

# *Chimie organique*

# *Chimie organique*

## □ Définition

- domaine de la chimie consacré à l'étude du carbone et de ses composés

## □ Caractères

- carbone associé
  - le plus souvent à lui-même
  - à quelques éléments, essentiellement l'hydrogène, l'oxygène, l'azote,
  - à un moindre degré le soufre et le phosphore.
- tétravalence
- structures géométriques régulières
- solidité de ses liaisons
- base des molécules constituant les organismes vivants.

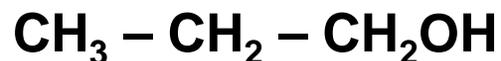
# Conventions

## □ Diverses écritures possibles

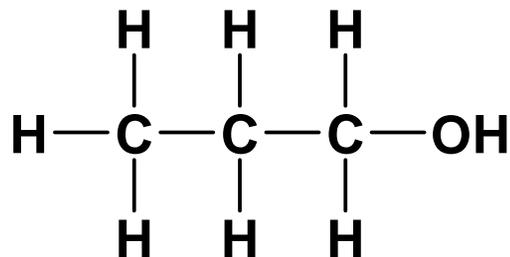
- Formule brute



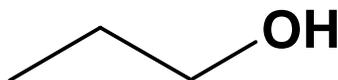
- Formule condensée ou semi-développée



- Formule développée



- Formule abrégée



# □ Représentation plane

- Comment passer de structures tridimensionnelle à une représentation plane

## Exemple

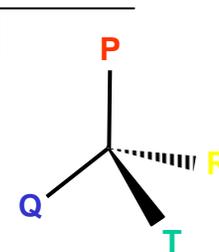
structure ne comportant qu'un seul carbone tétraédrique substitué par quatre groupements différents : P, Q, R et T.



## Représentation de Cram

Chacune des liaisons est affectée d'un symbole conventionnel signifiant sa situation par rapport à un plan déterminé : plan de la feuille

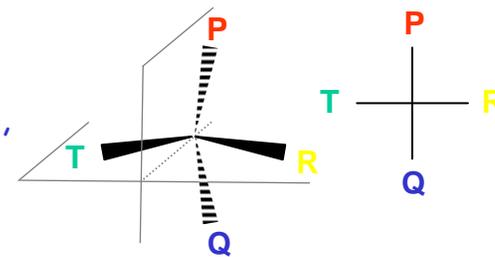
- lignes en traits pleins : liaisons dans le plan.
- triangle allongé plein : liaison orientée vers l'avant du plan.
- triangle hachuré : liaison orientée vers l'arrière du plan.



## Représentation de Fischer

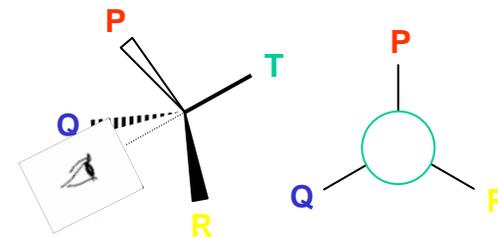
Rotation du carbone tétraédrique dans l'espace de façon à faire apparaître deux plans perpendiculaires contenant chacun 2 liaisons, avec pour convention que les liaisons du plan horizontal pointent vers l'observateur

Projection de la structure sur la feuille postérieure



## Représentation de Newman

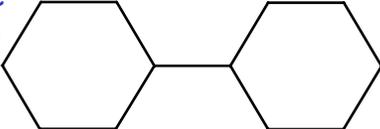
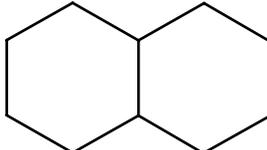
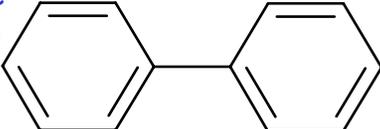
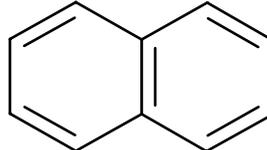
Regarder la structure tétraédrique selon l'axe d'une des liaisons, et projeter sur le plan frontal la structure observée : l'axe de la liaison choisie (— T) n'apparaît pas sur la projection. Il passe par le carbone central symbolisé par un cercle et est perpendiculaire au plan de la feuille.



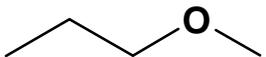
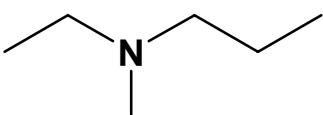
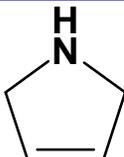
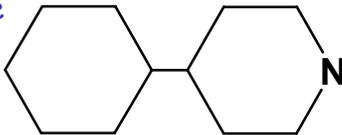
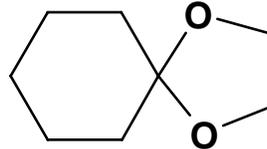
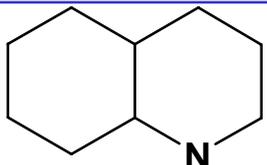
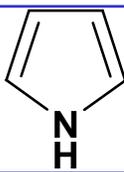
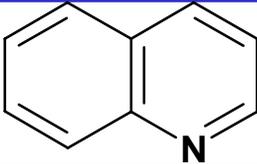
# *Organisation des molécules*

## □ Chaînes carbonées

- Classification des chaînes carbonées
  - Premier niveau de classification
    - enchaînements homogènes : uniquement des atomes de carbone et d'hydrogène
    - enchaînements hétérogènes : impliquant d'autres atomes ou hétéroatomes
  - Second niveau de classification
    - chaînes ouvertes
    - structures cycliques
- Remarques générales
  - pour chacun de ces deux groupes, les classements sont superposables.
  - structures cycliques les plus stables : 5 ou 6 atomes ; l'aromaticité augmente la stabilité.

Chaîne ouverte	linéaire			Ces chaînes peuvent être saturées ou insaturées et dans ce dernier cas, conjuguées ou non	
	ramifiée				
Chaîne fermée = cycle	Saturé ou insaturé non conjugué : série <i>alicyclique</i>				
	monocyclique				
	polycycliques	0 atome commun		1 atome commun	
		2 atomes communs			
	Insaturé conjugué : cycles à $(4n + 2)$ électrons $\pi$ = série <i>aromatique</i>				
	monocyclique				
polycyclique	0 atome commun		2 atomes communs		

## Enchaînements homogènes

Chaîne ouverte	linéaire		Ces chaînes peuvent être saturées ou insaturées et dans ce dernier cas, conjuguées ou non	
	ramifiée			
Chaîne fermée = cycle	Saturé ou insaturé non conjugué			
	monocyclique			
	polycycliques	0 atome commun		1 atome commun
			2 atomes communs	
		Insaturé conjugué : cycles à $(4n + 2)$ électrons $\pi$		
	monocyclique			
polycyclique				

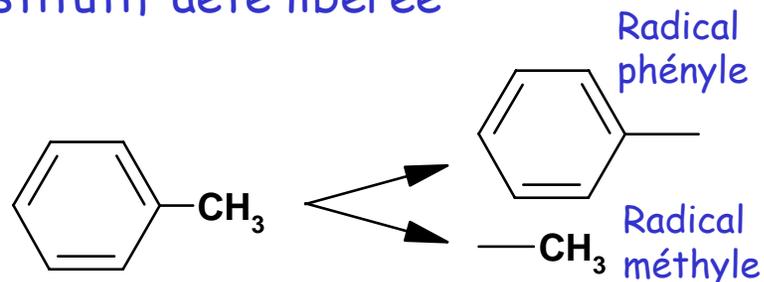
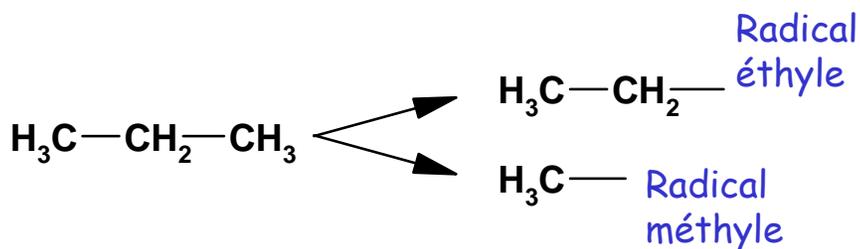
## Enchaînements hétérogènes

## □ Chaînes carbonées (suite)

### - Notion de radical

#### • Définition

Radical = structure carbonée homogène ou hétérogène sur laquelle une valence de l'un ou l'autre des atomes de carbone ou hétéroatome constitutif a été libérée



Radical = assemblage d'atomes de structure déterminée pouvant être éventuellement transféré en bloc au cours de réactions chimiques

- **R** : radicaux aliphatiques
- **Ar** : radicaux aromatiques

## □ Groupement fonctionnel

- Dans composé organique, les atomes de carbone comportent :
  - valences, liaison C — C ou C — hétéroatome, qui forment la chaîne carbonée
  - autres valences portant groupement fonctionnel ou fonction = atome ou groupe d'atomes, comportant au moins un hétéroatome, auquel sont rattachées certaines possibilités réactionnelles ou propriétés chimiques propres
- groupement fonctionnel détermine réactivité de la molécule
- chaîne carbonée conditionne certaines caractéristiques physiques de la molécule.

## □ Classification des groupements fonctionnels

- en fonction du nombre de valences occupées sur le carbone
  - monovalentes
  - divalentes
  - trivalentes

Fonctions	oxygénées	azotées	soufrées	halogénées	
monovalentes	$\begin{array}{c}   \\ -\text{C}-\text{OH} \\   \\ \text{alcool} \\ \text{phénol} \end{array}$ $\begin{array}{c}   \\ -\text{C}-\text{O}-\text{C}- \\   \quad   \end{array}$ <p>éther</p>	$\begin{array}{c}   \\ -\text{C}-\text{N} \begin{array}{l} / \\ \backslash \end{array} \\   \\ \text{amine} \end{array}$ $\begin{array}{c}   \\ -\text{C}-\text{N}^+ \\   \quad   \end{array}$ <p>ammonium</p>	$\begin{array}{c}   \\ -\text{C}-\text{SH} \\   \\ \text{thiol} \end{array}$ $\begin{array}{c}   \\ -\text{C}-\text{S}-\text{C}- \\   \quad   \end{array}$ <p>thioéther</p>	<p>avec X = F, Cl, Br ou I</p> $\begin{array}{c}   \\ -\text{C}-\text{X} \\   \\ \text{halogéno} \end{array}$	
	<b>oxygénées</b>			<b>azotées</b>	
divalentes	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ -\text{C}-\text{H} \\ \text{aldéhyde} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ -\text{C}- \\ \text{cétone} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{OR} \\ / \\ \text{C} \\ \backslash \\ \text{OH} \\ \text{hémi acétal} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{OR} \\ / \\ \text{C} \\ \backslash \\ \text{OR}' \\ \text{acétal} \end{array}$	$\begin{array}{c} / \\ \text{C}=\text{N}- \\ \backslash \\ \text{imine} \end{array}$
trivalentes	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ -\text{C}-\text{OH} \\ \text{acide} \\ \text{carboxylique} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ -\text{C}-\text{OR} \\ \text{ester} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\    \quad    \\ -\text{C}-\text{O}-\text{C}- \\ \text{anhydride} \\ \text{d'acide} \end{array}$	$\begin{array}{c} -\text{C}\equiv\text{N} \\ \text{nitrile} \end{array}$	
	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ -\text{C}-\text{NH}- \\ \text{amide} \end{array}$				

- Remarque

- Fonction hydrocarbures, composés uniquement constitués de carbone et d'hydrogène → n'est une fonction au sens strict
- insaturations doubles et/ou triples présentes dans hydrocarbures insaturés pourraient constituer des groupements fonctionnels (réactivité vis-à-vis des réactifs électrophiles)

## □ Notions de nomenclature

nomenclature des composés organiques suit un certain nombre de règles.

### - Principe et mise en œuvre de la nomenclature substitutive

#### 1. identification de chaîne carbonée de base

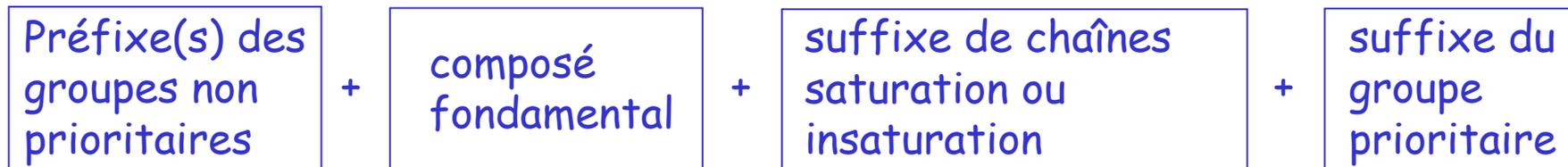
- la plus longue
- constitue le composé fondamental identifié par sa dénomination courante (jusqu'à C<sub>4</sub>) ou latine (à partir de C<sub>5</sub>)

#### 2. identification des groupements fonctionnels de leur position

#### 3. choix de l'orientation de la chaîne

→ groupe fonctionnel prioritaire affecté de l'indice de position le plus petit

#### 4. établissement du nom composé de la façon suivante :

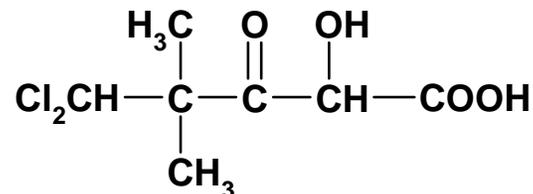


- suffixes de chaînes :
  - ane chaînes saturées
  - ène insaturées une ou des doubles liaisons
  - yne insaturées une ou des triples liaisons.
- indication du nombre de fonctions identiques ou d'insaturations par le préfixe di, tri...
- désignation des préfixes non prioritaires classés par ordre alphabétique
- certains groupes ne sont désignés que par des préfixes

↑  
 P  
R  
I  
O  
R  
I  
T  
É  
 C  
R  
O  
I  
S  
S  
A  
N  
T  
E  
 ↑

Fonction	Formule	Préfixe	Suffixe	Exemples
Acide carboxylique	- <b>COOH</b>	carboxy -	- oïque	<i>Acide éthanoïque</i> $\text{CH}_3 - \text{COOH}$
Halogène	- <b>X</b>	halogéno -		<i>Chlorométhane</i> $\text{CH}_3\text{Cl}$
Ester	- <b>CO - O -</b>	oxycarbonyl -	- oate	<i>Ethanoate d'éthyle</i> $\text{CH}_3 - \text{COOC}_2\text{H}_5$
Amide	- <b>CO - NH -</b>	carbamoyl -	- amide	<i>Ethanamide</i> $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{NH}_2$
Nitrile	- <b>CN</b>	cyano -	- nitrile	<i>Ethanenitrile</i> $\text{CH}_3 - \text{C}\equiv\text{N}$
Aldéhyde	- <b>CHO</b>	oxo -	- al	<i>Propanal</i> $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CHO}$
Cétone	- <b>CO -</b>	oxo -	- one	<i>Propanone</i> $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_3$
Alcool	- <b>C - OH</b>	hydroxy -	- ol	<i>Méthanol</i> $\text{CH}_3\text{OH}$
Amine	- <b>C - N -</b>	amino -	- amine	<i>Méthanamine</i> $\text{CH}_3\text{NH}_2$
Imine	- <b>C = N -</b>	imino -	- imine	<i>Iminopropane</i> $(\text{CH}_3)_2\text{C} = \text{NH}$
Ether	- <b>C - O - C -</b>	alkyloxy -		<i>Méthoxyméthane</i> $\text{CH}_3 - \text{O} - \text{CH}_3$
Thiol	- <b>C - SH</b>	mercapto -	- thiol	<i>Ethanethiol</i> $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$
Thioéther	- <b>C - S - C -</b>	alkylthio -		<i>Méthylthiométhane</i> $\text{CH}_3 - \text{S} - \text{CH}_3$

## □ Exemple



- la chaîne du composé fondamental comporte 5 carbones : *pent*
- elle est saturée : *pentane*
- le groupe prioritaire est le groupe carboxylique : suffixe *oïque* → *acide pentanoïque*
- la numérotation se fait à partir du carbone de la fonction carboxylique
- les groupes non prioritaires (chloro, méthyl, hydroxy et oxo) sont classés par ordre alphabétique comme préfixes (sans tenir compte du nombre di ou tri pour cet ordre alphabétique, d'où la dénomination :
- *Acide 5,5 dichloro-2-hydroxy-4,4-diméthyl-3-oxopentanoïque*

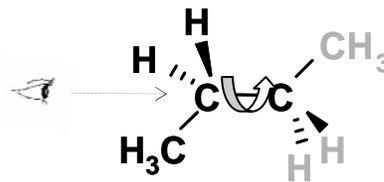
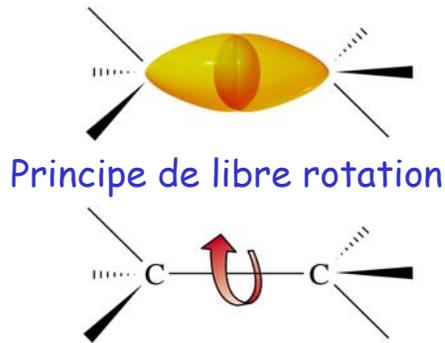
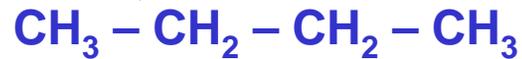
# Conformation

## □ Définition

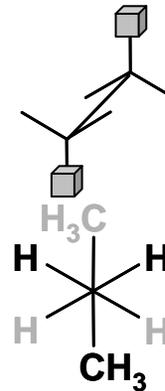
molécule comportant liaisons simples  $\sigma$   $\text{C} - \text{C} \rightarrow$   
différentes conformations en raison de libre rotation des  
atomes autour des liaisons simples.

à chaque conformation correspond une "forme"  
particulière de la molécule dans l'espace ou conformère

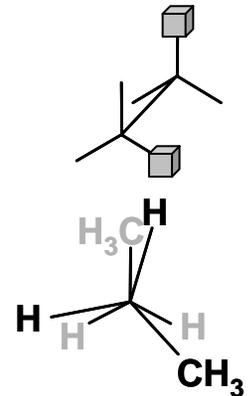
Exemple du butane



Disposition  
spatiale



Conformation  
décalée



Conformation  
éclipsée

conformation décalée : éloignement maximal des substituants des carbones  $\text{C}_2$  et  $\text{C}_3$   
conformation éclipsée : masquage des substituants du deuxième carbone par ceux du premier

## □ Caractères

- conformations ne correspondent pas à des composés chimiques différents
  - passage de l'une à l'autre nécessite très peu d'énergie (10 à 20 kJ x mol<sup>-1</sup>), facilement trouvée dans les chocs entre molécules
  - à température ordinaire, liaisons simples C — C sont en état permanent de rotation → aucune conformation déterminée ne peut leur être assignée
- chaque molécule possède une ou deux conformations privilégiées en raison de
  - encombrement stérique des groupes d'atomes
  - phénomènes de répulsion ou d'attraction électrostatique entre eux
- possibilité de changer de conformation → aux molécules une flexibilité permettant adaptation les unes aux autres dans l'espace = conformations induites



## □ Application

### - Cas des alcanes linéaires

#### conformations privilégiées

- conformations décalées, correspondant à un arrangement dans lequel la distance entre les paires d'électrons des liaisons est maximale.
- conformations éclipsées sont moins stables.

### - Cas des cycloalcanes

- cyclopropane et cyclobutane : tensions angulaires importantes en raison des valeurs des angles entre les liaisons des carbones très éloignées de  $109^\circ$
- cyclopentane et cyclohexane, il est possible de respecter des angles de  $109^\circ$  en plaçant des atomes hors du plan → structures non planes flexibles

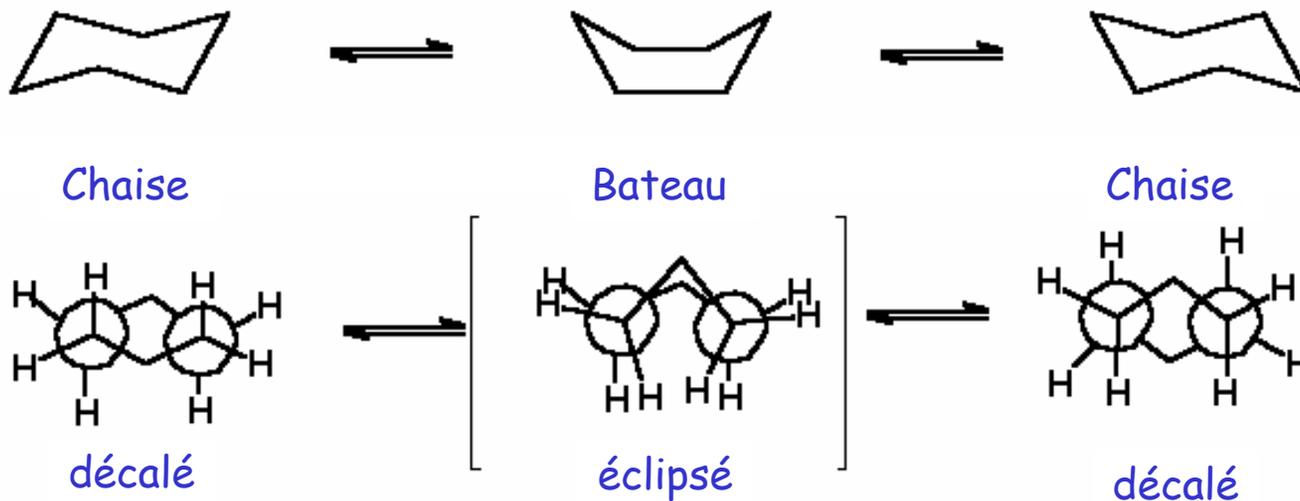
Energie de tension des  
cycloalcanes (en  $\text{kJ} \times \text{mol}^{-1}$ )

$C_3$	$C_4$	$C_5$	$C_6$	$C_7$	$C_8$	$C_9$	$C_{10}$
118	110	31	5,9	32	49,8	64,9	68,6

- Cas particulier du cyclohexane

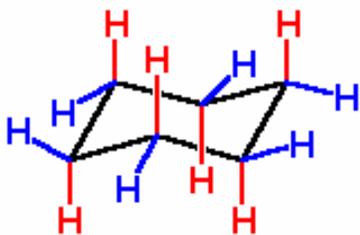
2 conformations plus stables, exemptes de tensions angulaires

- conformations chaise totalement sous forme décalée
- conformation bateau présentant certaines dispositions éclipsées, donc moins favorable.

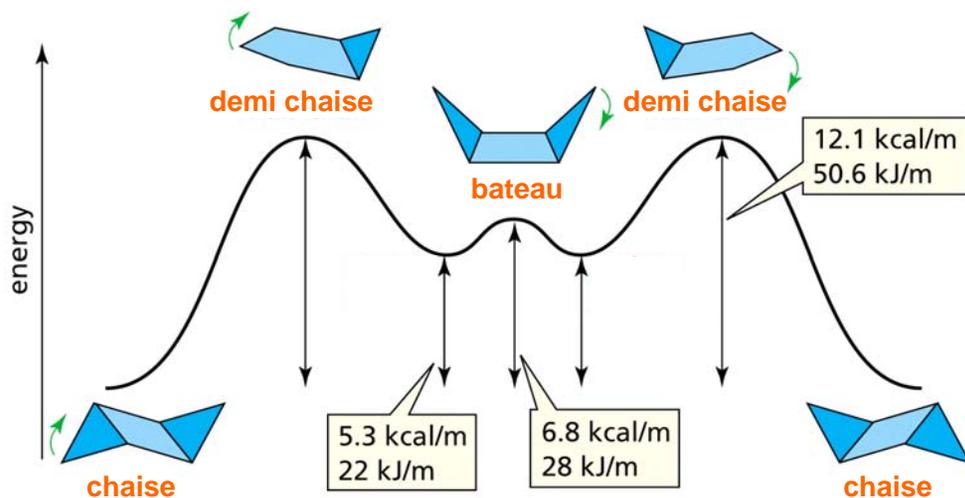


dans conformation chaise du cyclohexane, 2 orientations possibles des substituants

- dans plan moyen du cycle : disposition équatoriale (liaison parallèle au plan contenant la majorité, ou passant au plus près des atomes du cycle)
- perpendiculaires au plan moyen du cycle : disposition axiale (liaison perpendiculaire à ce même plan et parallèles entre elles)
- en raison de la diminution des interactions stériques entre substituants, structures avec des groupes disposés sur les positions équatoriales sont favorisées



Orientations **axiales** et équatoriales



## □ Exemple

glucose :

- hexose substitué sur toutes les positions équatoriales dans sa forme la plus stable en solution. Lors de la dissolution, l'équilibre consécutif à la cyclisation aboutit à une répartition entre les 2 formes  $\alpha$  et  $\beta$  :

forme  $\alpha$  (OH axial) : 37%      forme  $\beta$  (OH équatorial) : 63%

