Orbitales hybrides & Hybridation Sp^3

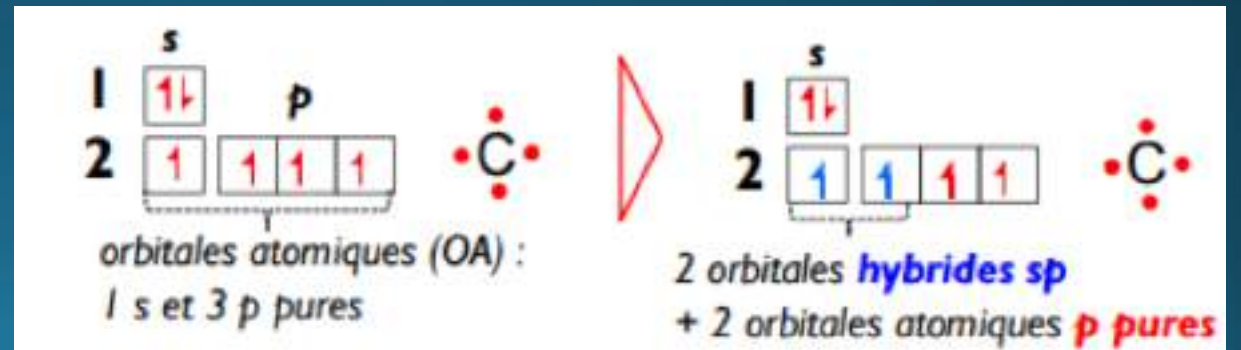
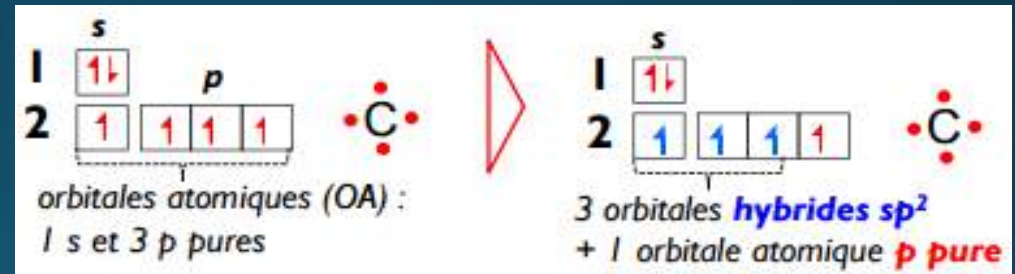
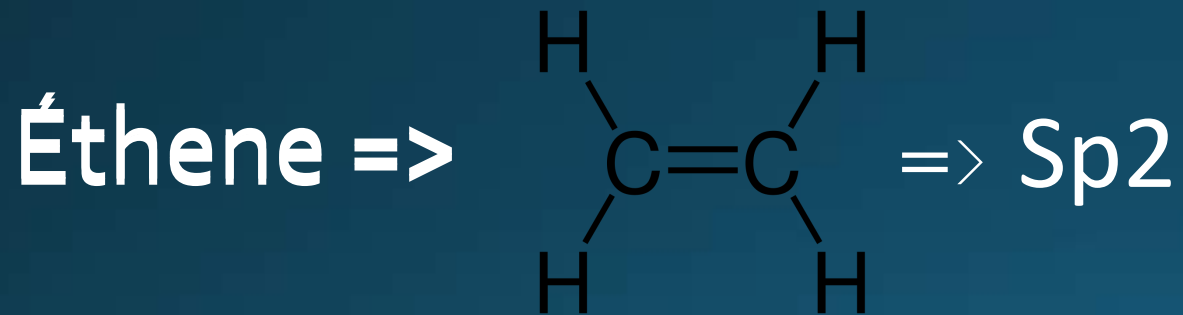
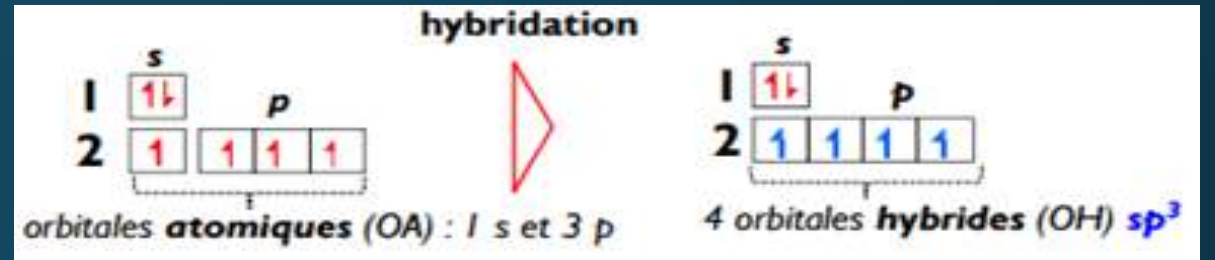
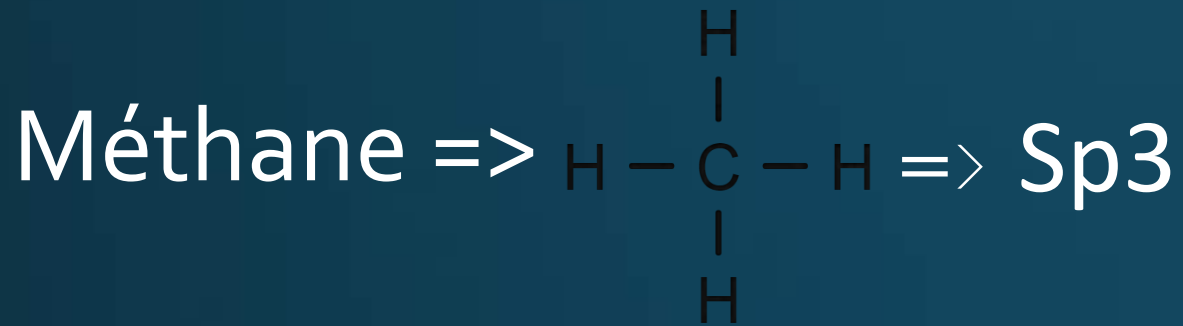
Remplissage réel des orbitales =>



Obtention d'orbitales Hybrides



4) États d'hybridation



II° / Représentations

- 1) Théorie VSEPR
- 2) Représentations planes
- 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



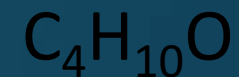
Réponses :



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

2) Représentations planes

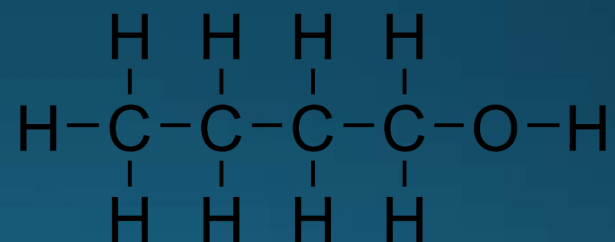
- Formule Brute



- Formule Semi-développée



- Formule développée plane

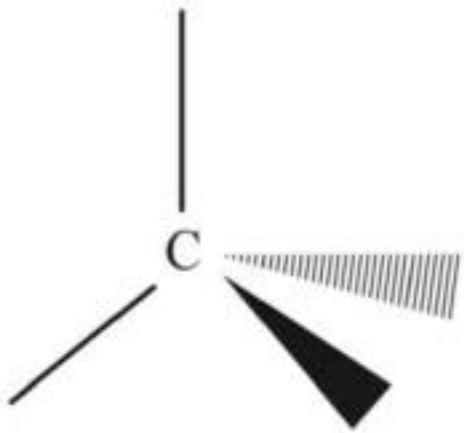


- Formule topologique

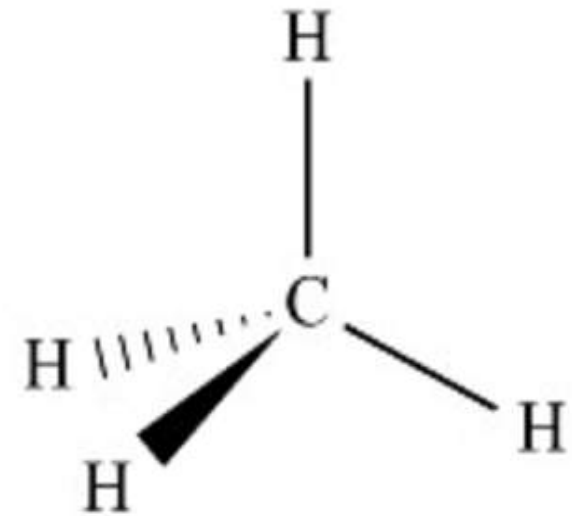


3) Représentations spatiales

- Représentation de Cram :

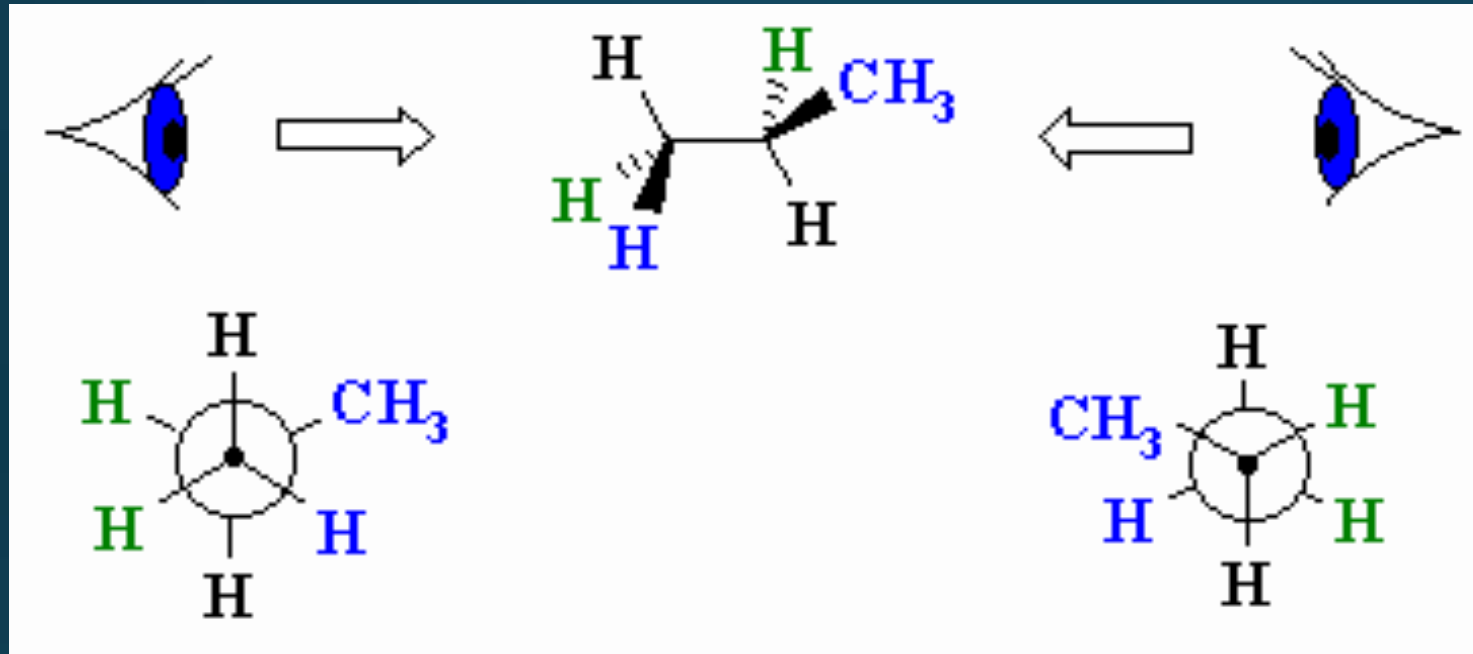


— Liaison dans le plan
▲ Liaison vers l'avant
▨ Liaison vers l'arrière

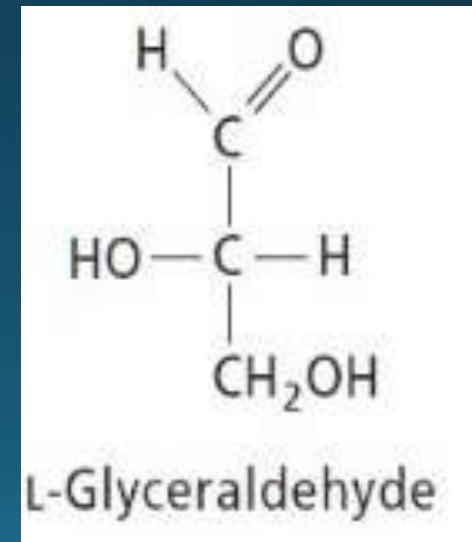
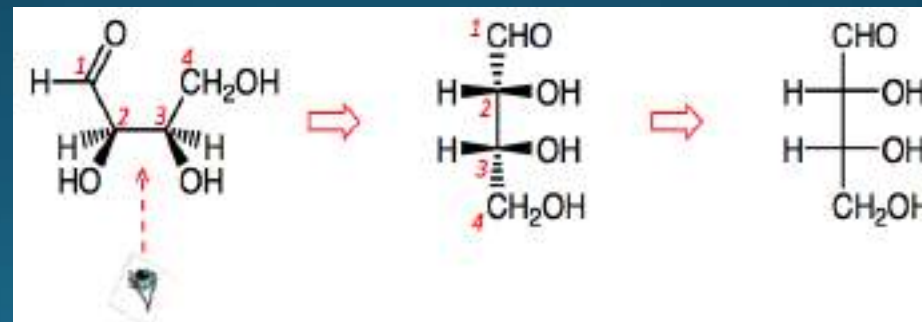


Méthane

- Représentation de Newman



- Représentation de Fischer

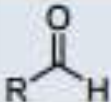
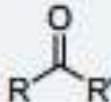
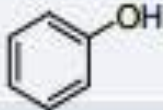
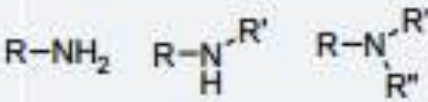
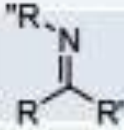




III° / Nomenclature




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




1) Fonctions chimiques

Classe	Formule	Préfixe	Suffixe
Acides carboxyliques	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$	Carboxy-	Acide ...oïque Acide ...carboxylique
Acides sulfoniques	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{S}}(\text{OH})_2$	Sulfo-	Acide ...sulfonique
Sels d'acides	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}^\ominus \text{M}^\oplus$	-	...oate de métal ...carboxylate de métal
Anhydrides d'acides	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}$	-	Anhydride ...oïque
Esters	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{R}'$	Alkoxycarbonyl-	...oate d'alkyle ...carboxylate d'alkyle
Halogénures d'acyle	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{X}$	Halogénocarbonyl-	Halogénure de ...oyle Halogénures de ...carbonyle
Amides	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2$ $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}-\text{R}$ $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{N}(\text{R})_2$	Carbamoyl-	...amide ...carboxamide
Nitriles	$\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}$	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		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- (épithio-)	Sulfure de R et de R'
(Hydro)péroxydes	R-OOR' R-OOH	(Hydro)péroxy-	(Hydro)péroxyde de R et de R'

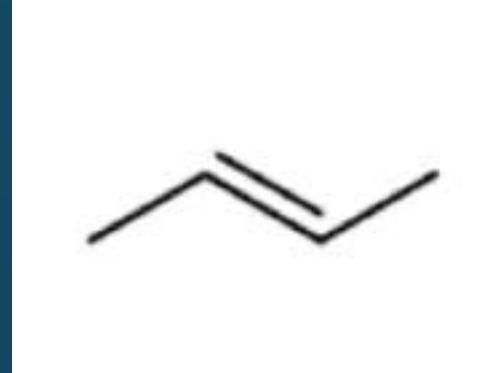
2) Les hydrocarbures

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

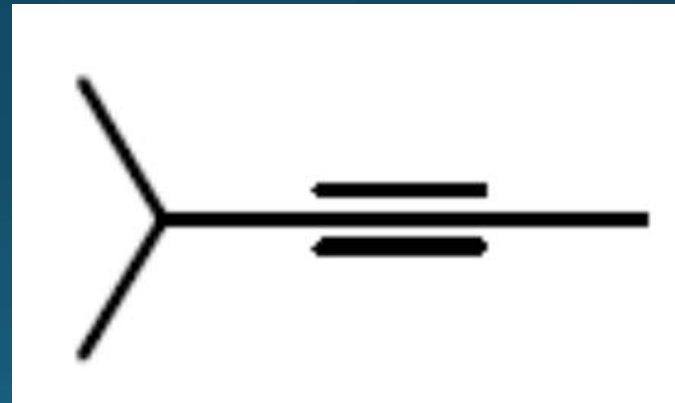
Hydrocarbure	Formule	Préfixe
Heptane	C7	Heptyl-
Octane	C8	Octyl-
Nonane	C9	Nonyl-
Cyclohexane		Cyclohexyl-
Benzene		Phényl-
Naphatène		Naphtyl-

3) Insaturations

- Double liaison => alcène



- Triple liaison => alcyne



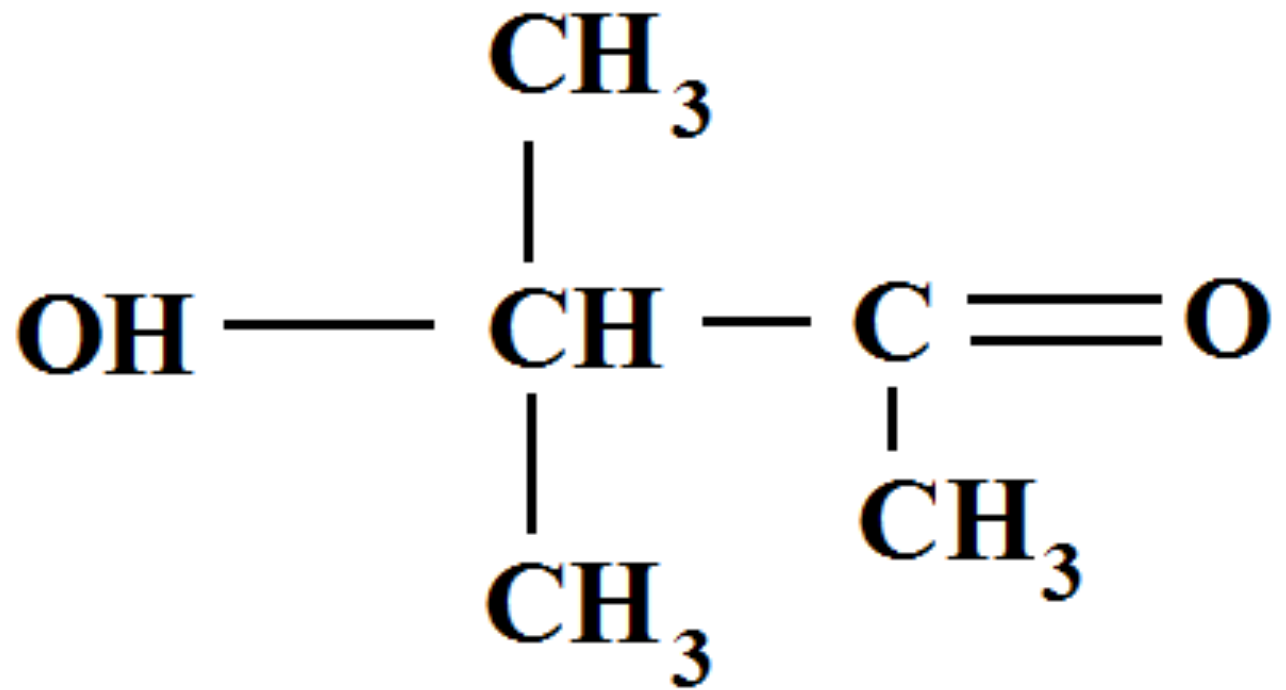
- Les doubles liaisons sont prioritaires sur les triples liaisons.

4) Nommer une molécule

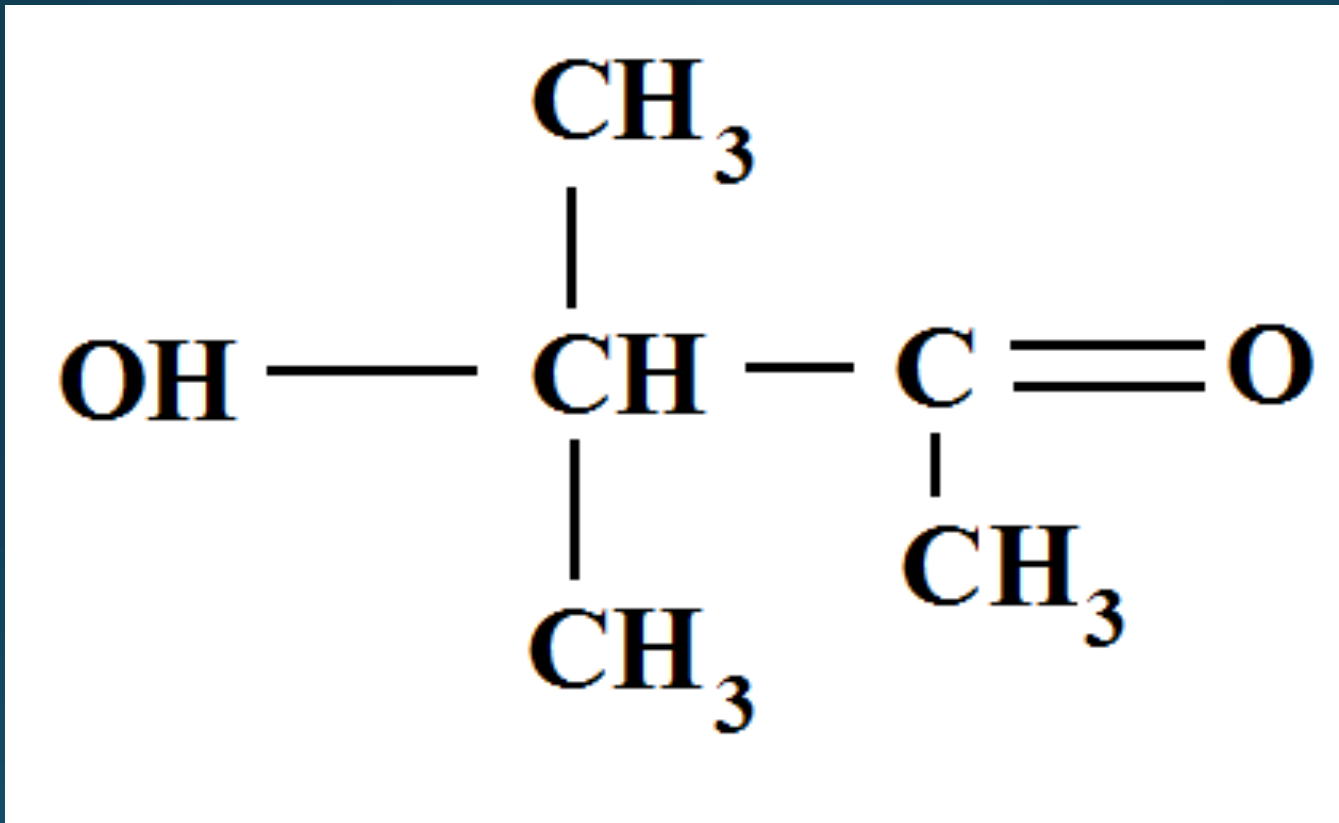
- Déterminer les fonctions chimiques dont la fonction principale
- Déterminer le squelette carboné
- Déterminer les insaturations (alcènes, alcynes)
- Établir le nom final de la molécule

Préfixes – Squelette – Insaturations – Suffixe

Exercice :

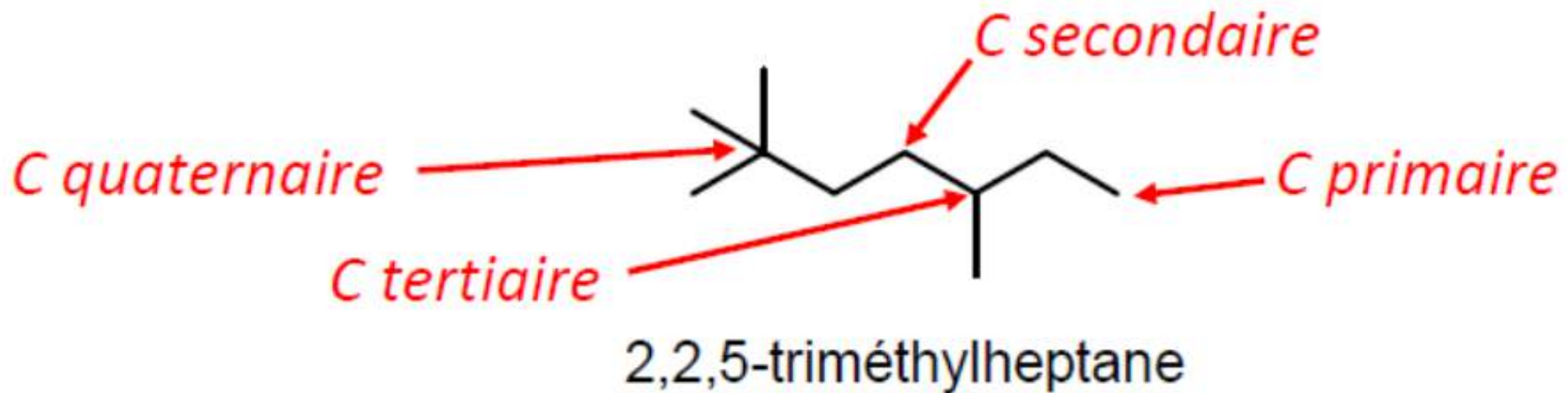


Réponse :



3-Hydroxy-3-Méthyl-butan-2-one

5) Carbones, amines et alcools



Les amines s'identifient de la même manière que les carbones

Attention : Un alcool primaire est un alcool lié à un carbone primaire

IV° / Isoméries :

- 1) Isomères
- 2) Isomère de constitution
- 3) Stéréoisomère
- 4) Stéréoisométrie de Conformation
- 5) Stéréoisométrie 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

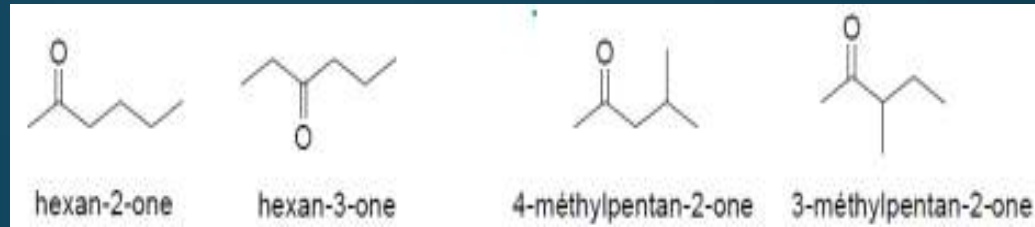
Stéréoisomère

Position des atomes dans l'espace différente

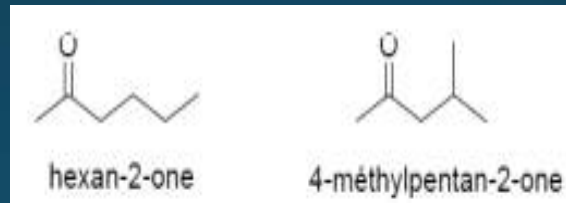
Formule développée similaire

2) Isomère de constitution (Isomérisie plane) :

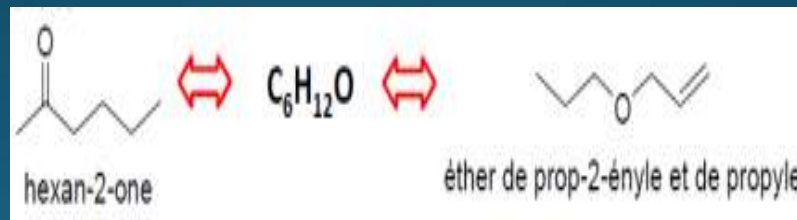
- Position



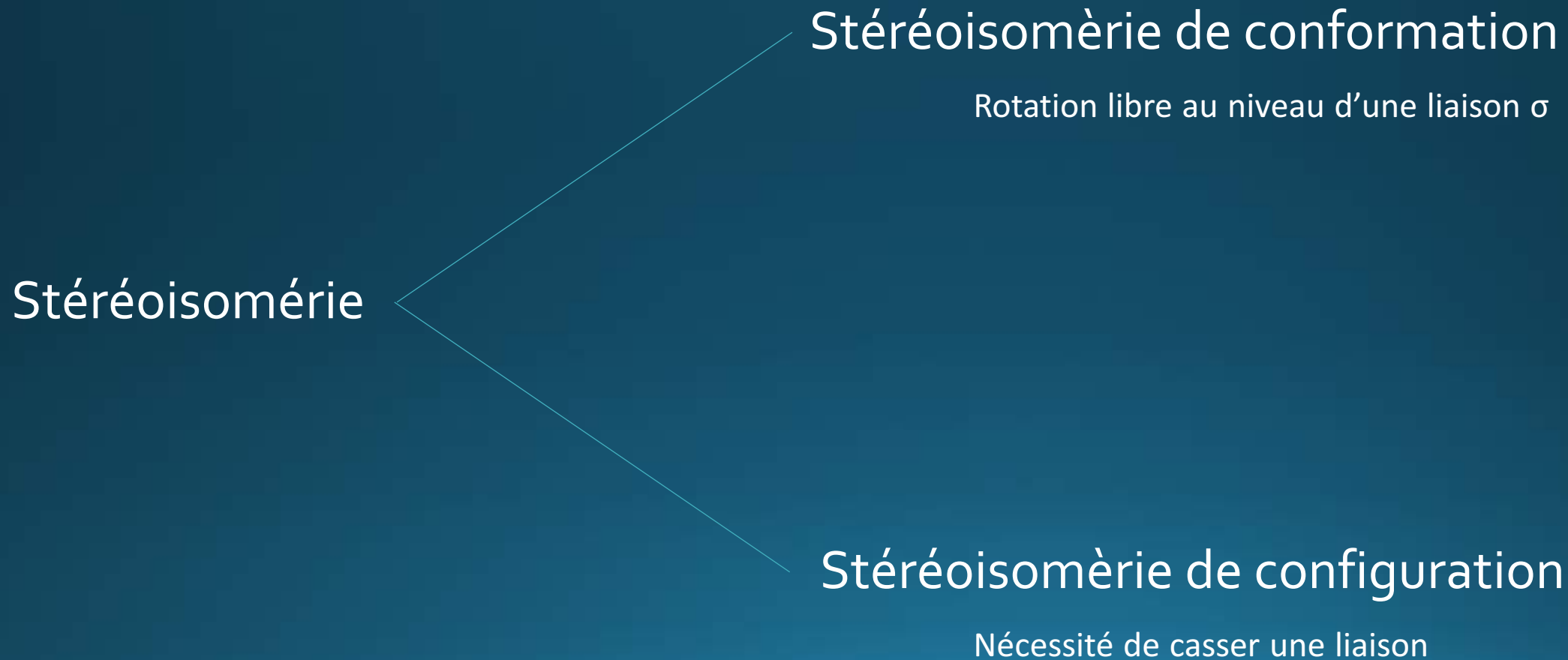
- Chaîne



- Constitution // Fonction



3) Stéréoisomère (Isomérisie spatiale):

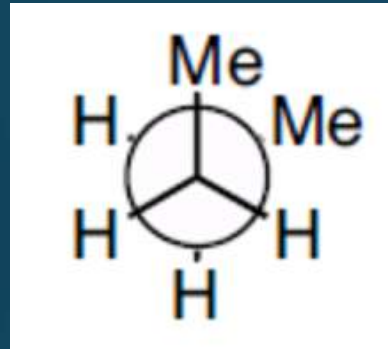


4) Stéréoisomérisie de Conformation

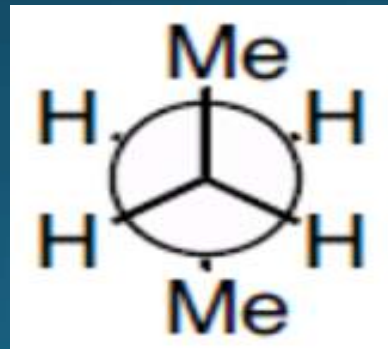


Composé acyclique :

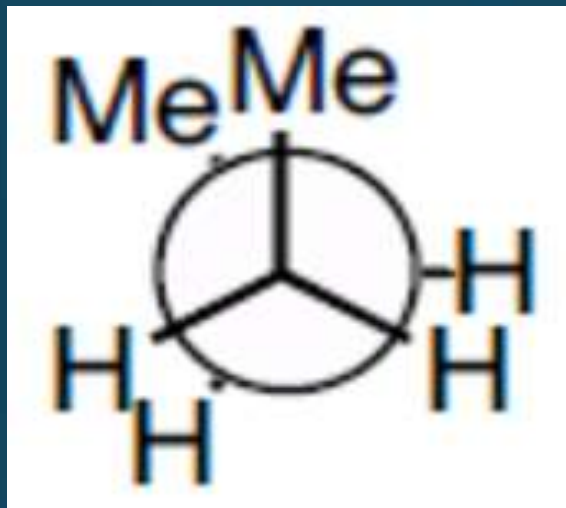
Décalé // étoilée



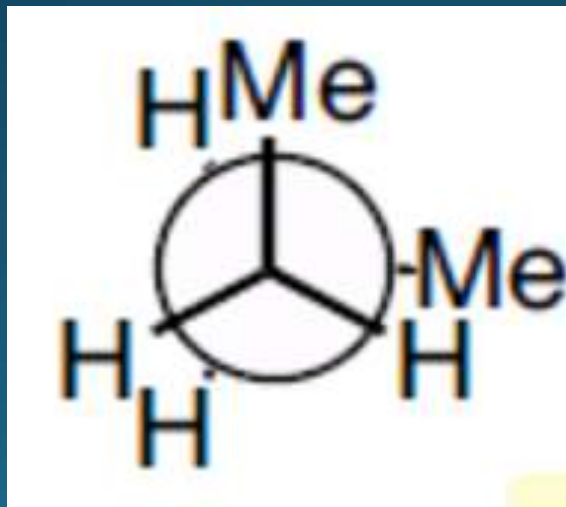
Anti



Syn



Éclipsé



Composé cyclique :

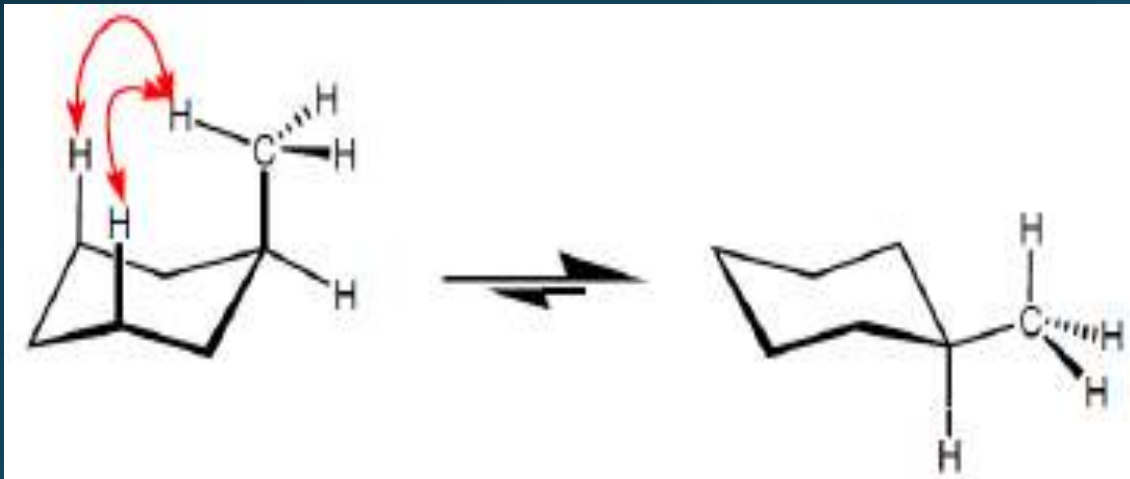
- Conformation chaise
 - Les plus stables
 - Représentent 99% des conformères



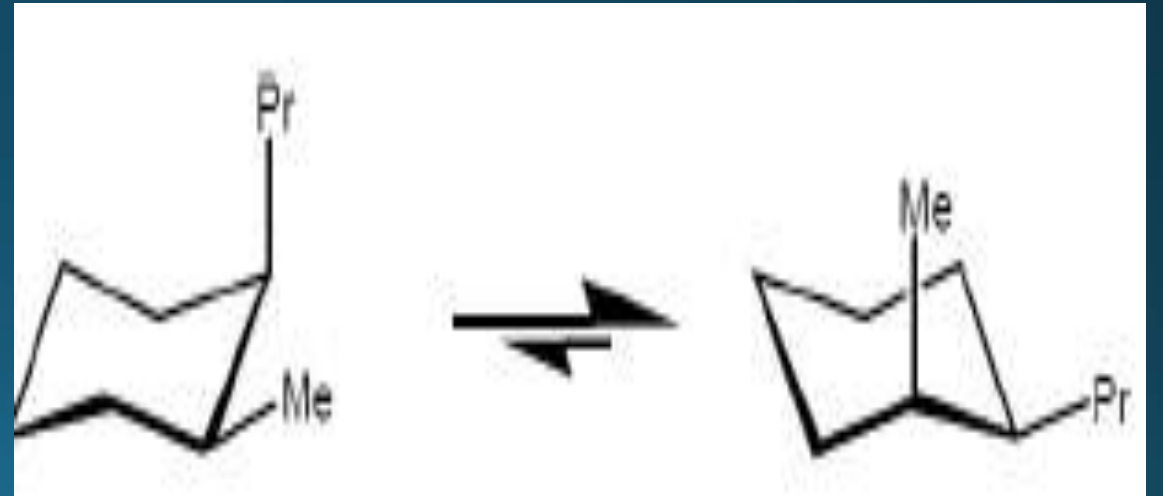
- Conformation bateau

Forme chaise :

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

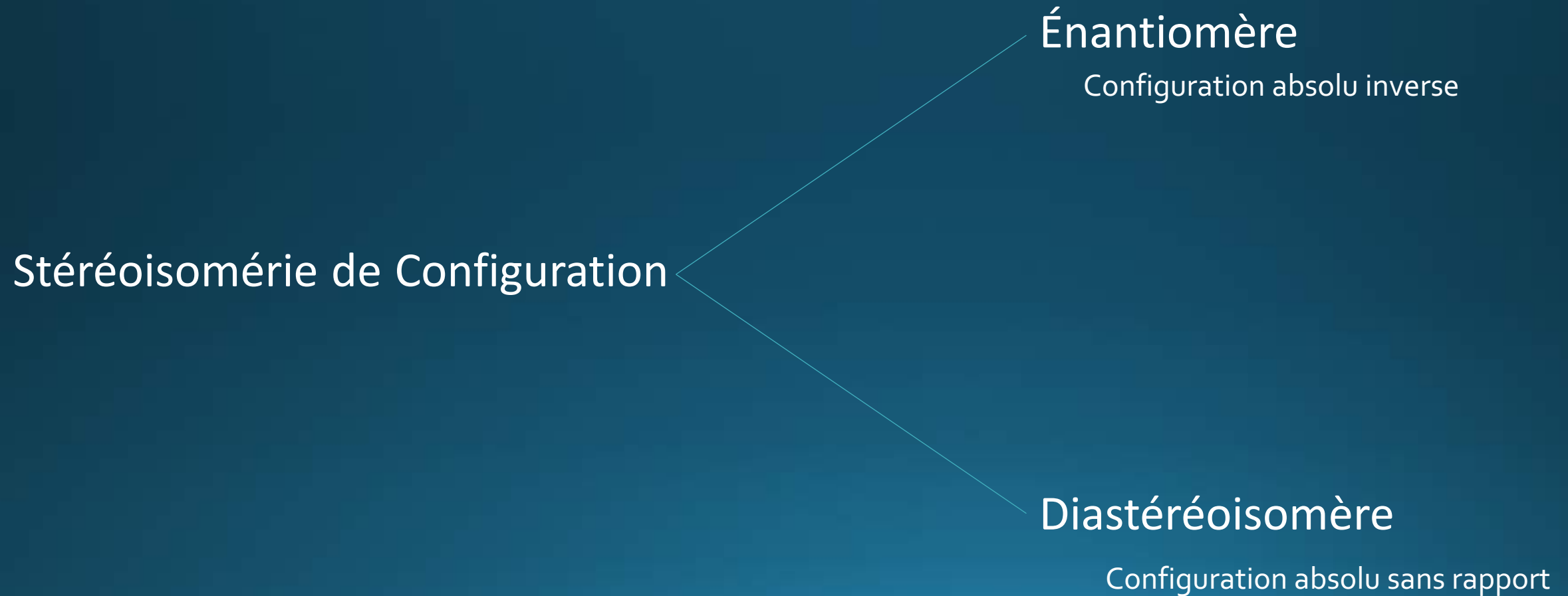


Interactions 1,3 diaxiales



Forme stable

5) Stéréoisomérisation de configuration



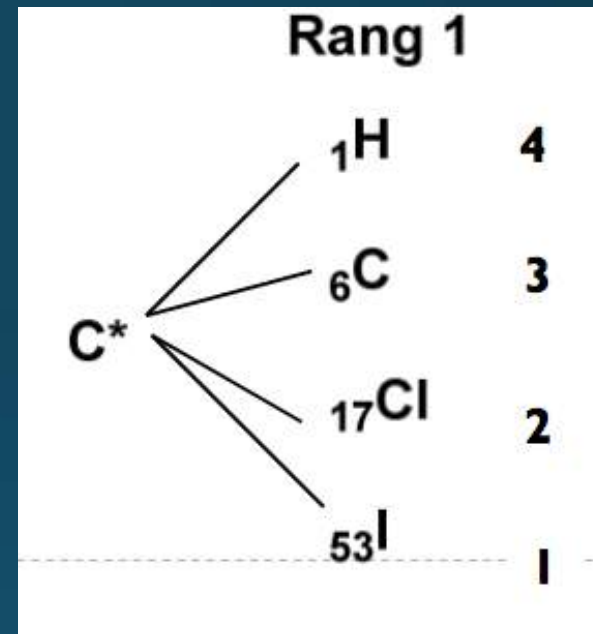
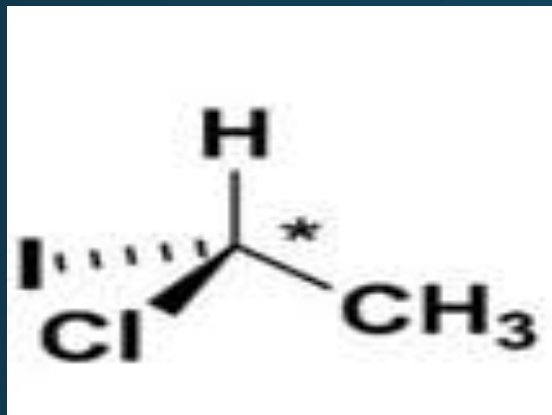
Chiralité

- 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

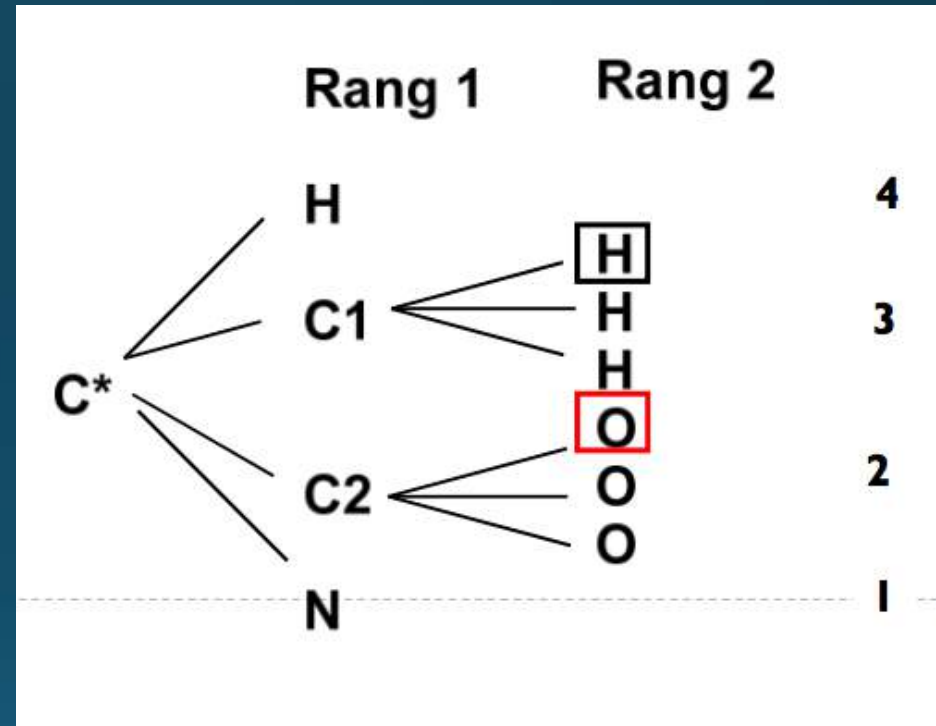
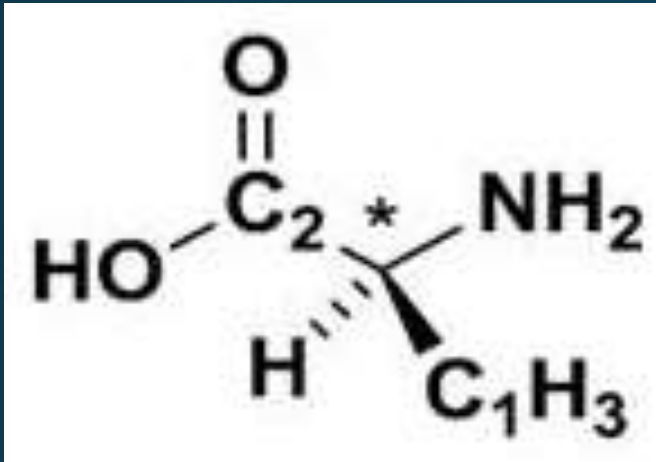
- 1) Trouver l'ordre de priorité des atomes et les classer par numéro atomique décroissant



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

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

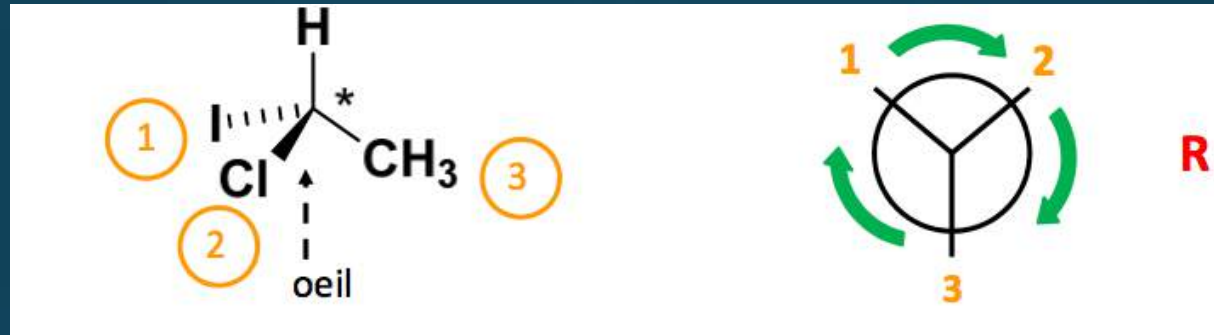
- 2) Attention ! Si indétermination au rang 1, passez au rang 2



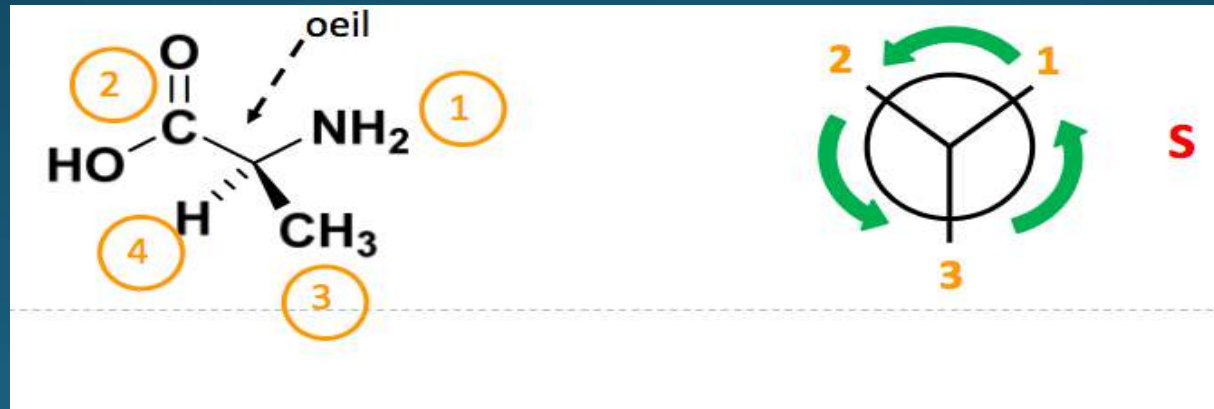
Attention : Si liaisons multiples (double ou triple), l'atome lié est répété deux ou trois fois

- 3) Déterminer dans quel ordre les substituants tournent :

- Sens des aiguilles d'une montre => Rectus



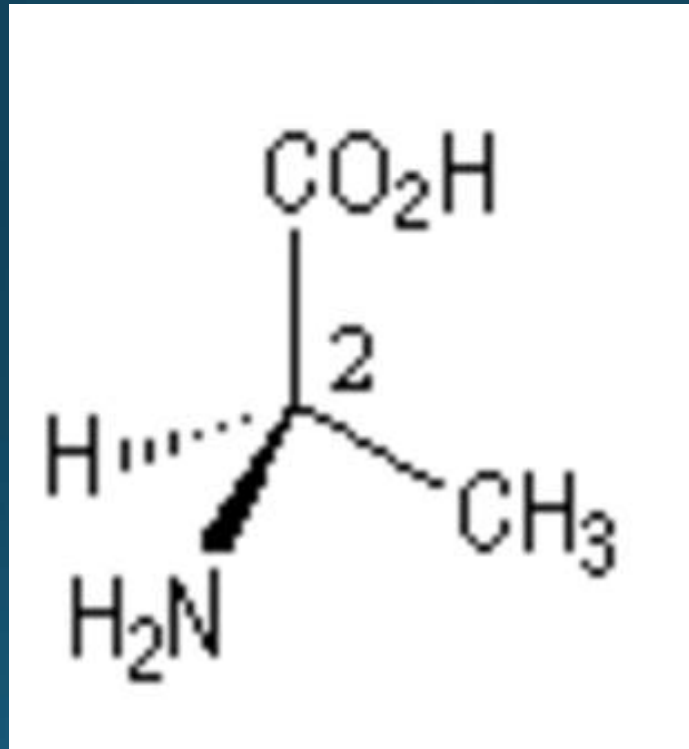
- Sens inverses des aiguilles d'une montre => Sinister



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

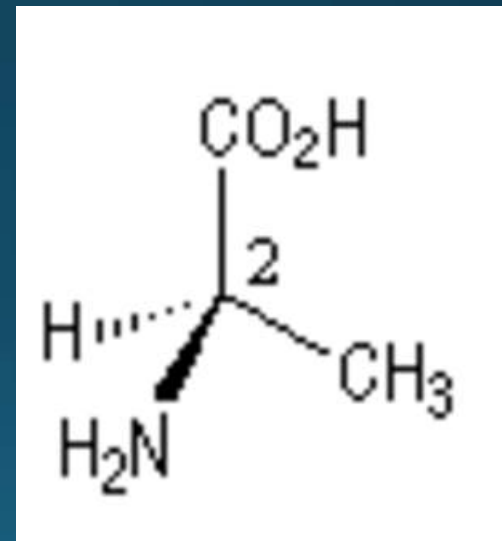
Exercice : trouver la configuration absolu



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

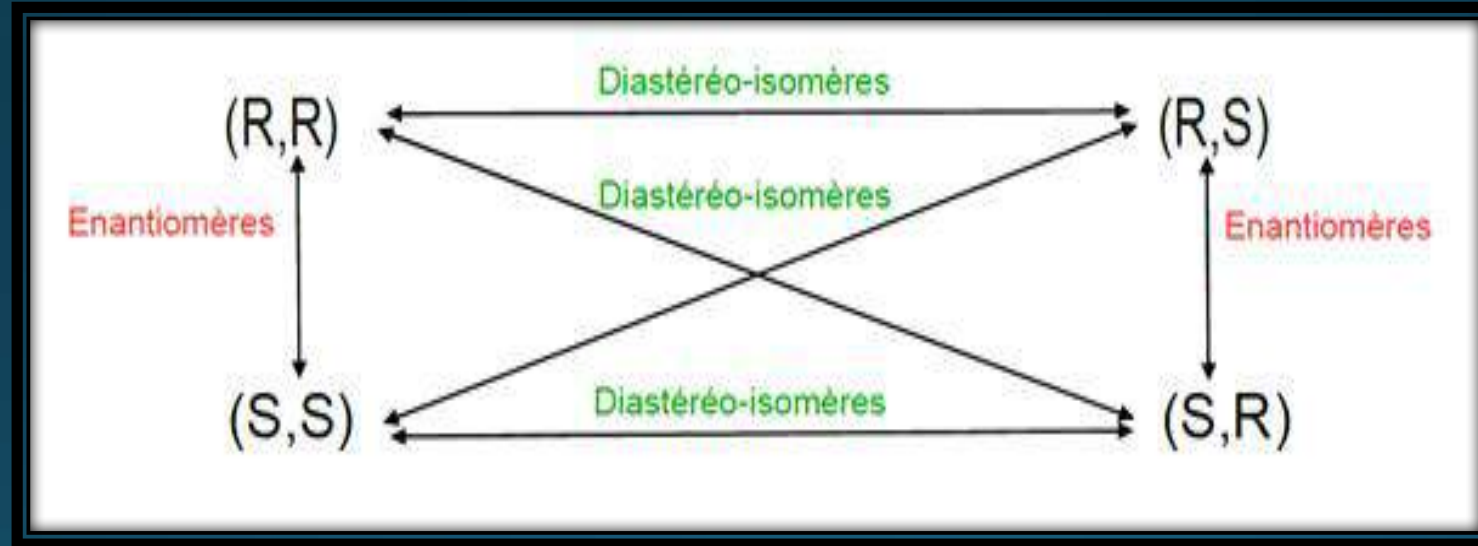
Réponse :

- 1) NH₂
 - 2) CO₂H
 - 3) CH₃
 - 4) H
- Sens des aiguilles d'une montre donc R !



Énantiomères ou Diastéréoisomères ?

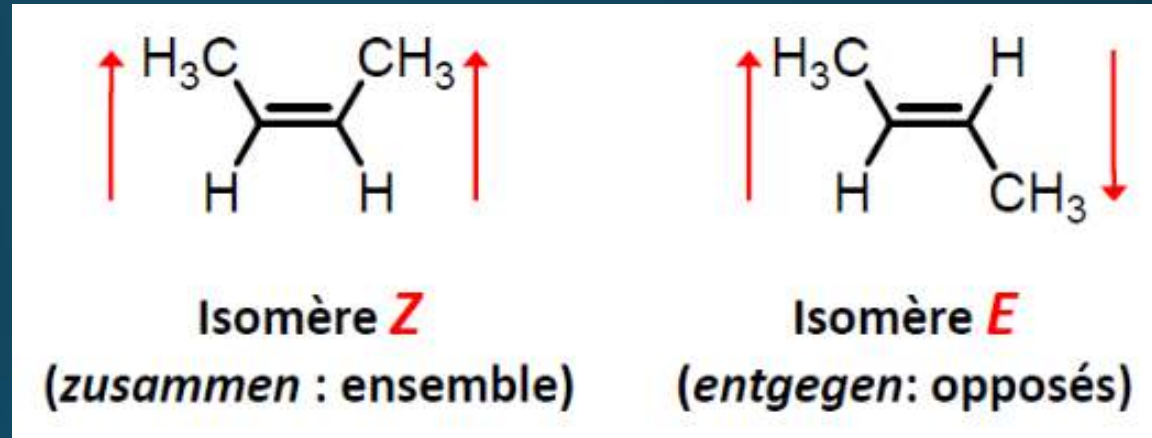
- 1) Déterminer les configurations absolues des centres stéréogènes
- 2) Établir le rapport entre elles



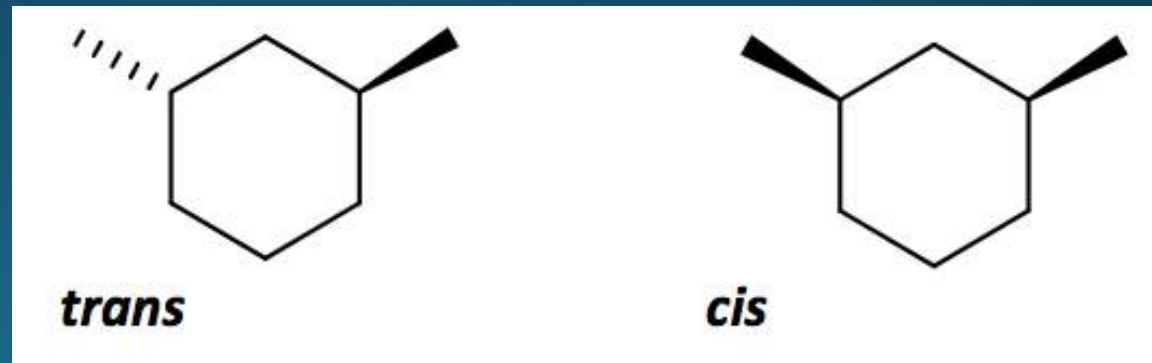
- Si configuration absolu opposé => énantiomères
- Si configuration absolu sans rapport => diastéréoisomères

Configuration relative :

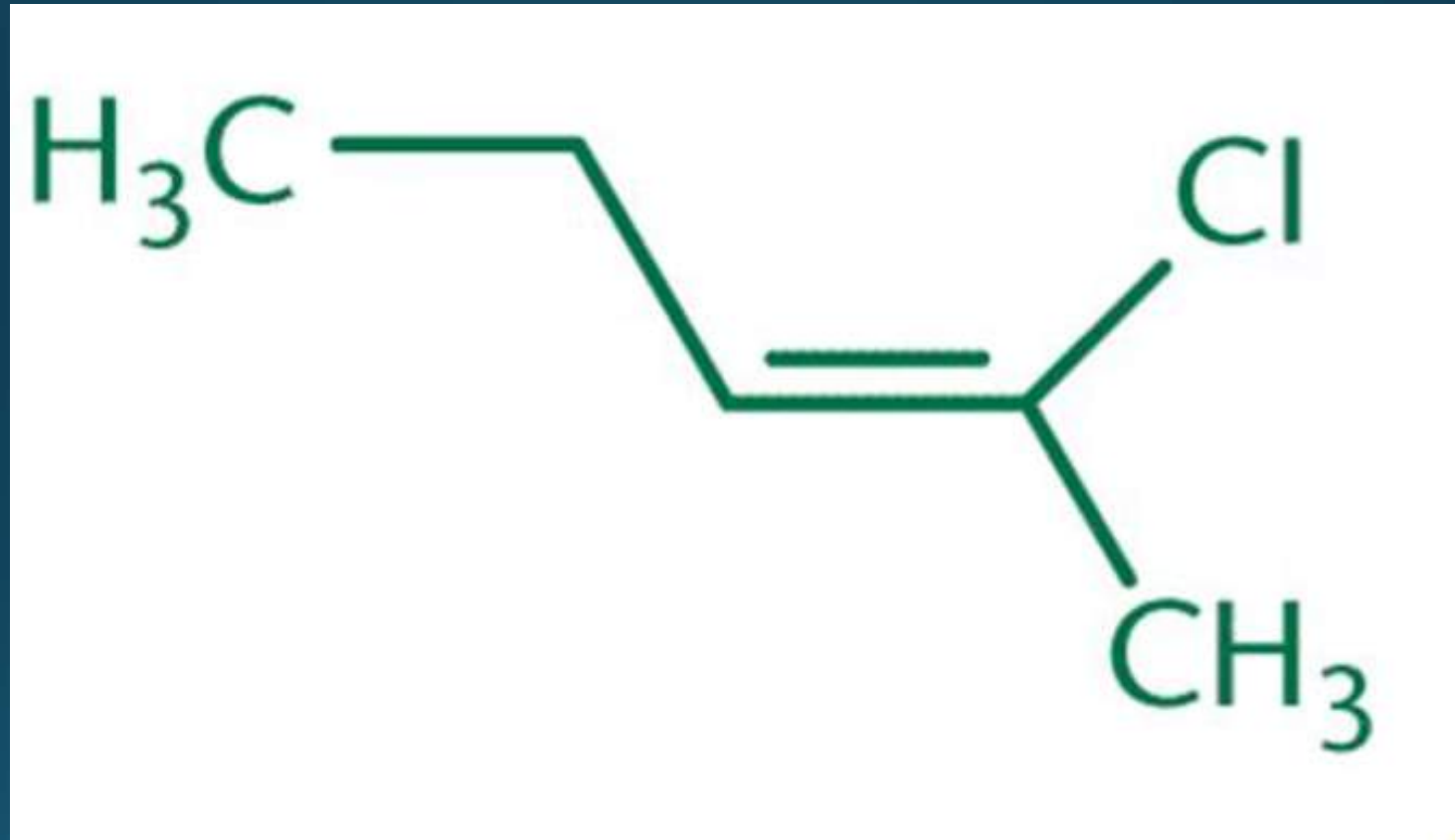
- Double liaison (Z/E) :



- Cycle (Cis/ Trans) :



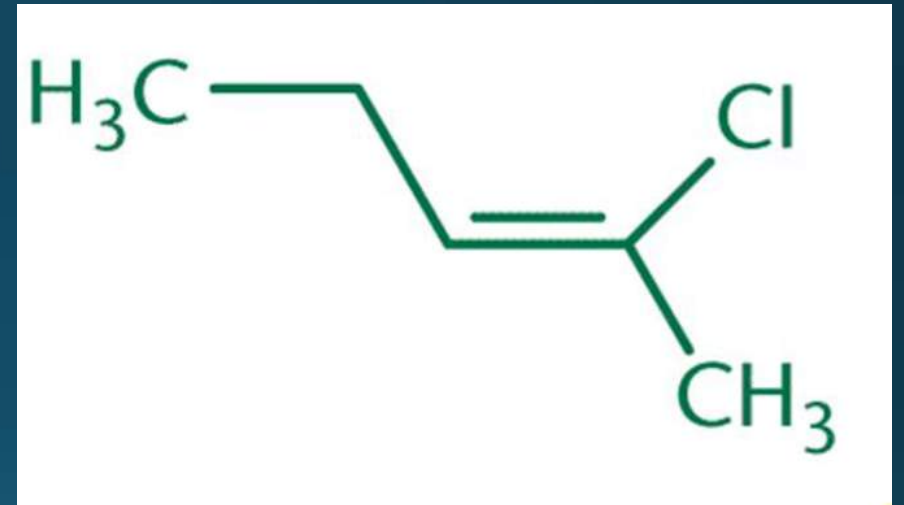
Exercice : trouver la configuration relative



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 => Dextrogyre (+)
 - Négatif => Lévoogyre (-)

- Énantiomère : Valeur du pouvoir rotatoire identique mais signe opposé

PAUSE

!!!!!!

V° / Les liaisons covalentes

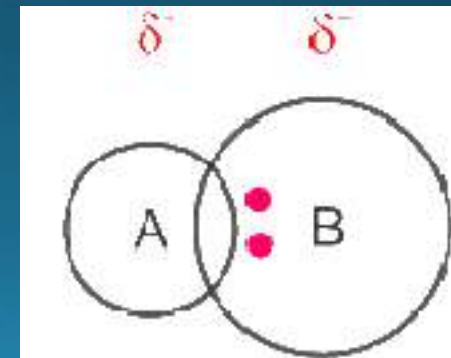
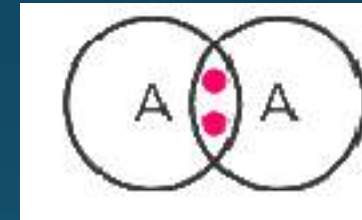
- 1) Électronégativité
- 2) Liaisons covalentes

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) 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



VI° / Effets électroniques :

- a) Effets inductifs
- b) Effets mésomères

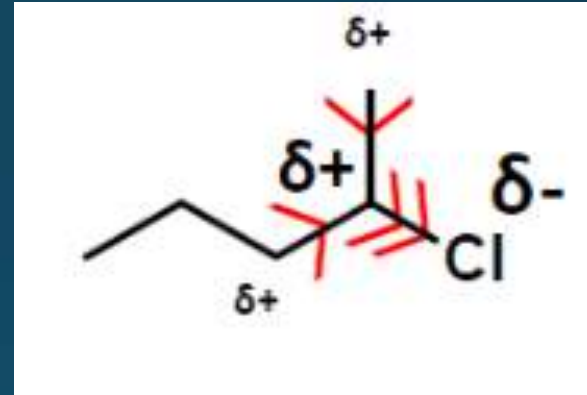
1) Effets Inductifs

- 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

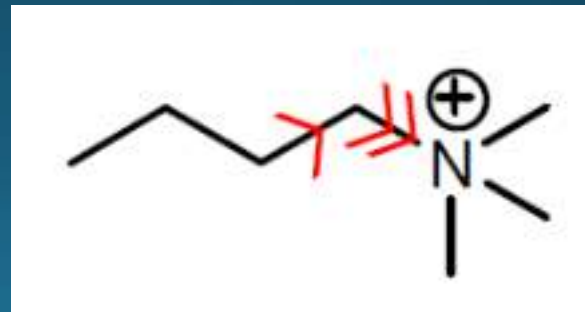
1) Effets Inductifs

a) Effets inductifs attracteurs (-I)

- Atome très électronégatif



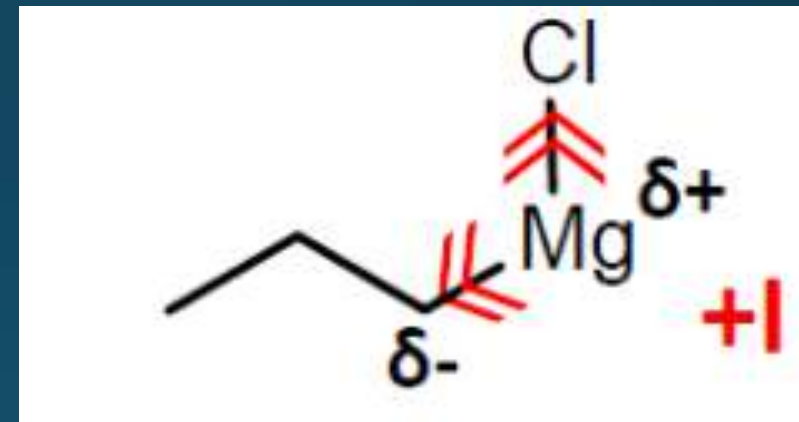
- Atome avec charge positive



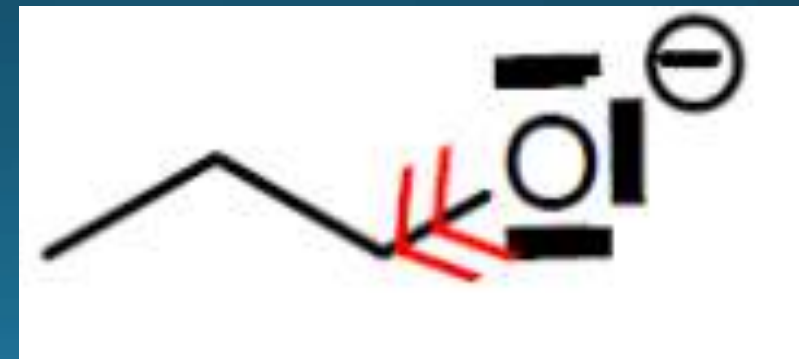
1) Effets Inductifs

a) Effets inductifs donneurs (+I)

- Atome très électropositif



- Atome avec charge négative

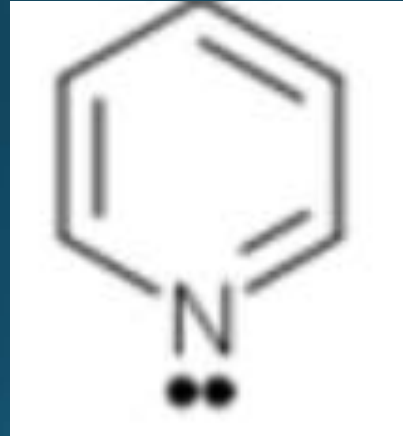


2) Effets mésomères

- 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 =>

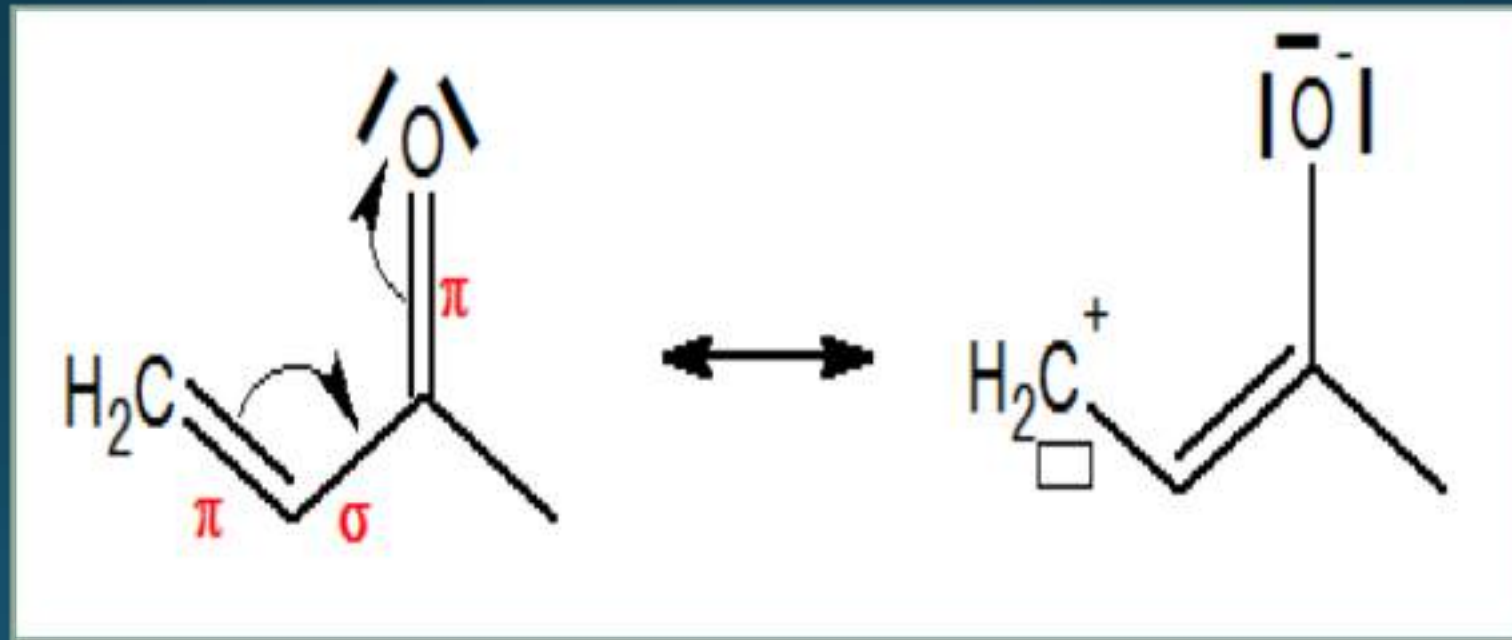


Son doublet non liant ne se trouve pas dans une orbitale atomique p pure

2) Effets mésomères

a) Motifs

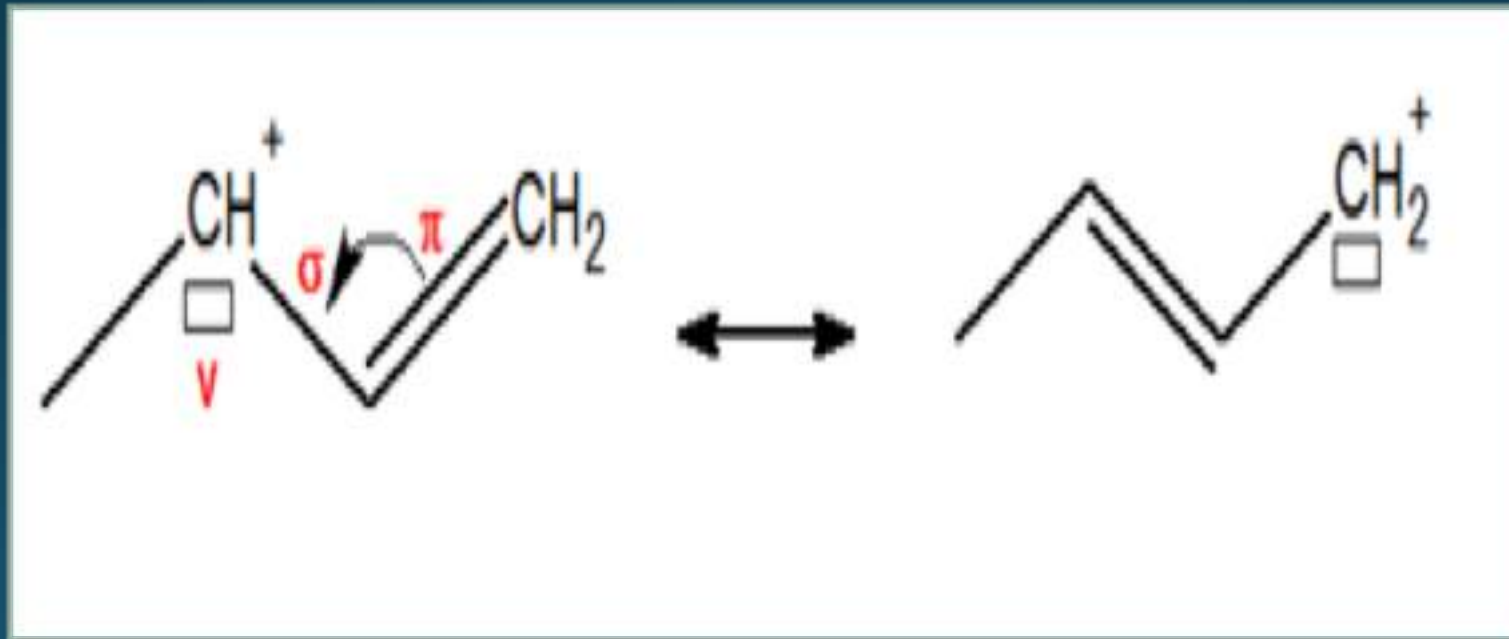
- π - σ - π



2) Effets mésomères

a) Motifs

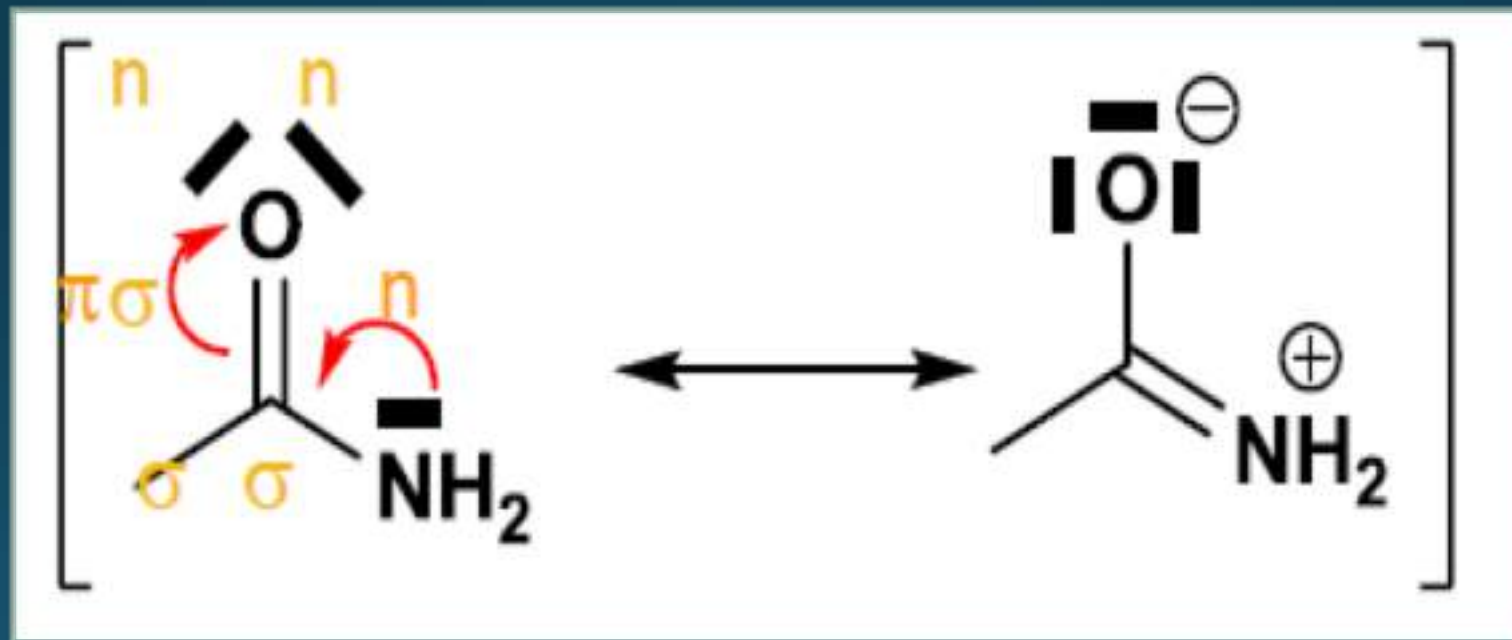
- π - σ - ν



2) Effets mésomères

a) Motifs

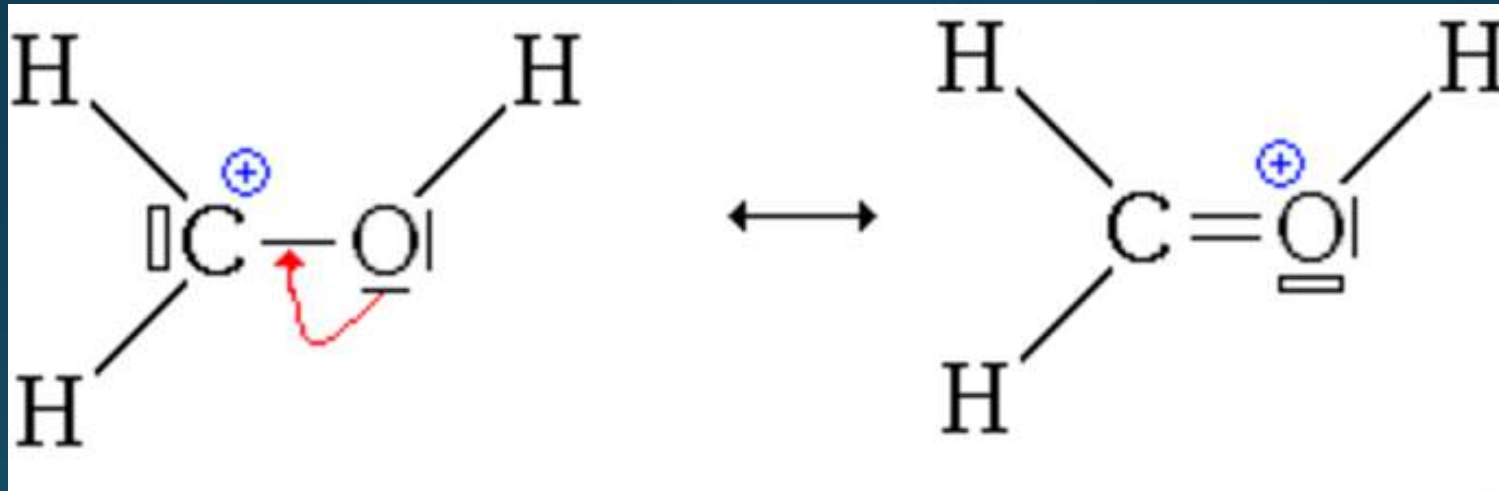
- π - σ - n



2) Effets mésomères

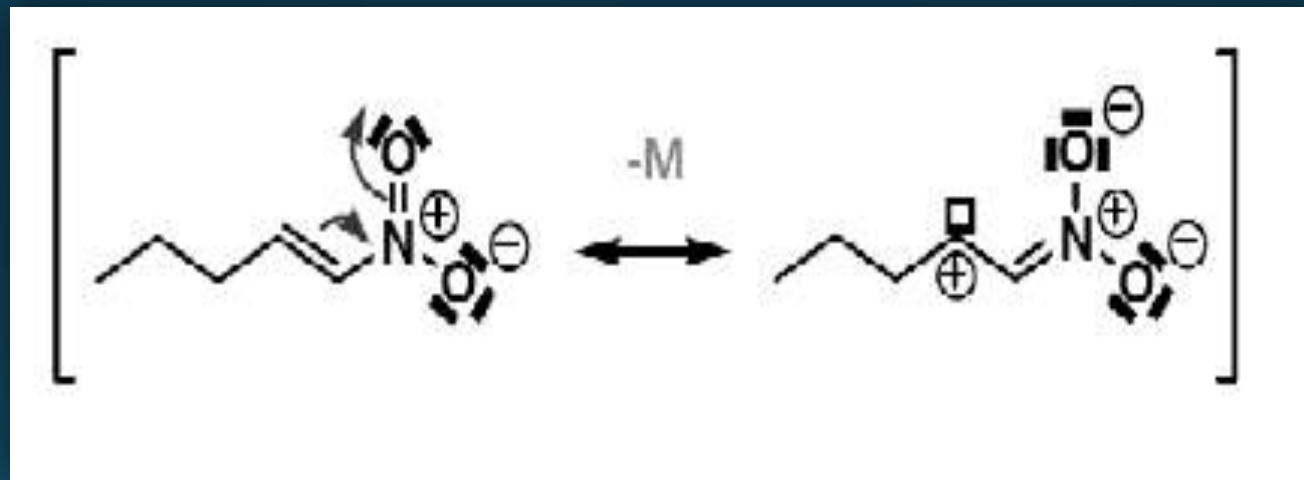
a) Motifs

- n-σ-v



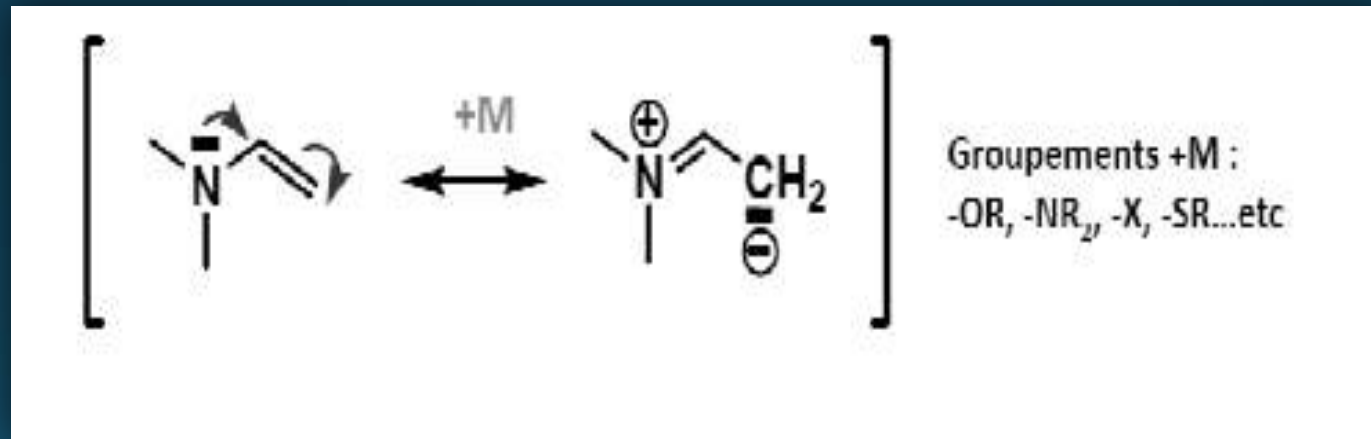
2) Effets mésomères

b) Effets mésomères attracteurs (-M)



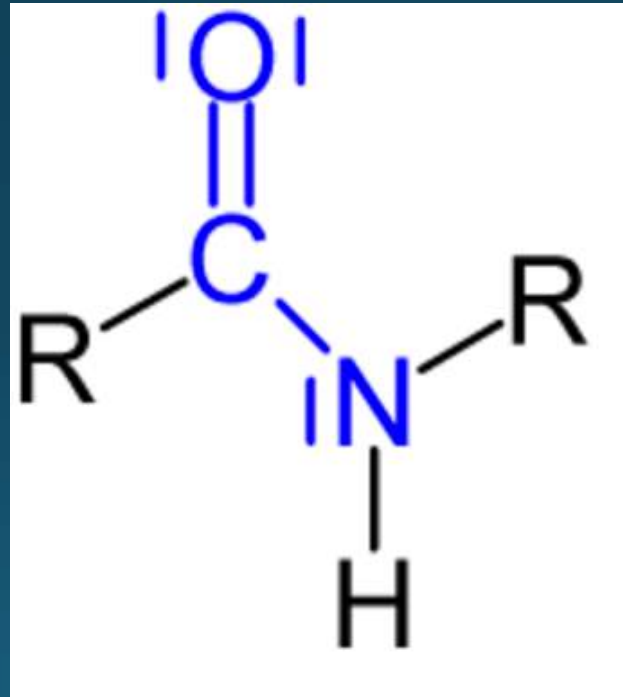
2) Effets mésomères

b) Effets mésomères donneurs (+M)



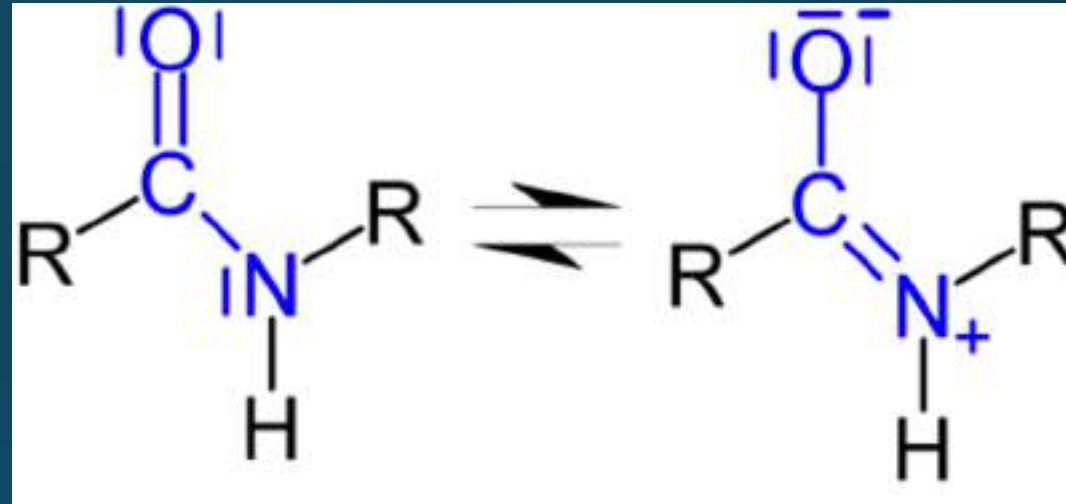
Exercice :

- 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



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

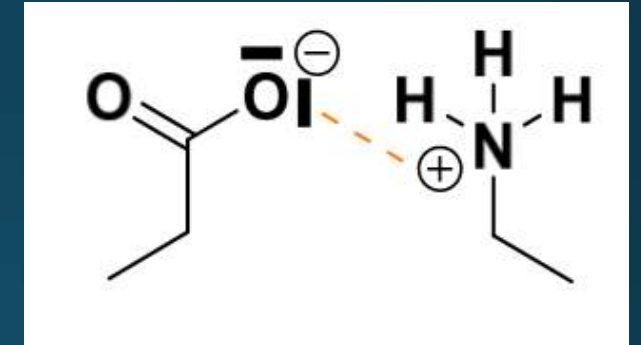
1) Interactions électrostatiques

- Charge-Charge

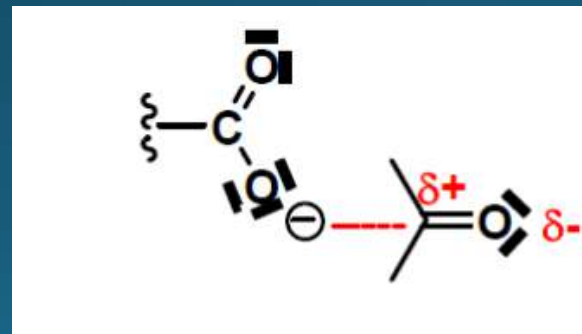
$$E = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon d}$$

ϵ : constante diélectrique du solvant

d : distance entre les charges

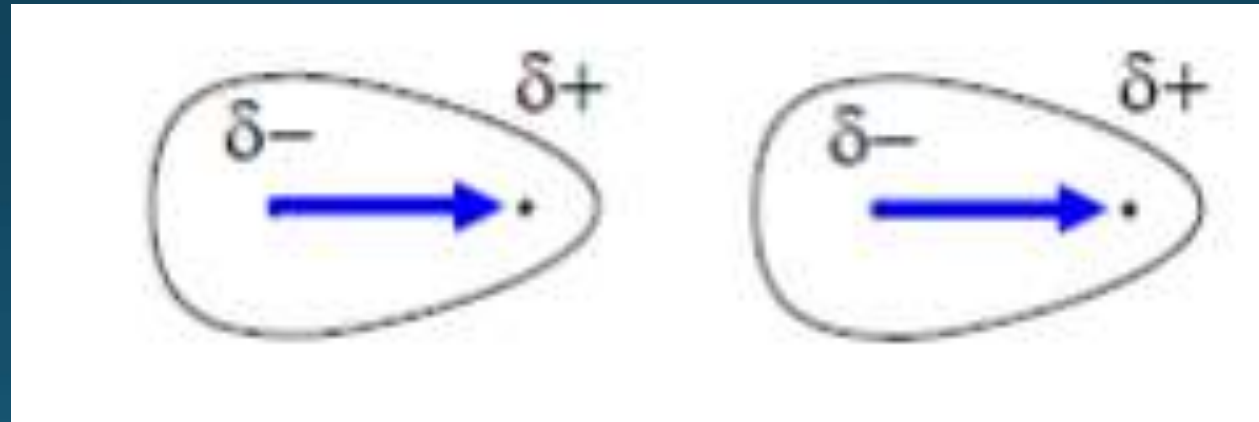


- Charge-Dipôle permanent



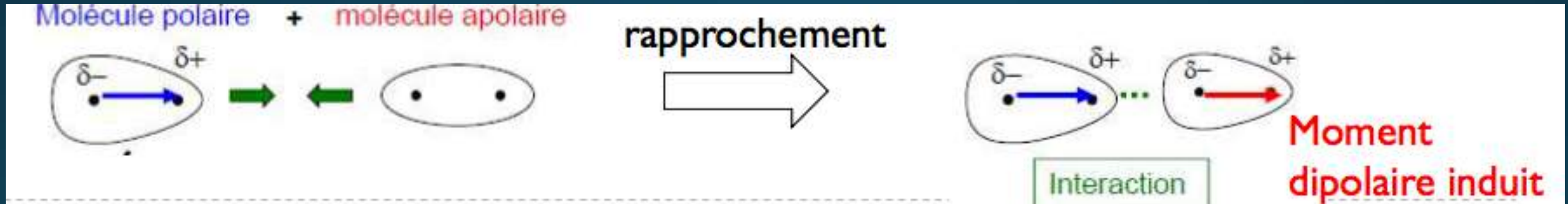
2) Interactions de Van Der Valls

- 1) Force d'orientation de Keesom (Dipôle-Dipôle)



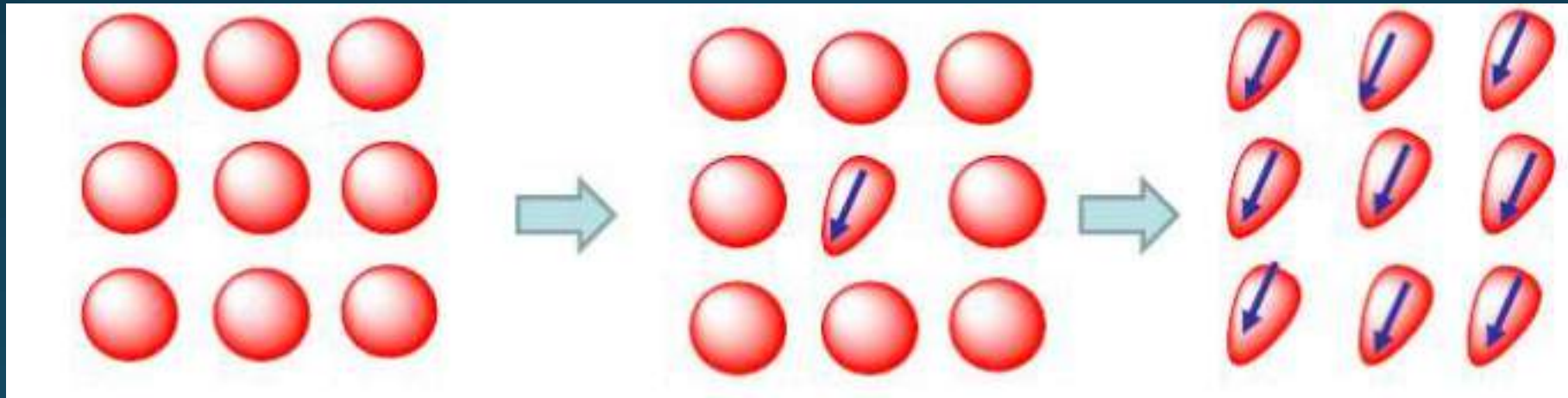
2) Interactions de Van Der Valls

- 2) Force d'induction de Debye (Dipôle-Dipôle induit)



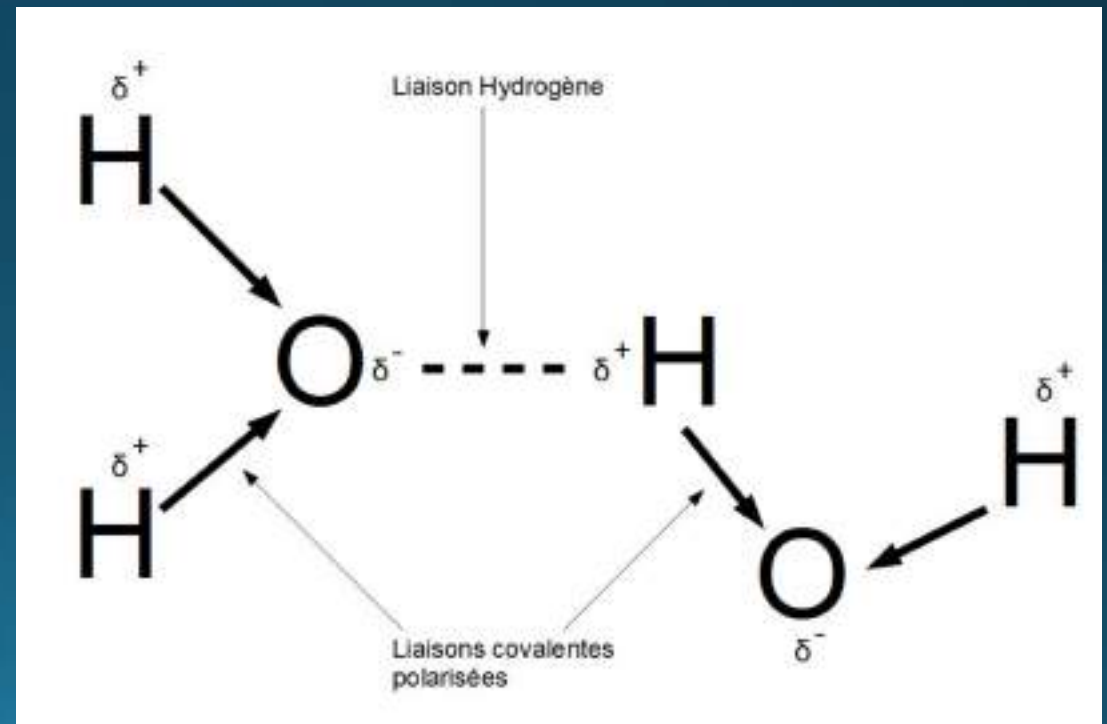
2) Interactions de Van Der Valls

- 3) Force de dispersion de London



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 rôle dans l'organisme
 - Agencement ADN et ARN
 - Propriété de l'eau
 - Structuration des protéines



4) Interaction 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.

5) Solvants

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

