

1° Orbitales et Hybridations :

Avant d'aborder en détail la chimie organique, nous devons revenir aux fondamentaux de cette matière, à commencer par les notions les plus simples.

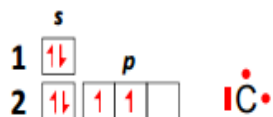
1) Atomes et orbitales :

Les molécules constituant notre corps sont constituées par des atomes, eux-mêmes construits grâce à divers composants. On note notamment un noyau (fait de nucléons) ainsi que des électrons gravitant tout autour dans des orbitales atomiques (OA).

Une orbitale atomique est une région de l'espace où la probabilité de trouver l'électron est importante. Elles sont représentées par des formes géométriques à trois dimensions : les orbitales s (sphérique) et les orbitales p (en pelote = géométrie axiale), différentes à la fois en forme et en énergie.

2) Réhybridation orbitalaire, Orbitales hybrides & Hybridation Sp3 :

Si l'on prend l'exemple du carbone noté ^{12}C , il possède donc 12 électrons dont la répartition sur les orbitales se fera de la manière ci-dessous :

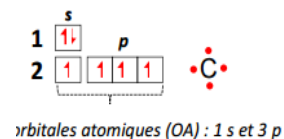


Dans ce remplissage théorique, d'après les règles abordées en chimie générale, il y a 2 électrons sur l'orbitale 2s et 2 électrons pour les 3

OA p, d'où le fait que l'on obtienne un doublet non liant (DNL) ainsi que deux électrons disponibles pour former des liaisons.

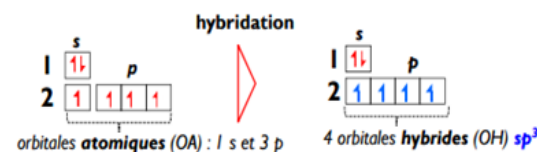
Cependant, notre atome de carbone est capable de former 4 liaisons de même intensité. Et ce, grâce à la réhybridation orbitalaire.

Ce processus se traduit par le déplacement d'un des 2 électrons de l'OA 2s à la 3ème OA 2p.



orbitales atomiques (OA) : 1 s et 3 p

Mais alors, comment expliquer les liaisons de même intensité. Simplement par le fait que les OA s et p vont se « mixer » et donner lieu à des OH sp^3 qui auront chacune la même forme et le même niveau d'énergie.

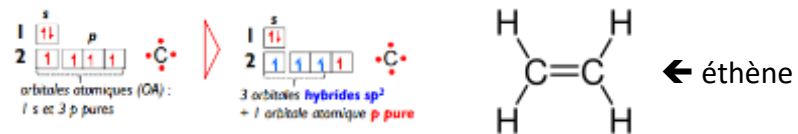


3) États d'hybridation :

Seulement, l'hybridation sp^3 n'est pas la seule. L'hybridation sp^2 et sp existe également.

L'hybridation sp^2 correspond à la formation d'OH par 1 OA s et 2 OA p, nous permettant ainsi d'obtenir 3 OH sp^2 et nous laissant une OA p pure. Cette OA pure nous servira dans la formation de double liaison. En effet, nos 3 OH sp^2 permettront la formation de liaisons

simples σ , et l'OA pure permettra, par « recouvrement latérale », la formation d'une liaison π . C'est le cas dans la molécule d'éthène.



Quant à l'hybridation sp , nous partons sur le même principe sauf que seulement 2 OH seront formées pour permettre des liaisons simples tandis que 2 OA p pure pourront permettre la formation d'une double et triple liaison, comme dans l'éthyne.



II° Représentations :

1) Théorie VSEPR :

La théorie VSEPR nous permet de prédire la géométrie d'une molécule, en utilisant 3 lettres définissant chacune un critère, présenté sous la forme :

AX_nE_m

A : Atome principal
X : Atomes liés à A avec n leur nombre
E : DNL avec m leur nombre

Grâce à cette théorie, nous pouvons également déduire la géométrie de notre molécule grâce à la formule :

m+n

Si $m+n = 2 \rightarrow$ linéaire
Si $m+n = 3 \rightarrow$ trigonale plane
Si $m+n = 4 \rightarrow$ tétraédrique

Une autre formule découle de celle-ci qui nous indiquera l'état d'hybridation de notre atome central :

m+n-1

Si $m+n-1 = 2 \rightarrow sp$
Si $m+n-1 = 3 \rightarrow sp^2$
Si $m+n-1 = 4 \rightarrow sp^3$

2) Représentations planes :

Nous disposons de différentes représentations pour visualiser nos molécules. Prenons l'exemple du butanol :

• Brute : donnant le moins d'information, permet de calculer la masse molaire de notre molécule. **C₄H₁₀O**

• Développé : peu utilisée, faisant apparaître toutes les liaisons de notre molécule ainsi que les DNL

• Semi-développé : squelette carboné et fonctions chimiques visibles

- Topologique : on voit le squelette carboné sous forme de ligne brisée.



3) Représentations spatiales :

Les molécules sont des objets dynamiques et ne sont jamais statiques, 3 projections permettent de les représenter :

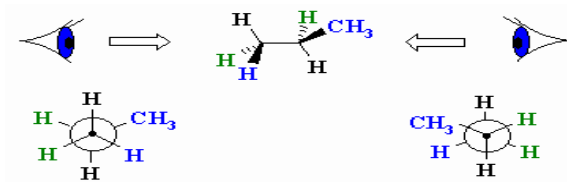
Projection de Cram (Coin volant) :

Cette représentation consiste à schématiser les liaisons vers l'arrière en pointillé, celles vers l'avant en trait gras et celles dans le plan en trait plein.



Projection de Newman :

Ici, nous visualisons la molécule en passant par un axe carbone-carbone.

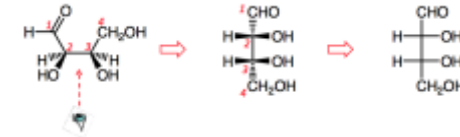


Le carbone le plus proche est un point, et le plus éloigné un cercle.

Projection de Fischer :

Surtout utilisé en biochimie pour représenter sucres et acides aminées.

Ici, tout consiste à regarder la molécule du dessous.



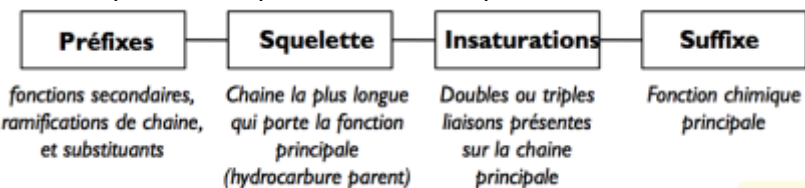
Ainsi, les liaisons horizontales pointent vers l'avant tandis que les verticales pointent vers l'arrière.

III° Nomenclature :

1) Nommer une molécule :

Il faut avant tout suivre une séquence logique.

1. On trouve les fonctions chimiques de la molécule dont la principale qui deviendra le suffixe de la molécule.
2. On identifie la chaîne carbonée la plus insaturée, longue et substituée qui porte la fonction principale (hydrocarbure parent) et la numéroter de façon à ce que la fonction principale ait le plus petit numéro.
3. On place les insaturations entre l'hydrure parent (squelette) et le suffixe en remplaçant -an- par -en- ou -yn-.
4. On place les substituants en préfixes par ordre alphabétique en indiquant leurs positions sur le squelette.



2) Fonctions chimiques :

Une fonction chimique est un groupe d'atome possédant des propriétés particulières. Le tableau suivant est à savoir :

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		Alkoxy-carbonyl-	...oate d'alkyle ...carboxylate d'alkyle
Halogénures d'acyle		Halogénocarboxyl-	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 ^{es} en préfixes) : N-alkyl-
Imines		Imino-	-imine
Ethers - (ép)oxydes		Alkoxy- Époxy-	Éther (oxyde) de R et de R'
Sulfures (épi-)		Alkylthio- (épi-thio-)	Sulfure de R et de R'
(Hydro)péroxydes		(Hydro)péroxy-	(Hydro)péroxyde de R et de R'

3) Les hydrocarbures :

Les hydrocarbures donnent leurs noms aux squelettes carbonés. A connaître également :

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-

4) Insaturations :

Les insaturations sont les doubles ou triples liaisons rencontrées dans le squelette carboné de la molécule. Une double liaison est un alcène, une triple un alcyne. On mettra alors respectivement -èn- ou -yn- entre le nom de la chaîne carboné et le suffixe.

Attention à indiquer les positions des suffixes, insaturations et préfixe sur la chaîne carbonée.

Attention les doubles liaisons sont prioritaires sur les triples liaisons.

IV° Isoméries :

1) Isomères :

2 isomères sont 2 molécules possédant la même formule brute. C'est une condition essentielle à l'isomérie. De cette notion vont en découler différentes autres.

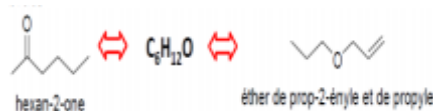
L'isomérie regroupe deux sous-classes :

- L'isomérie de constitution, ou l'ordre et la nature des liaisons varient
- La stéréoisomérie, ou la position des atomes dans l'espace est différente

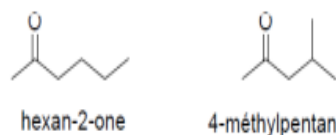
2) Isomères de constitution (Isomérie plane) :

Ces isomères diffèrent entre eux par l'ordre et la nature des liaisons qui seront différentes d'une molécule à l'autre. Ils possèdent une formule développée différente. Parmi eux, nous en distinguons 3 types :

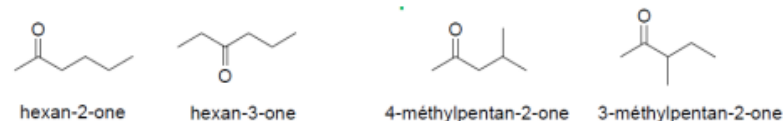
Isomère de constitution / fonction : la fonction chimique est donc différente entre les deux molécules.



Isomère de chaîne : le squelette carboné est différent.



Isomère de position : la position du groupement fonctionnel ou d'un substituant n'est pas la même.



3) Stéréoisomères (Isomérie spatiale)

Les stéréoisomères sont 2 molécules possédant la même formule brute et développée, donc la même fonction chimique et les mêmes liaisons, mais différent par la position de leurs atomes dans l'espace. Les stéréoisomères sont divisés en 2 autres catégories :

→ Stéréoisomérie de conformation : rotation autour d'une liaison simple σ .

→ Stéréoisomérie de configuration : nécessité de casser ou interchanger une liaison pour passer d'une molécule à une autre.

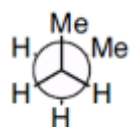
a) Stéréoisomérie de conformation

Dans la stéréoisomérie de conformation, le passage d'une molécule à l'autre va s'effectuer par une rotation autour d'un axe carbone-carbone. En effet, nous savons que les molécules sont dynamiques et non pas statiques, en l'occurrence, elles sont mobiles. On parle de conformère dans cette stéréoisomérie-ci. Les conformères les plus stables seront ceux engendrant le moins de gêne stérique. Plus une molécule est stable et plus son énergie est faible.

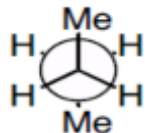
▽ Composé acyclique :

On prend ici le butane pour exemple.

Les molécules stables sont celles qui tendront à éloigner le plus possible les gros groupements pour minimiser la gêne stérique. L'énergie y sera donc également minimale. On y trouve la conformation Anti et la conformation Décalé.

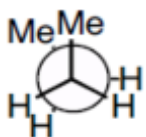


→ Décalé

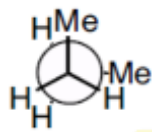


→ Anti

En revanche les conformations Syn et Éclipsé ont une gêne stérique maximale donc par conséquent un niveau d'énergie maximal également.



→ Syn



→ Éclipsé

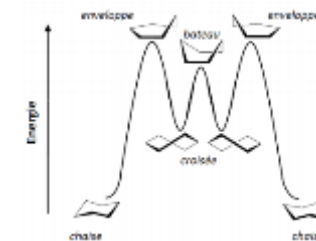
Les molécules les plus retrouvées seront les plus stables, donc avec un niveau d'énergie et un encombrement stérique minimale, à savoir, les conformations Décalé et Anti.

▽ Composé cyclique :

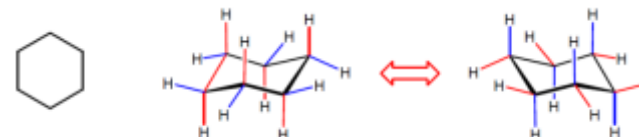
On prend ici le cyclohexane comme molécule de référence. Tous ses carbones sont hybridés sp³.

2 conformations sont à connaître, la conformation chaise (99% des conformères cyclique) et la conformation bateau (peu fréquente).

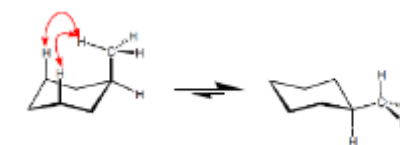
La conformation chaise étant la plus stable, c'est celle qui va le plus minimiser l'encombrement stérique ainsi que son énergie.



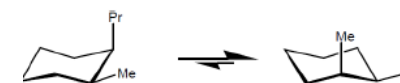
Les hydrogènes du cyclohexane en conformation chaise sont dans deux positions distinctes : axiales et équatoriales.



Dans le cas où d'autres groupements viendraient à se trouver sur la molécule de cyclohexane, des interactions entre hydrogènes des substituants et hydrogènes du cyclohexane apparaîtraient, favorisant l'encombrement stérique. D'où la tendance à placer le substituant en position équatoriale. (Dans l'exemple ci-dessus, on a des interactions 1,3 diaxiales).



Si plusieurs substituants il y a, le plus important sera placé en position équatoriale, car jugé le plus encombrant.



b) Stéréoisomérisation de configuration :

Dans la stéréoisomérisation de configuration, le passage d'une molécule à l'autre se fait via la rupture ou l'inter-conversion d'une liaison.

2 autres conformations existent aussi (no stress, je vous ferai un récap avec toutes les classes et sous classes) :

- Enantiomères : configurations absolues inverses
- Diastéréoisomères : configurations absolues sans rapport

Abordons maintenant quelques notions nécessaires à la compréhension de la différence entre ces deux stéréoisomères de configuration.

V° Chiralité et configurations :

1) Chiralité :

Une molécule chirale est une molécule dont le reflet dans un miroir ne lui est pas superposable.

Pour être chirale, une molécule ne doit ni posséder de centre ou plan de symétrie, ni d'axe impropre. En revanche, elle possède un centre stéréogène asymétrique (généralement un carbone asymétrique).

Attention : Un carbone asymétrique fait que notre molécule est obligatoirement chirale. Cependant une molécule avec plusieurs carbones asymétriques et achirale est appelée composée méso.

2) Configuration absolue :

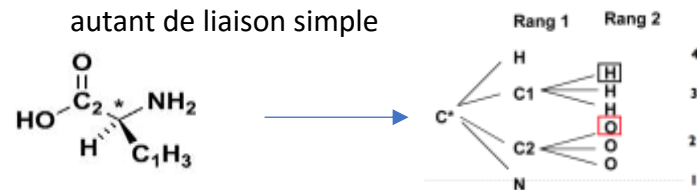
Elle est nécessaire à établir pour nos centres stéréogènes (carbones asymétriques) afin de déterminer si nos stéréoisomères de configurations sont énantiomères ou diastéréoisomères.

Comment la trouver ?

A) Classer les substituants par numéro atomique décroissant.



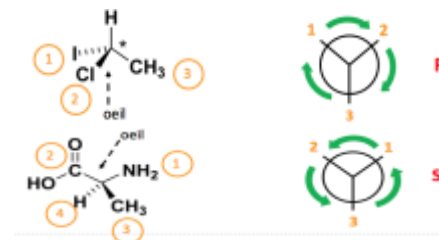
B) Si il y a deux atomes identiques au rang 1, passer au rang suivant et établir l'ordre de priorité de nouveau. Une liaison multiple se décompose en autant de liaison simple



C) Au final, on voit dans quel sens nos substituants tournent.

Aiguilles d'une montre : Configuration R

Inverse des aiguilles : Configuration S



Attention aux exceptions :

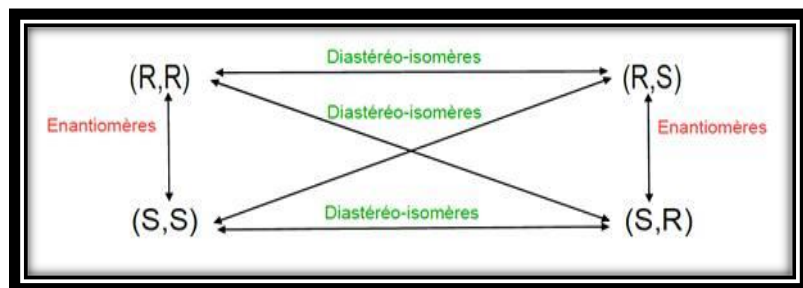
- Si le groupement le plus faible est en avant du plan => Inverser la configuration
- Si le groupement le plus faible est dans le plan => L'interchanger avec le groupement en arrière du plan => faire la configuration => Inverser la configuration

3) Énantiomères ou diastéréoisomères ?

Maintenant que nous savons comment faire les configurations absolues de nos carbones asymétriques, voyons comment identifier les différents stéréoisomères de configurations.

Les carbones asymétriques des énantiomères ont une configuration relative totalement inversé (Si l'une à des carbones SS, l'autre aura des carbones RR)

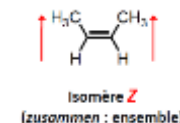
En revanche, les configurations absolues de nos carbones n'ont pas de rapport dans les diastéréoisomères (Ex : RR et SR).



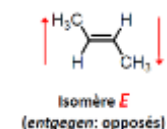
4) Configuration relative :

∇ Double liaison (Z/E) : On établit la configuration relative en fonction de la position des groupements par rapport à la double liaison.

→ Z : groupements de numéro atomique le plus grand au même niveau.

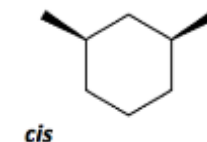


→ E : groupements les plus importants à des niveaux différents.

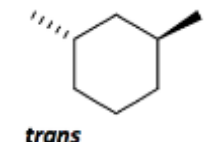


∇ Cycle (Cis/Trans) : Ici, on regardera dans quel plan les substituants du cycle se trouveront.

→ Cis : Les substituants sont dans le même plan.



→ Trans : Les substituants se trouvent dans deux plans différents.



Moyen mnémo pour connaître les numéros atomiques (Z) par ordre décroissant :

- Irene Braqua Calmement Son Flingue, On Nous Cacha à l'Hôtel
- I > Br > Cl > S > F > O > N > C > H

5) Importance de la chiralité :

Deux molécules chirales possèdent les mêmes propriétés chimiques et physiques mais diffèrent au niveau d'une propriété biologique : la déviation de la lumière polarisée appelée pouvoir rotatoire α .

- Si α positif : substance dextrogyre (+)
- Si α négatif : substance lévogyre (-)

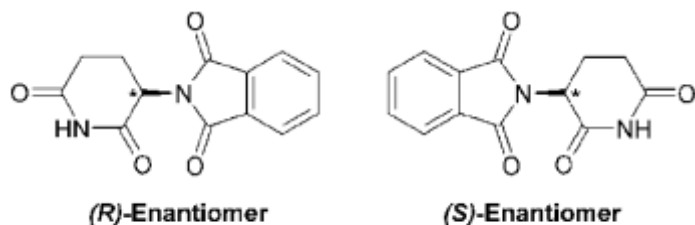
On dit d'une molécule chirale qu'elle est optiquement active.

Le pouvoir rotatoire α de deux énantiomères est le même en valeur absolue mais de signe opposé d'un à l'autre.

Si nous sommes dans le cas d'un mélange racémique (2 énantiomères en quantité égale), la solution aura une activité optique nulle. En effet, la moitié déviara la lumière d'un côté, tandis que l'autre moitié fera l'inverse.

En chimie médicinale, l'énantiomère possédant l'activité biologique est appelé eutomère et celui ne l'ayant pas, le distomère (qui peut être inactif ou toxique !). Le rapport d'efficacité entre les deux est le rapport eudismique.

Ex : Thalidomide



isomère R : actif / isomère S : tératogène

Sfall

VI° Liaisons et effets électroniques :

1) L'électronégativité :

L'électronégativité représente la capacité du noyau d'un atome à attirer vers lui les électrons. C'est un paramètre fondamental sans unité.

L'électronégativité croit de gauche à droite et de haut en bas, à l'inverse du numéro atomique. Donc plus nos atomes seront électronégatifs et plus ils seront petits.

L'ordre de grandeur des atomes par électronégativité décroissante est le suivant : $F > O > N > Cl > Br > I > S > C > H > P$

2) Liaison covalente :

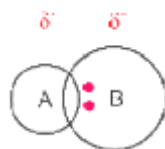
Une liaison covalente correspond à la mise en commun de deux électrons. C'est un compromis entre force d'attraction et de répulsion (si deux atomes sont trop loin, ils ont tendance à se rapprocher donc attraction. Si deux atomes sont trop près, ils ont tendance à s'éloigner donc répulsion).

Dans une liaison covalente entre deux atomes, deux cas de figure se présente :

-Atomes identiques : l'électronégativité est la même pour chaque atome, il y aura donc une répartition homogène des électrons.



-Atomes différents : L'électronégativité étant différente, l'atome le plus électronégatif attirera les électrons de la liaison à lui, ce, faisant apparaître des sites excédentaires δ^- (nucléophiles) et déficitaires δ^+ (électrophiles) en électrons. Il y aura alors polarisation de la liaison.



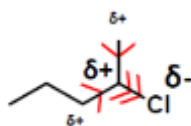
3) Effets électroniques :

a) Effet inductif :

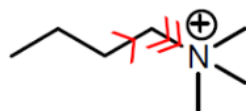
L'effet inductif se produit lorsqu'il y a une différence d'électronégativité entre deux atomes. Cette différence d'électronégativité engendre une polarisation locale de la molécule qui se déplace le long de liaisons simples et s'estompe très rapidement. On en distingue 2 types :

∇ L'effet inductif attracteur / accepteur (-I) :

Se produit en présence d'un atome très électronégatif (donc tendance à attirer à lui les électrons).



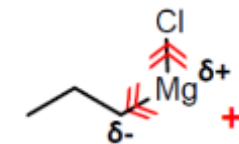
Mais également envers un atome chargé positivement (donc déficitaire en électrons).



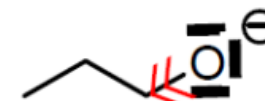
Groupements attracteur : halogènes, OR, NR₂, SR, NR₃⁺, NO₂

∇ L'effet inductif donneur (+I) :

Se produit en présence d'atomes très électropositif comme les organomagnésiens (**R-Mg-X**).



Mais également envers un atome chargé négativement (en surcharge électronique, il aura tendance à donner ses électrons pour se stabiliser).



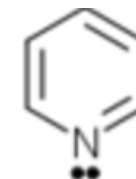
b) Effet mésomère :

L'effet mésomère correspond au déplacement d'électrons de système π (double liaison) ou P (DNL). A la différence de l'effet inductif, il peut continuer à l'infini si la molécule le permet. Pour avoir mésomérie, il faut une des alternances suivantes :

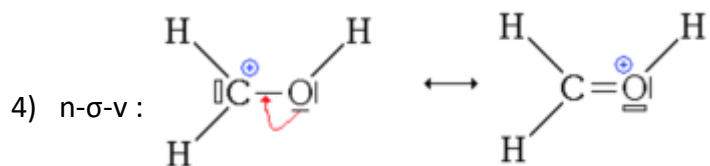
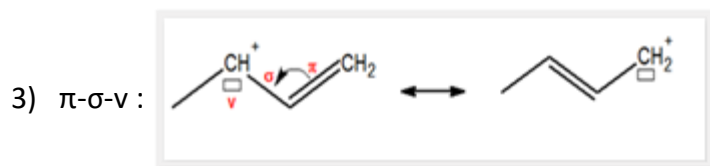
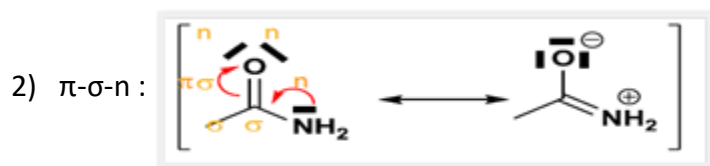
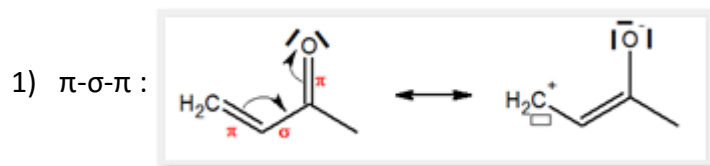
π - σ - π		<u>σ</u> = Liaison simple
π - σ - n	avec	<u>π</u> = liaison double
π - σ - v		<u>n</u> = doublet non liant
n - σ - v		<u>v</u> = case vacante

Attention, l'effet mésomère respecte toujours la règle de l'octet (un atome de $Z \geq 5$ ne peut pas être entouré de plus de 8 électrons) et la charge de la molécule de départ (si initialement la molécule est neutre, la charge globale après mésomérie devra être neutre).

Seul les électrons d'OA p pure se déplacent. Par exemple dans la pyridine, le doublet non liant n'est pas dans une OA p pure car cette dernière forme la double liaison, il ne peut donc y avoir mésomérie.



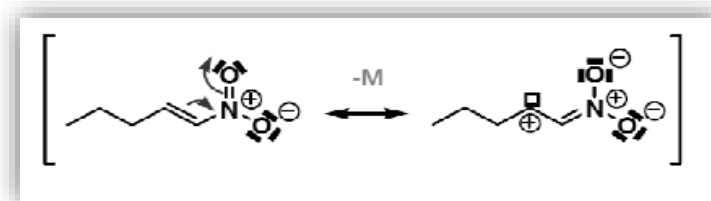
Motifs d'alternance :



Important : Les effets mésomères stabilisent les molécules fortement (bien plus que les effets inductifs).

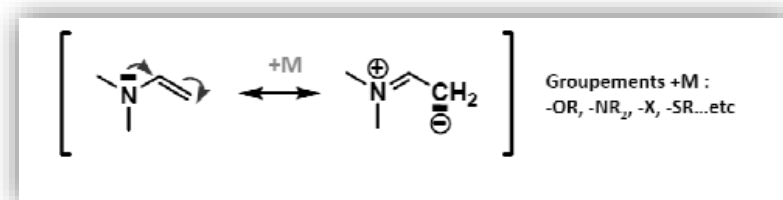
Attention : Une case vacante n'implique pas forcément une charge + et une charge + n'implique pas forcément une case vacante

∇ L'effet mésomère attracteur / accepteur (-M) :



On voit ici une mésomérie π - σ - π . L'azote N^+ peut accepter un électron. Le résultat final conserve la charge initiale de notre molécule.

∇ L'effet mésomère donneur (+M) :



On voit ici une mésomérie π - σ - n . L'azote pourra alors donner son doublet non liant.

L'effet donneur se produit généralement avec des groupements possédants des doublets non liants (ex : -OR ; -NR₂ ; -X ; -SR.)

Tous ces effets électroniques seront responsables de la création d'interactions moléculaires (interactions non covalentes).

4) Liaisons non covalentes :

Les liaisons non covalentes sont bien moins énergétiques que les liaisons covalentes. En effet, elles se chiffrent aux alentours des **1 KJ/mol** contrairement aux covalentes, de l'ordre de **100 KJ/mol**.

a) Interactions électrostatiques :

1) Charge-Charge :

L'interaction charge-charge se fera entre une charge positive et une charge négative permanente. L'énergie de cette liaison est définie par la formule :

$$E = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0\epsilon d} \quad \epsilon : \text{constante diélectrique du solvant}$$

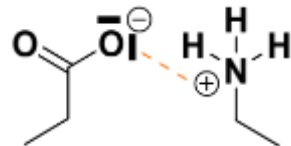
$$d : \text{distance entre les charges}$$

On comprend donc que plus la constante diélectrique sera importante plus l'énergie de cette liaison sera faible.

L'air possède une constante diélectrique très faible, permettant à cette interaction d'y être très énergétique.

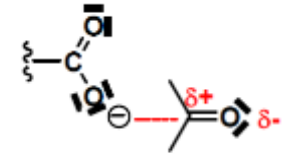
Ce n'est pas le cas de l'eau (avec une constante diélectrique à 78) ou cette interaction sera très faible.

On retrouve ces interactions en milieu biologique, dans les acides aminés par exemple.



2) Charge-Dipôle permanent :

Cette interaction se produit entre une charge (+ ou -) et des dipôles ($\delta+$ ou $\delta-$ apparu suite à une différence d'électronégativité).



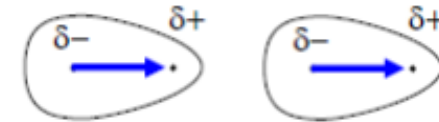
Elles demeurent moins énergétiques que les interactions Charge-Charge.

b) Interactions de Van Der Valls :

Elles correspondent à des déformations du nuage électronique de nos molécules. Elles interviennent à très courtes distances ($1/d^7$) et structurent la matière.

1) Interaction dipôle-dipôle de Keesom (Force d'orientation) :

Cette interaction se produit entre deux molécules possédant un moment dipolaire permanent.



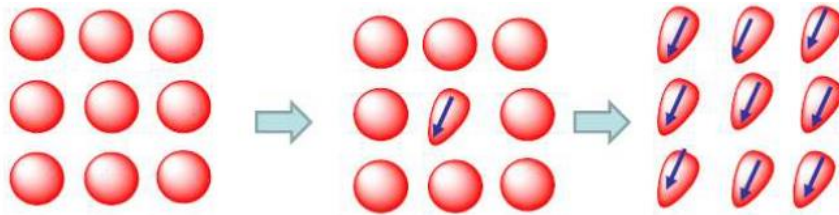
2) Interaction dipôle-dipôle induit de Debye (Force d'induction) :

Se produit lorsqu'une molécule avec moment dipolaire permanent se rapproche d'une molécule non polarisée. Suite à la déformation du nuage électronique, des charges partielles apparaîtront permettant ainsi l'interaction.



3) Interaction de London (Force de dispersion) :

Dans une molécule non polarisée, les électrons sont globalement répartis de manière homogène. Cependant à un instant précis, il arrive que ces électrons soient plus répartis d'un côté. Cela engendre donc un dipôle instantané qui induit une réaction en chaîne.

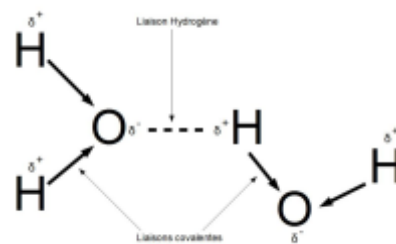


c) **Liaison Hydrogène :**

C'est la plus forte des interactions non covalentes. Son énergie varie de 5 à 30 KJ/mol.

Elle se produit entre un hydrogène rattaché à un atome électronégatif, et le doublet non liant d'un autre atome électronégatif.

Nous la retrouvons de nombreuses fois dans l'organisme (Agencement ADN, agencements ARN, propriétés de l'eau, etc...)



d) **Interaction hydrophobe :**

Tendance préférentielle des molécules apolaire de minimiser leurs contacts avec l'eau, ce, engendrant donc une faible solubilisation.

On la retrouve dans l'organisation des membranes et la structure de la bicouche lipidique notamment.

Attention : Ce n'est pas une force répulsive !

e) **Les solvants :**

Les solvants sont choisis en fonction de nos substances ou du type de réaction que l'on veut faire. On en distingue 3 :

Polaire protique : Accepte et donne des liaisons hydrogènes (Ex : Alcools, Acide carboxylique, Eau)

Polaire aprotique : Accepte des liaisons hydrogènes (Ex : THF, DMF, DMSO)

Apolaire : Rien (Ex : CCl₄, Toluène, Benzène)

Une substance apolaire préfère donc se solubiliser avec un solvant apolaire, et une substance polaire avec un solvant polaire. Vous en verrez l'utilisation lors de la réactivité.

