

CHIMIE ORGANIQUE

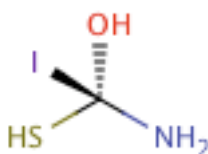
Partie II

Ø) Lexique

- Hétéroatome : c'est un atome qui n'est ni un atome de carbone ni un atome d'hydrogène. En chimie organique, les hétéroatomes les plus courants sont l'oxygène, l'azote ou le soufre.

- Encombrement stérique : un site est dit "encombré" s'il est très riche en atomes et/ou les atomes du site sont volumineux.

Exemple d'un site très encombré :



Ce site est très encombré car il présente de nombreux hétéroatomes qui sont assez volumineux : l'espace est rempli d'électrons, il est "encombré" !

Le méthane (CH₄) est par exemple un site très peu encombré, car l'atome d'hydrogène est tout petit (un proton, un électron) !

- Charge formelle : Une charge formelle est un multiple de la charge d'un électron (notée **e**). C'est ce type de charges que l'on note comme par exemple pour l'atome Li³⁺ (trois charges formelles positives) ou CO₂⁻ (une charge formelle négative).

Elles sont à différencier des charges partielles, car elles correspondent au déficit, ou l'ajout, d'un **électron** par rapport à la forme neutre de l'atome.

- Charge partielle : Ce sont des charges dues au déplacement d'électrons. Elles permettent de quantifier la densité du nuage électronique autour d'un site. Ainsi, un site possédant une ou plusieurs charges partielles **δ-** sera un site vers lequel les électrons ont eu tendance à se déplacer, sans se détacher pour autant de l'atome dont ils proviennent.

- Cation : Atome possédant une charge formelle positive.

- Anion : Atome possédant une charge formelle négative.

- Stabilité : Une molécule est dite stable lorsqu'elle a tendance à ne pas réagir, ou changer de forme spontanément, pour changer rapport à sa forme initiale.

A) Électronégativité :

C'est la capacité d'un noyau à attirer vers lui les électrons. Lorsque deux atomes sont liés, la différence d'électronégativité déterminera une **polarité de liaison**. On peut ainsi annoter des **charges partielles** sur les atomes de part et d'autre de la liaison.

Les atomes sont d'autant plus électronégatifs que leur noyau est riche en charges positives (protons) et que la distance entre les électrons de valence et le noyau est faible !

L'électronégativité augmente en se dirigeant vers le HAUT et la DROITE du tableau périodique des éléments chimiques. Les gaz rares ne sont pas électronégatifs.

Important : bien que l'atome de carbone et d'hydrogène soient assez éloignés dans le tableau périodique, leur électronégativité est très proche. La liaison C—H est donc très peu polarisée.

Cela s'explique par le fait que l'hydrogène soit une ligne plus haut que son collègue carbone.

B) Rayon atomique :

C'est la distance comprise entre le noyau et l'extrémité du cortège électronique. Lorsque le rayon atomique de l'atome est élevé, on dit qu'il est "gros" ou "volumineux". Cela peut **modifier certaines propriétés**, notamment la basicité d'une molécule, ou l'électronégativité lorsqu'on s'intéresse uniquement à un hétéroatome.

Le Rayon atomique augmente en se dirigeant vers le BAS et la GAUCHE du tableau périodique des éléments chimiques, comme l'inverse de l'électronégativité !

C) Nucléophilie :

Un site (= groupe d'atomes) ou un atome "nucléophile" est noté δ^- et associé à la couleur rouge. Ils sont **riches en électrons**.

Ces sites sont par exemple :

- Chargés négativement.
- Comprenant un doublet d'électrons non liants.
- Comprenant une liaison double ou triple [= liaison(s) π].

Typiquement, les hétéroatomes liés à des carbones comme l'azote (N), l'oxygène (O) ou le Soufre (S) sont des sites nucléophiles.

Un site nucléophile a tendance à réagir de manière à donner ses électrons !

Les **atomes volumineux** ont également tendance à être plus nucléophiles, car leurs électrons sont plus disponibles. Ainsi, la nucléophilie augmente vers le bas et la gauche du tableau périodique des éléments.

Attention : la nucléophilie varie beaucoup avec l'**encombrement stérique**. **Plus le site est encombré, moins il sera nucléophile.**

En effet, comme il existe une répulsion des électrons entre eux (chargés négativement), il sera bien plus difficile pour le site nucléophile de faire parvenir ses électrons à un groupement réactif, si le nuage électronique environnant est très dense. C'est un peu comme si vous vouliez faire passer un camion de livraison dans une rue étroite où sont garés beaucoup de véhicules. Sans ces derniers, ça passe mieux ! :)

D) Électrophilie :

"Qui aime les électrons". On peut dire que c'est l'inverse de la nucléophilie.

Un site ou un atome "électrophile" est noté δ^+ et associé à la couleur bleue. Ils sont **pauvres en électrons**.

Ces sites sont par exemple :

- Chargés positivement.
- Dotés d'une orbitale atomique vacante.

En règle générale, les atomes de carbone liés à des hétéro-atomes sont des sites électrophiles.

E) Configuration des liaisons insaturées C=C :

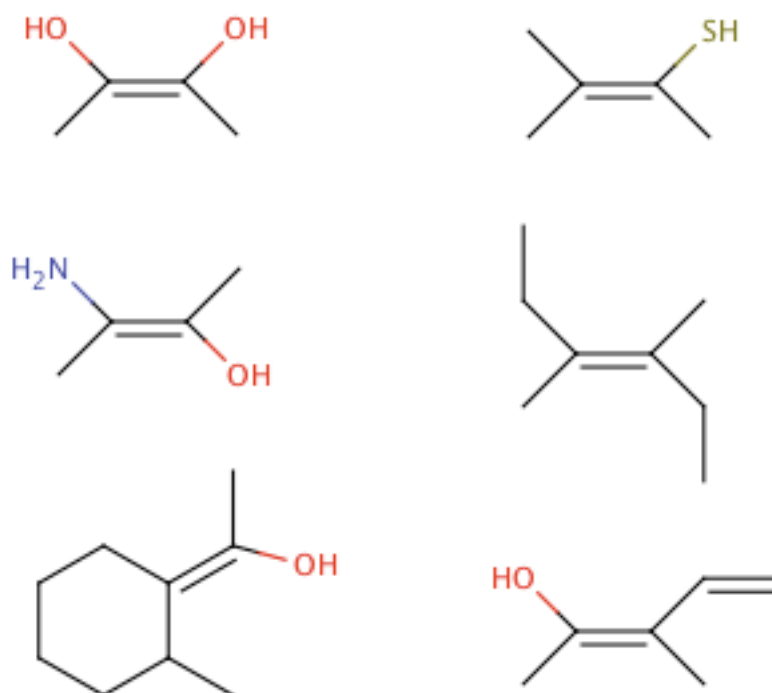
Elles dépendent, comme pour la configuration absolue, des règles de Cahn, Ingan, Prelog (C.I.P.).

Comment procéder ?

En premier lieu, On détermine les groupements prioritaires de chaque côté de l'insaturation (= double-liaison).

Ensuite :

- Si les deux groupements prioritaires sont du même côté, ce sont des **Z**'amis.
=> Configuration de type "Z".
- Si les deux groupements prioritaires sont de côté opposé, ils sont **Ennemis**.
=> Configuration de type "E".



La première molécule est donc un (**Z**)-butèn-2,4-diol, alors que la seconde est un (**E**)-3 amino-butèn-2-ol.

F) Effets inductifs et mésomères

a) Effet inductif

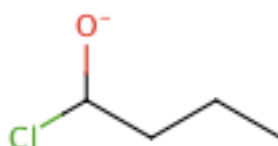
Cette notion est intimement liée à celle de polarité des liaisons, car les effets inductifs sont liés à la différence d'électronégativité entre les atomes.

Concrètement, qu'est-ce que l'effet inductif ?

Un atome ou groupe d'atome est capable d'attirer vers lui les électrons, ou, à l'inverse, de faire déborder les siens sur les sites proches. On parle d'effet inductif donneur I+ ou attracteur I-.

Cet effet a une incidence au niveau de la stabilité des molécules. Il ne met pas en jeu de charges formelles, puisque l'effet inductif n'est pas assez fort pour arracher un électron à un atome proche.

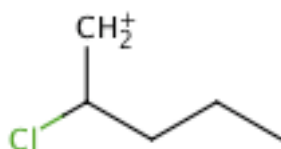
Exemple :



Le chlore est un atome très électronégatif (il est tout à droite sur le tableau périodique). Il aura tendance à attirer le nuage électronique, volumineux (car 2 doublets non-liants et une charge négative), de l'ion alcoolate (O^-).

Ainsi, lorsqu'un effet inductif attracteur est proche d'un site nucléophile (= riche en électrons), on aura globalement une stabilisation de la molécule.

Autre exemple :



L'effet inductif du chlore, qui a tendance à attirer les électrons, déstabilisera le carbone chargé positivement, car il va attirer vers lui des électrons déjà en déficit dans la molécule.

Caractéristiques de l'effet inductif :

- Il est toujours moins fort en intensité que l'effet mésomère, sauf lorsque c'est un halogène (l'avant dernière colonne du tableau périodique = Cl, F, Br, I). Dans ce cas précis les effets se valent en intensité.
- Il est capable de se propager, sur une courte distance, au travers des liaisons simples (une à deux liaisons).
- Il peut stabiliser ou déstabiliser une molécule.
- Les hétéroatomes neutres ou les cations ont un effet inductif attracteur par rapport au carbone.
- Les anions ont un effet inductif donneur fort.

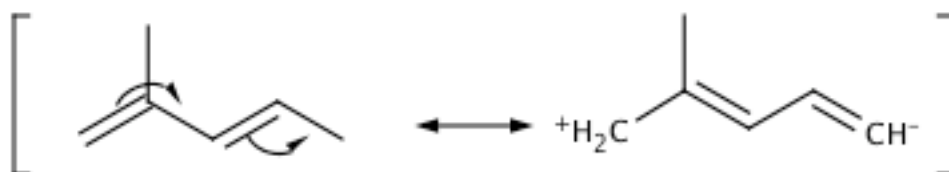
b) Effet mésomère

L'effet mésomère est un effet très important dans la réactivité des molécules organiques.

Il se base sur la capacité des électrons à migrer de liaison en liaison ou d'atome en liaison, modifiant de ce fait la balance électronique de la molécule, et par conséquent sa stabilité.

La délocalisation électronique est tout à fait réversible. Dans la pratique, les molécules soumises à l'effet mésomère alternent constamment entre les différentes formes possibles qu'elle peut adopter.

Pour les représenter, on peut utiliser plusieurs notations, mais le professeur utilise généralement la notation entre crochets. Les flèches simples représentent le déplacement d'électrons.



Comment savoir s'il y a une mésomérie au sein d'une molécule ?

- Nomenclature utile

Liaison σ (sigma) : liaison simple.

Liaison π (pi) : liaison particulière participant aux liaisons doubles et triples.

=> Une liaison double est constituée d'une liaison σ et d'une liaison π .

=> Une liaison triple est constituée d'une liaison σ et de deux liaisons π .

La lettre "n" est utilisée pour représenter les doublets non-liants d'électrons.

La lettre "v" est utilisée pour représenter une case vacante (ou orbitale atomique vacante).

Pour déterminer s'il y a mésomérie, faut donc repérer des **sites de délocalisation possible** sur nos molécules. Ils sont de quatre types et l'ordre entre les éléments n'a pas d'importance.

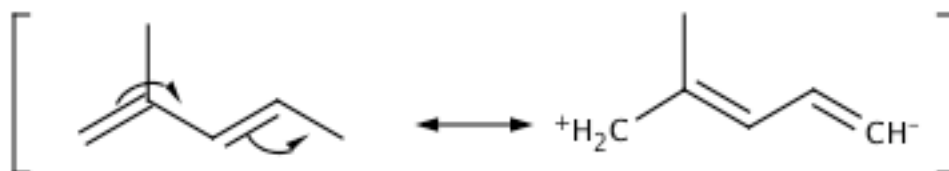
Ces sites concernent :

- Les cases vacantes (**v**)
- Les double-liaisons (électrons π)
- Les doublets non-liants (**n**)
- Les triple-liaisons. (électrons π)

En effet, les électrons des liaisons simples sont incapables de se délocaliser, car cela briserait la molécule !

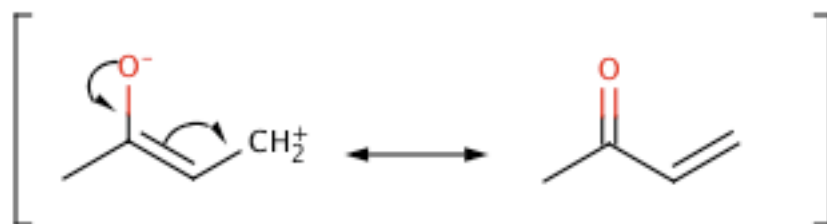
• **$\pi - \sigma - \pi$**

Liaison double ou triple - Liaison simple - Liaison double ou triple.



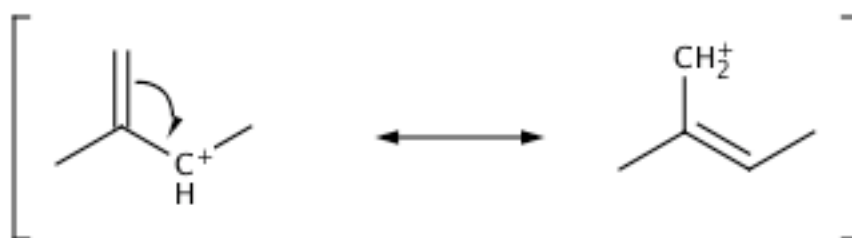
• **$n - \sigma - \pi$**

Doublet non liant (DNL) - Liaison simple - Liaison double ou triple.



• **$v - \sigma - \pi$**

Case vacante - Liaison simple - Liaison double ou triple.



• **$v - \sigma - n$**

Case vacante - Liaison simple - DNL.

Je n'ai jamais encore vu le prof utiliser un tel exemple, mais, au cas où, vous saurez que ça existe!

Comme pour l'effet inductif, l'effet mésomère peut être donneur, **M+** ou attracteur, **M-**.

• *Quand est-il donneur ?*

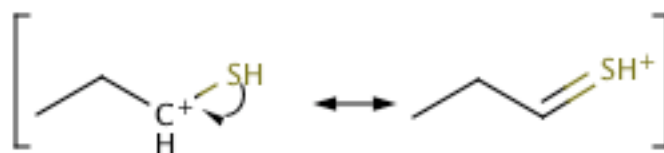
L'effet mésomère est donneur par rapport à un site lorsque la délocalisation permet d'enrichir ce site en électrons.

Typiquement, les sites permettant un effet donneur sont :

| | | | |
|--------------------|------------------|--|--------------------|
| L'oxygène O | L'azote N | Les Halogènes : Fluor Chlore Brome Iode | Le soufre S |
|--------------------|------------------|--|--------------------|

Ils sont en effet donneurs de par la présence de DNL.

Illustration de l'effet mésomère donneur du soufre :

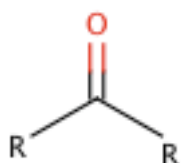


Le carbone chargé positivement (*appelé **carbocation**, et qui possède une case vacante*) déstabilise fortement la molécule. L'effet mésomère donneur du Soufre permet de très bien stabiliser ce site très attracteur.

• *Quand est-il attracteur ?*

Typiquement, les sites attracteurs sont :

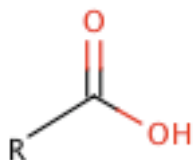
La fonction cétone :



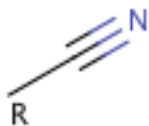
La fonction aldéhyde :



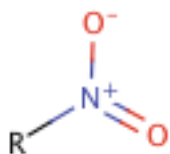
La fonction acide carboxylique :



La fonction nitrile :

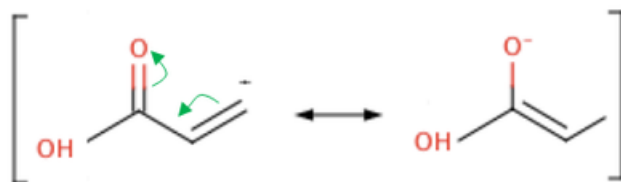


La fonction nitro :



En effet, les électrons ont, sur ces sites, la capacité de passer depuis les liaisons π vers les hétéroatomes. On a donc un appauvrissement en électrons des sites situés en aval.

Illustration :



Sur cette molécule, nous avons un atome de carbone chargé négativement (*carbanion*). C'est un site extrêmement instable, très réactif tout comme son homologue positif. L'effet mésomère attracteur de la fonction acide carboxylique permet de modifier la molécule en faisant disparaître le carbanion, ce qui stabilise, ici aussi, très fortement la molécule.

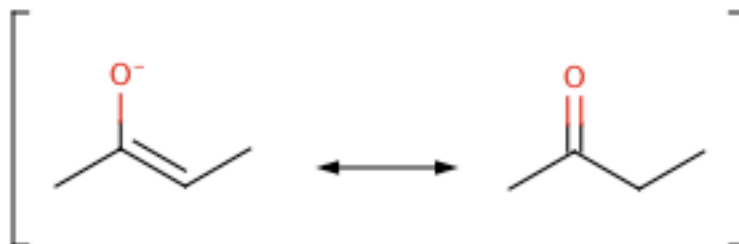
/!\ Attention ! Un **même atome peut être à la fois mésomère donneur et inductif attracteur** (ou vice-versa).

c) Résoudre les exercices sur les formes de résonance

Outre le fait que la mésomérie soit une notion essentielle pour comprendre la réactivité, le Pr. Thomas est friand d'exercices demandant si une forme de résonance donnée est correctement écrite.

À quoi ça ressemble ?

Dire si cette forme de résonance est correcte.



Comment les résoudre ?

- Comparer le nombre de charges entre les molécules proposées car elles doivent être également réparties selon le principe de conservation des charges.

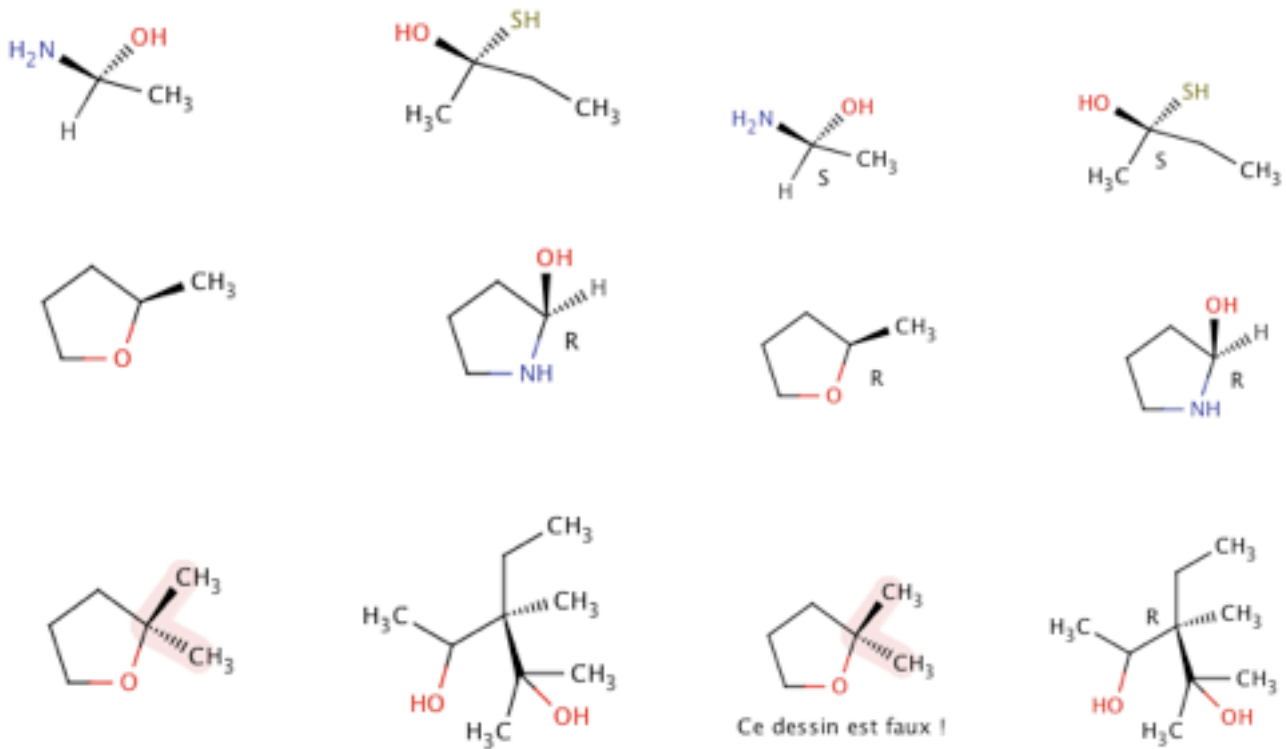
=> Il faut faire la somme de toutes les charges en présence pour pouvoir comparer deux molécules. Ainsi une molécule neutre peut être aussi bien une molécule ne possédant aucune charge, ou possédant autant de charges formelles positives que de négatives.

- Comparer le nombre d'atomes, selon le principe de conservation de la matière.
- Vérifier si la délocalisation respecte bien ses propres règles ($\pi - \sigma - \pi$, $n - \sigma - \pi$, ...).
- Vérifier si les molécules sont correctement écrites (respect des règles de l'octet / duet)

Pour la molécule ci-dessus, le principe de conservation de la matière est respecté, alors que celui de conservation des charges ne l'est pas. La réponse est donc : **faux** !

Le tutorat est gratuit. Toute reproduction ou vente sont interdites. Page 7/8

Exercice sur la configuration absolue



Cette fiche est désormais terminée. On n'aborde pas encore le plus intéressant, c'est à dire les réactions organiques, mais les bases qu'elle fournit sont **INDISPENSABLES** à la compréhension globale de la matière ainsi qu'à la résolution des QCM simples. "Gros" poutous!

WatiGG.

