

Chimie organique

Chapitre 1

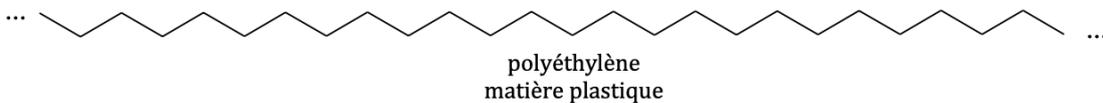
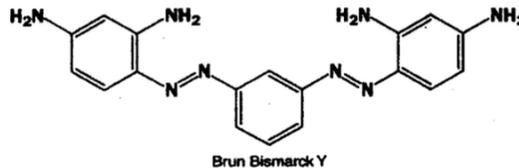
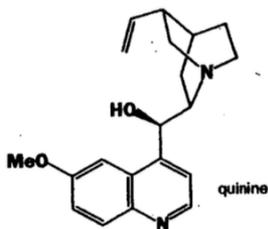
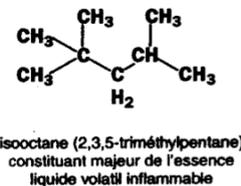
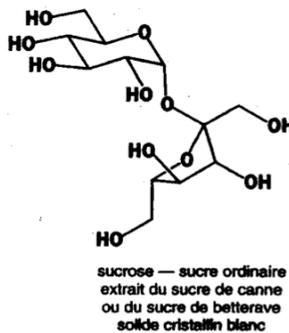
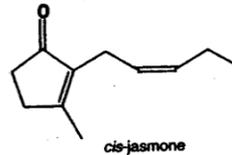
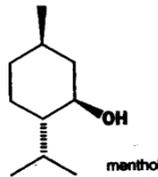
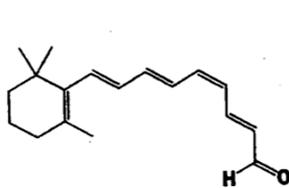
Structure des molécules organiques

I - Les molécules organiques et l'isomérie

I.1 La chimie organique est la chimie des composés du carbone

Quelques exemples de molécules « organiques » :

Document 1 : Quelques molécules de la chimie organique



Identifier les domaines d'application des molécules ci-dessus...

Définition : la chimie organique est la **chimie du carbone**.

Cet élément est en effet au cœur de la structure de toutes les molécules liées aux êtres organisés = aux êtres **vivants**.

Pourquoi la vie sur Terre s'est-elle développée à partir de molécules structurées autour de l'élément carbone ?

- l'abondance de cet élément dans l'atmosphère primitive des planètes telluriques...

D'où vient le carbone ? Des premières générations d'étoiles massives...

- la caractéristique tétravalente (élaboration de structures tridimensionnelles complexes) ;

- une réactivité « adaptée »...

Le carbone est donc l'élément constitutif de toute molécule organique... mais ce n'est pas le seul.

Citer d'autres éléments rencontrés dans les molécules organiques.

Définir le terme d'« hétéroatome » :

I.2 La représentation topologique

Exercices :

- Écrire l'isooctane (voir document 1) : en formule de Lewis « développée » (=complète), puis semi-développée, puis topologique. Commenter...

- Faire le schéma inverse pour le 11-cis-rétinal et la sérotonine. Déterminer la formule brute de ces molécules.

Les règles de la représentation topologique sont rassemblées dans le document 2 (ci-dessous). On veillera à les respecter ... tout en notant que la notation topologique n'est pas obligatoire !

Il est parfaitement permis de mélanger la représentation topologique (pour une partie de molécule que l'on veut écrire plus rapidement) avec la représentation semi-développée ou développée, pour les atomes que l'on désire faire apparaître.

Document 2 : représentation topologique

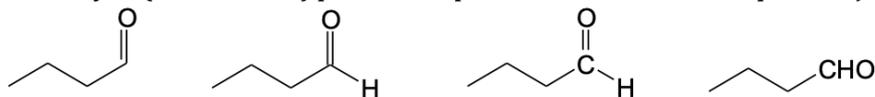
Elle est basée sur les usages suivants :

1. Les atomes de carbone ne sont pas représentés : on dessine seulement les liaisons C – C (le « squelette ») ; un enchaînement d'atomes de carbone est figuré par une ligne brisée ;
2. Les atomes d'hydrogène **liés à des atomes de carbone** ne sont pas représentés, pas plus que les liaisons C – H ;
3. Les **hétéroatomes X** sont par contre représentés normalement.

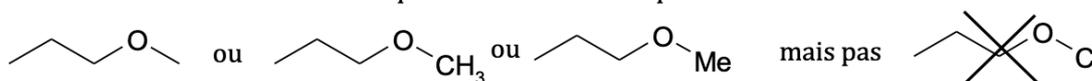
Remarques :

- ✓ Les règles 1 et 2 ne sont en rien obligatoires. On peut décider de représenter un atome de carbone spécifique ou bien un atome d'hydrogène sur lequel on veut insister.

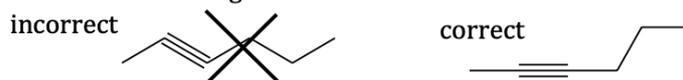
Par exemple, un aldéhyde (le butanal ici) peut être représenté de l'une des ces quatre façons :



- ✓ Les atomes d'hydrogène doivent toujours être écrits lorsqu'ils sont liés à un hétéroatome ou bien à un atome de carbone que l'on a choisi d'indiquer :



- ✓ Les liaisons triples conduisant à une géométrie linéaire (type VSEPR AX₂), on n'utilise pas une ligne brisée dans ce cas mais on aligne les atomes :



I.3 Les hydrocarbures

Définition : Les hydrocarbures sont des composés ne comportant que des atomes de carbone et d'hydrogène (autrement dit, ils n'ont pas d'hétéroatome).

On peut classer les hydrocarbures en différentes familles, qu'il faut bien connaître : les **alcane**s, les **alcène**s, les **alcyne**s et les **aromatiques**.

a) Les alcanes

* Définition :

* Géométrie :

* La « libre rotation » autour des liaisons simples C-C.

Exemple sur le cas de l'éthane ; représentation de Cram et représentation de Newman

* La formule brute d'un alcane acyclique

Un alcane acyclique est une molécule organique que l'on qualifie de saturée.

Que signifie ce terme ?

* Les premiers alcanes : nomenclature (voir au début du document 4)

* Où trouve-t-on des alcanes dans la nature ?

* Les liaisons covalentes dans les alcanes sont-elles polarisées ? Les alcanes sont-ils polaires ? (propane $\mu = 0,08$ D)

Commenter les énergies de liaison dans les alcanes (document 18) :

Énergie moyenne des liaisons **simples** ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) :

	H	C	N	O	F	Cl	Br	I
H	436							
C	412	348						
N	388	305	163					
O	463	360	157	146				
F	565	484	270	185	155			
Cl	431	338	200	203	254	242		
Br	366	276					193	
I	299	238				210	178	151

Conclusion :

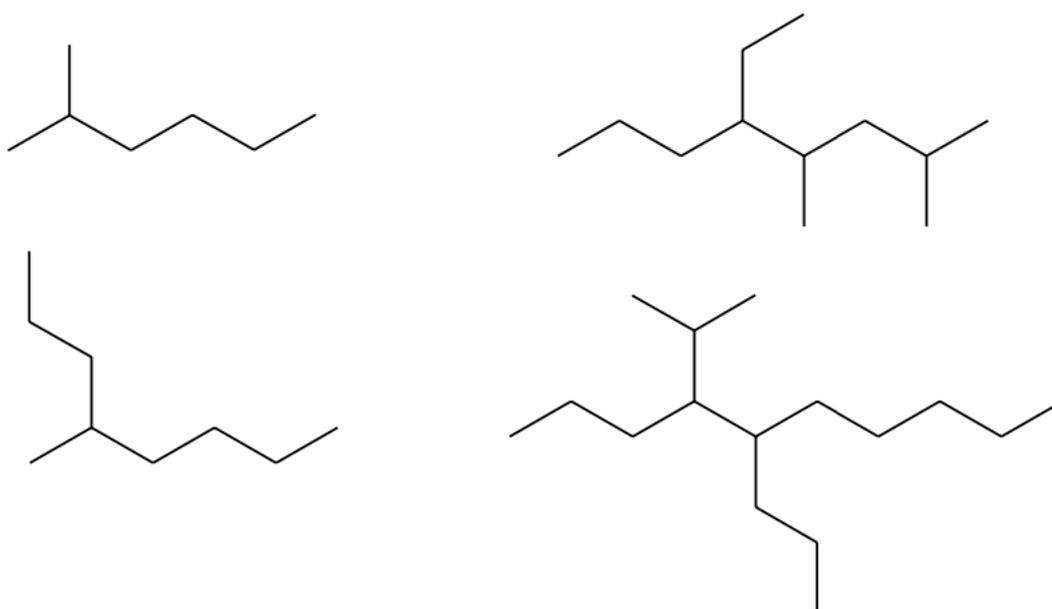
Quelle est la réaction industrielle majeure à laquelle sont soumis les alcanes dans le monde ?

* Les alcanes cycliques, l'exemple du cyclohexane.

Quelle est la formule brute générale d'un alcane monocyclique ? d'un alcane bicyclique ?.. Combien d'insaturations comportent-ils ?

Retenir : « un cycle = une insaturation »

* Nomenclature des alcanes ramifiés : exercice 1



b) Les alcènes

* Définition d'un alcène

* Formule brute d'un alcène acyclique :

Retenir : « une liaison double = une insaturation »

* Qu'est-ce qu'une liaison double ?

Comme on l'a évoqué dans le chapitre sur les molécules, les deux doublets d'une liaison double ne sont pas équivalents.

En effet, s'il s'agissait de deux doublets identiques à deux liaisons simples, alors les alcènes auraient la même réactivité que les alcanes, c'est-à-dire pas grand-chose...

Or les alcènes subissent des **réactions d'addition** (cf. chapitre 3 et spé PC) qui ont tendance à les transformer en alcanes (substitués) c'est-à-dire que **l'un des doublets réagit mais l'autre est conservé**.

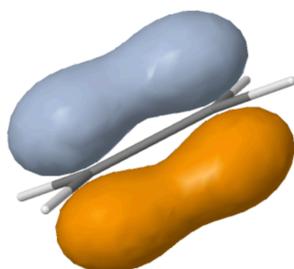
Les deux doublets de la liaison C=C sont donc de nature différente :

- l'un des doublets est appelé **doublet « sigma »** : il correspond à une liaison simple « traditionnelle », avec densité électronique forte sur l'axe internucléaire :

- l'autre doublet, le plus réactif, le plus polarisable, est appelé **doublet « pi »**. On peut représenter la densité électronique avec des logiciels de calcul des orbitales moléculaires comme « orbimol » (cf. spé PC pour son utilisation)

Voici deux vues du « doublet pi » des alcènes :

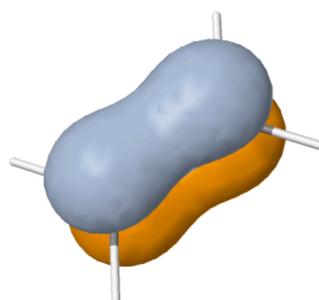
CH₂=CH₂
MO 6 (12) - HOMO
E=-10.551765 eV
type O.



cutoff = 0.13

OrbiMol v4.1

CH₂=CH₂
MO 6 (12) - HOMO
E=-10.551765 eV
type O.



JSmol cutoff = 0.13

OrbiMol v4.1

JSmol

* Conséquence sur la **géométrie de la molécule** :

Que prévoit la théorie VSPER ?

Très important :

Le doublet pi impose une géométrie plane pour l'ensemble des six atomes concernés.

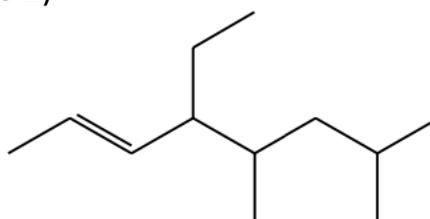
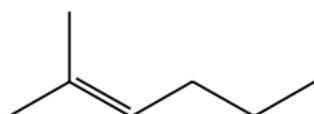
C'est pourquoi on représente en général les alcènes dans le plan de la feuille... mais parfois une vue perspective peut être appropriée, pour montrer les deux « faces » du groupe fonctionnel :

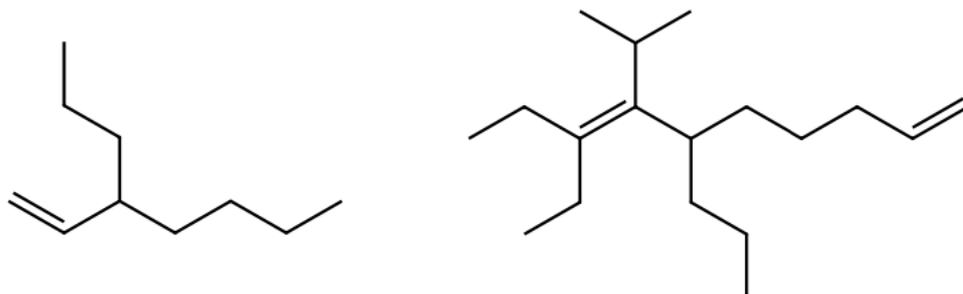
De plus, aux températures usuelles, **il n'y a pas de rotation possible autour d'une liaison double.**

Conséquence : existence de diastéréo-isomères *Z* ou *E* dans le cas où les alcènes sont dissymétriques (*voir plus loin dans ce chapitre*)

Exemple : but-2-ène

* Nomenclature des alcènes (exercice 1)





c) Les alcynes

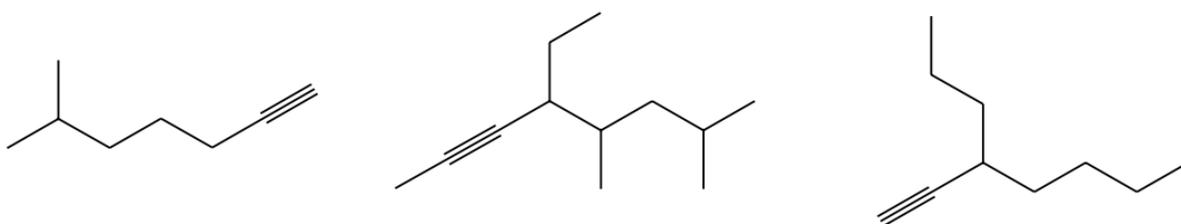
* Définition :

* Constitution d'une liaison triple et géométrie :

* Formule brute :

On retiendra : « une liaison triple = 2 insaturations »

* Nomenclature des alcynes (exercice 1)



d) Les aromatiques

Les **hydrocarbures aromatiques** sont une famille d'hydrocarbures dont le principal représentant est le benzène :

Formule de Lewis, sachant que la molécule est un hexagone régulier :

Notation de Robinson et Shortland (*peu utilisée*) :

Lorsque le benzène est considéré comme un substituant, on l'appelle le groupe phényle (aussi noté C_6H_5 ou « Ph »).

Exemple : le 2-phénylpentane

La conjugaison des doublets sur toutes les liaisons du cycle confère au benzène (ou au groupe phényle) une **stabilité tout à fait particulière**.

Ainsi, le benzène est beaucoup moins réactif qu'un alcène ordinaire. Il ne subit pas de réactions d'addition dans les mêmes conditions que les alcènes.

Cette année (et l'an prochain !), les cycles aromatiques ne seront généralement pas modifiés.

(pour les faire réagir, il faut des réactifs et des catalyseurs spécifiques, qui sont hors programme)

Il en va de même pour les autres hydrocarbures aromatiques qui, comme le benzène, sont des **composés cycliques possédant un nombre impair de doublets délocalisés sur toutes les liaisons du (des) cycle(s)**.

Exemples (hydrocarbures et hétérocycles aromatiques) :

Naphtalène : Toluène : Pyridine : Pyrrole : Furanne :

Vocabulaire : les molécules ne possédant pas de groupe aromatique sont dites **aliphatiques**.

Attention : ne pas confondre benzène et cyclohexane !

I.4 Principaux groupes fonctionnels

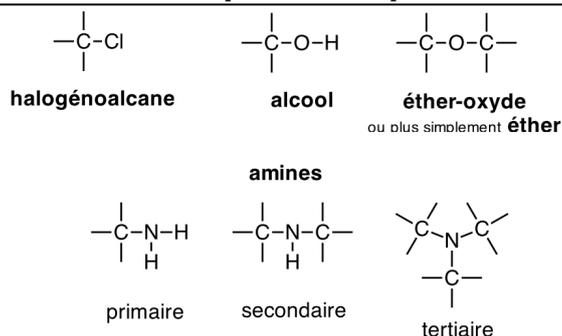
Les groupes fonctionnels (ou « groupes caractéristiques ») désignent des associations du carbone avec des hétéroatomes, possédant une réactivité particulière.

Vous devez connaître dès à présent les groupes figurant dans le document 3, et savoir nommer des molécules simples comportant ces groupes.

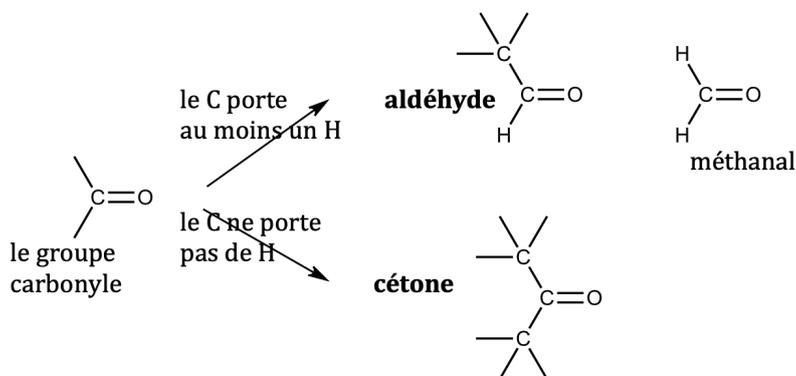
Nous verrons d'autres groupes fonctionnels dans les chapitres ultérieurs (organomagnésiens, acétals...).

Document 3 :

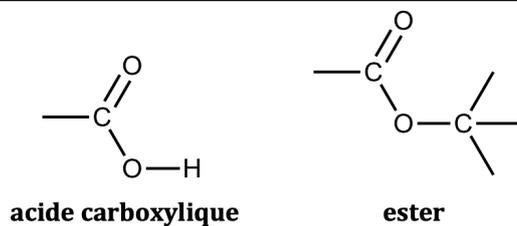
Groupes caractéristiques où le carbone est lié par liaison simple à un hétéroatome :



Groupes caractéristiques où le carbone est lié à un oxygène par une liaison double : les composés **carbonylés**



Acides carboxyliques et esters :



Pour s'entraîner à la nomenclature... exercice 2

I.5 L'isométrie : isométrie de structure et stéréo-isométrie

À lire sur les documents 6 et 7.

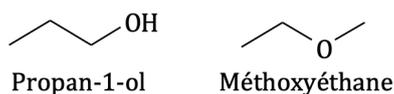
Document 6 : définitions

On dit que deux molécules sont en relation d'**isométrie**, ou bien qu'elles sont **isomères**, lorsque ces deux molécules sont **différentes** alors qu'elles ont la **même formule brute**.

On distingue deux grands types de relations d'isométrie :

- l'**isométrie de structure ou de constitution** : deux molécules isomères de structure diffèrent par l'ordre d'enchaînement des atomes individuels, donc par leur formule développée ou semi-développée.
- la **stéréo-isométrie** : deux molécules stéréo-isomères présentent les mêmes connexions entre atomes, donc la même formule développée, mais diffèrent par la **disposition spatiale** des atomes.

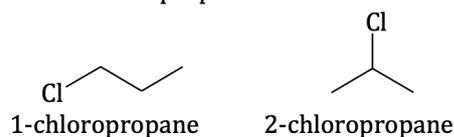
- On rappelle que deux **isomères de structure** peuvent être :
 - des isomères de **fonction** : lorsque la fonction chimique (groupe caractéristique) est différente.
Exemple : à C_3H_8O peut correspondre un alcool (par exemple le propan-1-ol) ou un éther-oxyde (le méthoxyéthane) :



- des isomères de **chaîne** si l'enchaînement des atomes de carbone est différent, c'est-à-dire si le squelette carboné est différent et la fonction chimique est la même.
Exemple : à la formule brute C_4H_{10} correspondent deux isomères de chaîne :



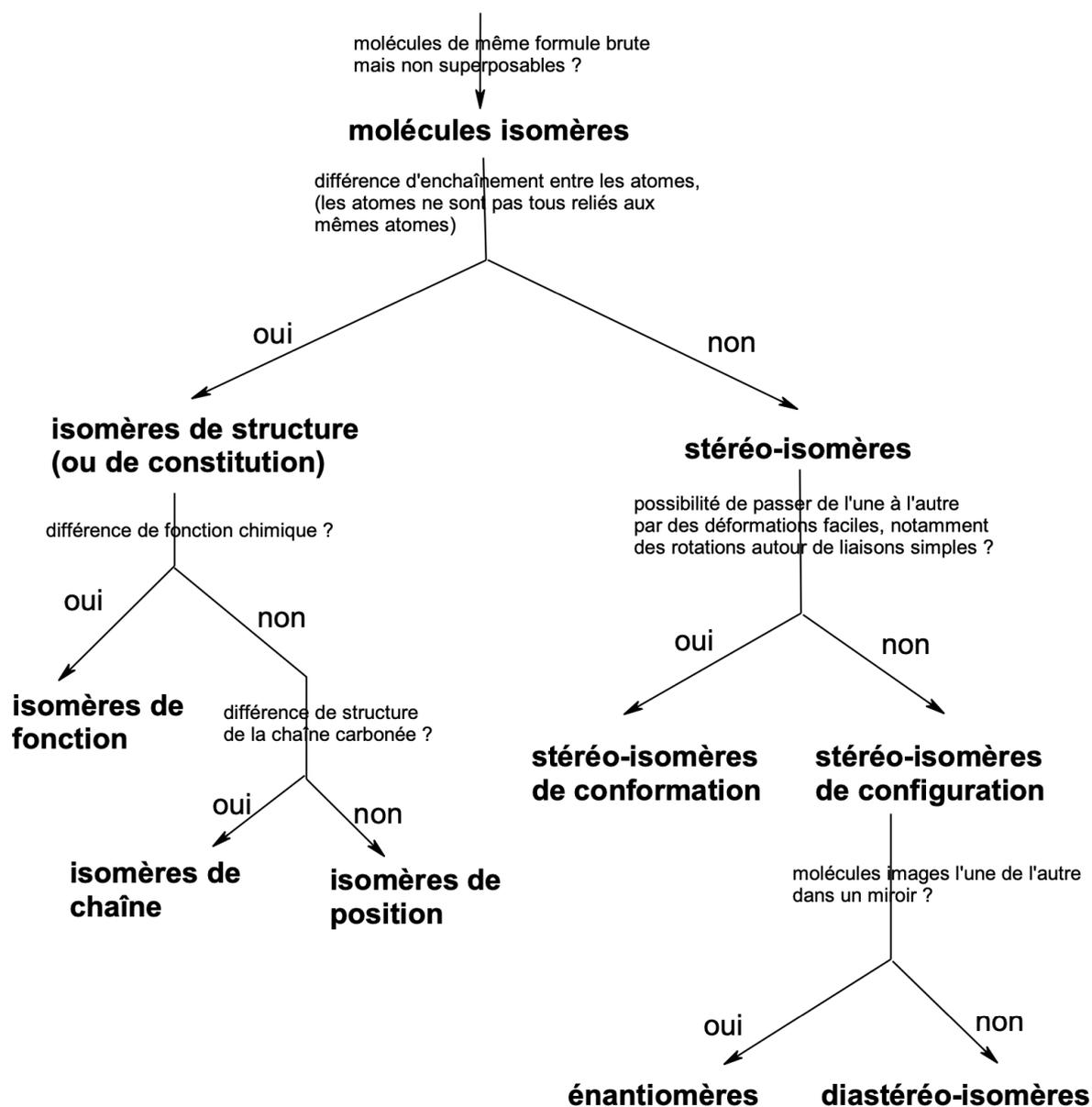
- des isomères de **position** : lorsqu'un substituant non carboné ou un groupe fonctionnel n'est pas situé sur le même carbone, le squelette carboné et la fonction principale étant les mêmes.
Ainsi, le 1-chloropropane et le 2-chloropropane sont des isomères de position :



Pour déterminer la relation d'isométrie entre deux molécules, on peut s'aider d'un arbre de détermination, comme présenté au document 7.

À terme, vous devrez parcourir cet arbre « dans votre tête » !

Document 7 : Déterminer la relation d'isomérie entre deux molécules



La suite de ce chapitre est consacrée à l'étude détaillée de la **stéréo-isomérie**.

La connaissance de la structure tridimensionnelle des molécules est en effet fondamentale pour comprendre leurs propriétés et peut être décisive quant à leur activité biologique.

Définition de la stéréo-isomérie

Deux molécules sont stéréo-isomères si elles présentent les mêmes connexions entre atomes, donc la même formule développée, mais diffèrent par l'arrangement **spatial** des atomes (les molécules ne sont pas superposables dans l'espace).

Il existe deux catégories fondamentalement différentes de stéréo-isomérie :

Stéréo-isomères de conformation = la même molécule qui a changé de forme
Une molécule change sans cesse de conformation à cause de l'agitation thermique, des chocs incessants qu'elle subit : **paragraphe II**

Stéréo-isomères de configuration = des molécules fondamentalement différentes, que l'on peut a priori séparer. On ne peut pas passer de l'une à l'autre sans casser des liaisons, c'est-à-dire sans faire une réaction chimique : **paragraphe III**

II - La stéréo-isomérie de conformation

II.1 Définitions ; énergie d'une conformation

Définition dans le document 8

On appelle **stéréo-isomères de conformation** des états d'une même molécule qui diffèrent seulement par leur **conformation**, c'est-à-dire que les différences peuvent consister :

- en un raccourcissement ou à un allongement de certaines liaisons (sans s'écarter de quelques % autour de leur distance d'équilibre ℓ_0) ;
- en la compression ou dilatation de certains angles de flexion (sans s'écarter de plus de quelques % de leur valeur d'équilibre, soit 109° pour un atome tétraédrique) ;
- **en une ou plusieurs rotations autour de liaisons simples** (sauf situation particulière de blocage).

N.B. Ces déformations sont celles que peuvent subir les molécules à température ambiante, en raison de leurs vibrations et des chocs incessants qu'elles subissent.

Bien comprendre que deux stéréo-isomères de conformation sont en fait des molécules fondamentalement identiques, qui se trouvent dans deux états différents à l'instant précis où on les considère.

Pour déterminer si une conformation est plus ou moins stable qu'une autre, on peut comparer leurs énergies potentielles.

Mais l'énergie potentielle d'une conformation est difficile à évaluer, car elle dépend de très nombreux paramètres. Il existe des logiciels dédiés, qui permettent de l'estimer :

a) On entre la conformation souhaitée, en indiquant les différents paramètres conformationnels : les longueurs de liaison ℓ_i , les angles de flexion θ_j et les angles dièdres α_k (*rappel : ce sont les angles de rotation autour des liaisons, vus en projection de Newman*).

b) Le logiciel peut alors calculer l'énergie potentielle, en ajoutant la contribution de différents termes :

- les énergies d'élongation $\sum_i E_p(\ell_i)$, à partir des « courbes de Morse » des différentes liaisons covalentes.

Rappeler l'allure de la courbe de Morse d'une liaison covalente :

- les énergies de flexion $\sum_j E_p(\theta_j)$, à partir d'une modélisation de type « ressort » ;

- les énergies de rotation autour des liaisons simples $\sum_k E_p(\alpha_k)$, terme que l'on va étudier dans la suite de ce paragraphe (voir cas de l'éthane) ;

- et enfin, des termes énergétiques prenant en compte la position relative de tous les groupes de la molécule les uns par rapport aux autres.

*Rappeler l'allure de la courbe de Morse de l'interaction entre, par exemple, deux groupes méthyle d'une molécule se trouvant à la distance d . À longue distance, il y a attraction de van der Waals (en général très faible), et à trop courte distance, il y a une répulsion potentiellement très forte si les groupes sont trop proches, c'est la **répulsion stérique** :*

À bien retenir :

Les termes de répulsion stérique peuvent être prépondérants dans l'énergie d'une conformation si on tente de trop rapprocher des groupes.

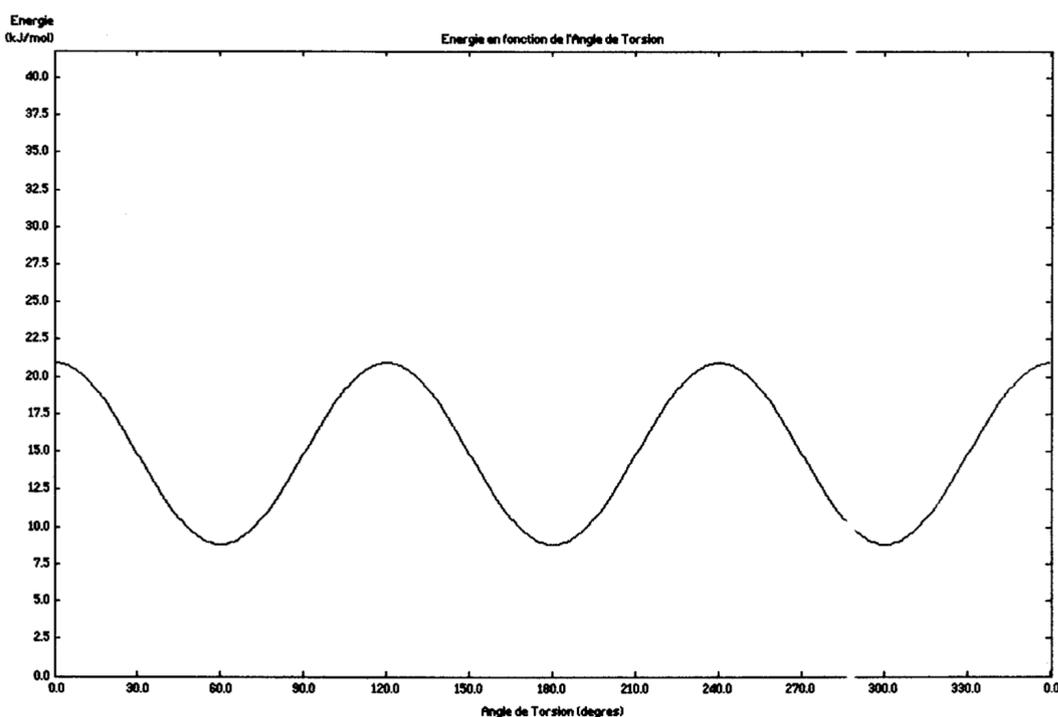
*En revanche, certaines conformations peuvent être favorisées par des forces **attractives intramoléculaires** comme, par exemple, des liaisons hydrogène.*

II.2 Étude conformationnelle de l'éthane

Sur le graphe d'énergie du document 9, repérer et dessiner en projection de Newman les conformations particulières de l'éthane :

- la conformation **éclipsée** ;
- la conformation **décalée**.

Étude conformationnelle de l'éthane



compléter ce document en dessinant pour chaque extremum la conformation correspondante de l'éthane en perspective de Newman

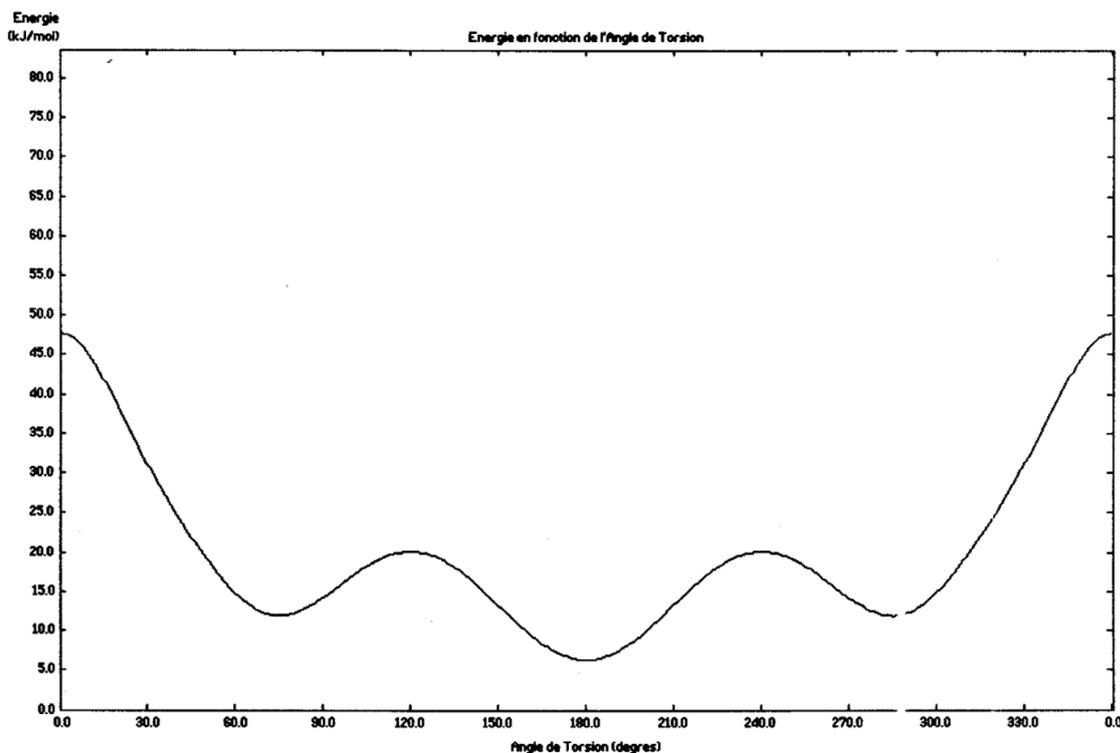
Conclusions :

- ◆ Les conformations stables (conformères) de l'éthane sont les conformations décalées.
- ◆ Les conformations éclipsées sont situées aux états de transition (maxima d' E_p) entre conformations décalées.
- ◆ L'instabilité de la conformation éclipsée n'est pas due à de la répulsion stérique ; elle ne peut pas être expliquée simplement (il faudrait recourir à la *théorie des orbitales moléculaires*) ; on retiendra que c'est une propriété essentielle des liaisons simples entre atomes tétraédriques.
- ◆ Les barrières de rotation, de l'ordre de $10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, sont très facilement franchies à température ambiante lors des chocs incessants entre les molécules ; c'est pourquoi on parle couramment de *libre rotation* autour d'une liaison simple.

II.3 Étude conformationnelle du butane

Sur le graphe d'énergie du document 9, repérer et dessiner en projection de Newman les conformations particulières du butane, lorsqu'on modifie l'angle dièdre de la liaison C-C centrale :

- la conformation où les groupes méthyle sont **éclipsés** ;
- les conformations où les groupes méthyle sont **éclipsés** avec un atome H ;
- les conformations décalées **gauches** ;
- la conformation décalée **anti**.

Étude conformationnelle du butane

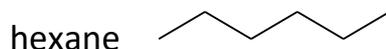
Expliquer quelles sont les origines des différences de stabilité entre ces conformations :

Conclusions :

- ◆ Les conformations stables (conformères) sont les conformations décalées : On distingue la conformation **anti** (angle dièdre 180° entre les groupes méthyle), la plus stable, et les deux conformations **gauches** (angle dièdre 60° ou 300°). Les conformères gauches sont moins stables que l'anti en raison de la proximité des groupes méthyle, qui se retrouvent en situation de **répulsion stérique**.
- ◆ Les conformations éclipsées sont situées aux états de transition : elles cumulent le désavantage intrinsèque d'une conformation éclipsée (terme de rotation de $10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ déjà rencontré pour l'éthane) avec le désavantage de la répulsion stérique ; cette dernière est maximale pour l'angle dièdre 0° (méthyles éclipsés), les groupes méthyle sont alors tellement proches que le terme stérique est supérieur à $30 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.
- ◆ Bien que gênée (barrière de près de $50 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour passer par l'éclipse des groupes méthyle... mais on n'est pas obligé de passer par là !), la rotation autour de la liaison CC reste très fréquente à température ambiante.

On peut calculer en thermodynamique qu'à un instant donné, à température ambiante, 95% des molécules sont en conformation anti, et seulement 5% en conformation gauche.

D'où la notation en zigzag utilisée dans la représentation topologique : elle rappelle que les conformations sont quasiment toutes **anti** de part et d'autre des liaisons C-C.



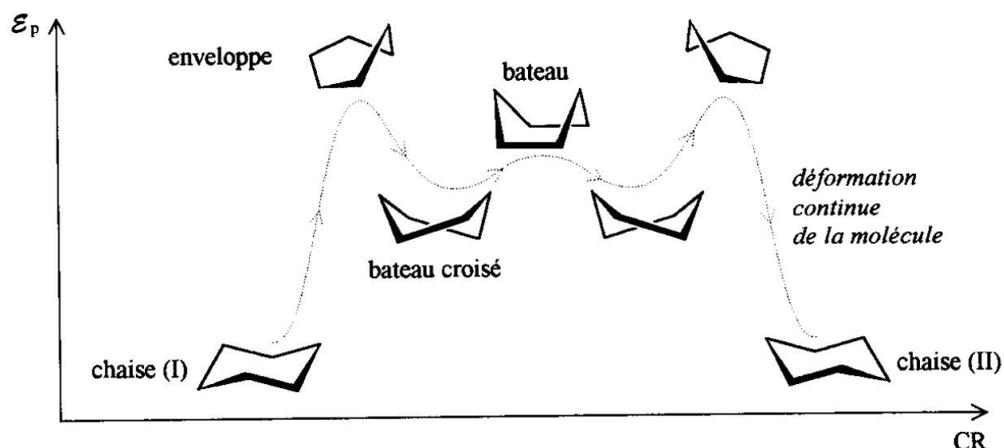
II.4 Cas des alcanes cycliques

a) Le cyclohexane

Dessiner la molécule de cyclohexane (formule brute C_6H_{12}) : cycle carboné en notation topologique, en plaçant les atomes H selon Cram.

À l'aide d'un modèle moléculaire, on voit que le cyclohexane est une molécule très flexible, dont il existe de nombreuses conformations. On donne ci-dessous le diagramme d'interconversion entre ces différentes conformations : laquelle est la plus stable ?

NOTE : la forme enveloppe correspond à un complexe activé. L'énergie molaire d'activation, par rapport à l'état énergétique de la chaise (I), vaut environ $50 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.



Remarque : il n'est pas exigé de mémoriser ces différentes conformations.
On retiendra que les atomes de carbone du cycle « oscillent » de part et d'autre du **plan moyen** de la molécule.

En représentation topologique, on regarde la molécule face à son plan moyen. On a donc l'illusion d'un hexagone régulier alors que ce n'est qu'un effet de projection. Placer l'œil sur la « chaise (I) » ci-dessus, et en déduire ce que l'on voit... Placer également quelques atomes d'hydrogène.

b) Le cyclopentane

Faire le même travail que pour le cyclohexane :

c) Autres cycles et conclusion

Pour les cycles *plus longs* que le cyclohexane (7 atomes ou plus...), la molécule devient extrêmement flexible. Les atomes s'éloignent de plus en plus du plan moyen et les conformations possibles deviennent extrêmement nombreuses. Ces cycles sont rencontrés peu fréquemment dans les molécules naturelles.

Cycles *plus courts* : essayer de construire un modèle moléculaire du cyclobutane... puis du cyclopropane. Commenter les angles C-C-C. Conclure.

N.B. Les molécules naturelles contiennent très fréquemment des cycles à 5 ou 6 atomes. Ils sont très stables dans des conformations bien déterminées, où les atomes restent proches du plan moyen.

Les cycles à 4 ou 3 atomes sont souvent des réactifs de laboratoire. Leur « tension de cycle » leur confère une réactivité particulière, sur laquelle nous reviendrons ultérieurement.

d) Polycycles...

Les polycycles sont des molécules où plusieurs cycles sont présents. Ces cycles peuvent être imbriqués, comme les molécules « pontées ». On donne ici l'exemple du **norbornane**, qui est un composé bicyclique (C_7H_{12}) :

