



# Introduction à la chimie organique

Chimie du carbone

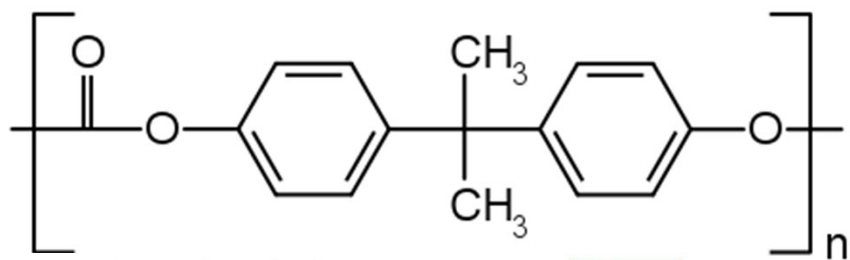
Structures et isomères

Groupes fonctionnels principaux

Exemples de molécules importantes

Electrophiles, nucléophiles et réactivités

# Chimie du carbone



## La complexité des téléphones

Le Parisien

Répartition du poids moyen des matériaux utilisés dans la composition d'un smartphone de plus de cinq ans.



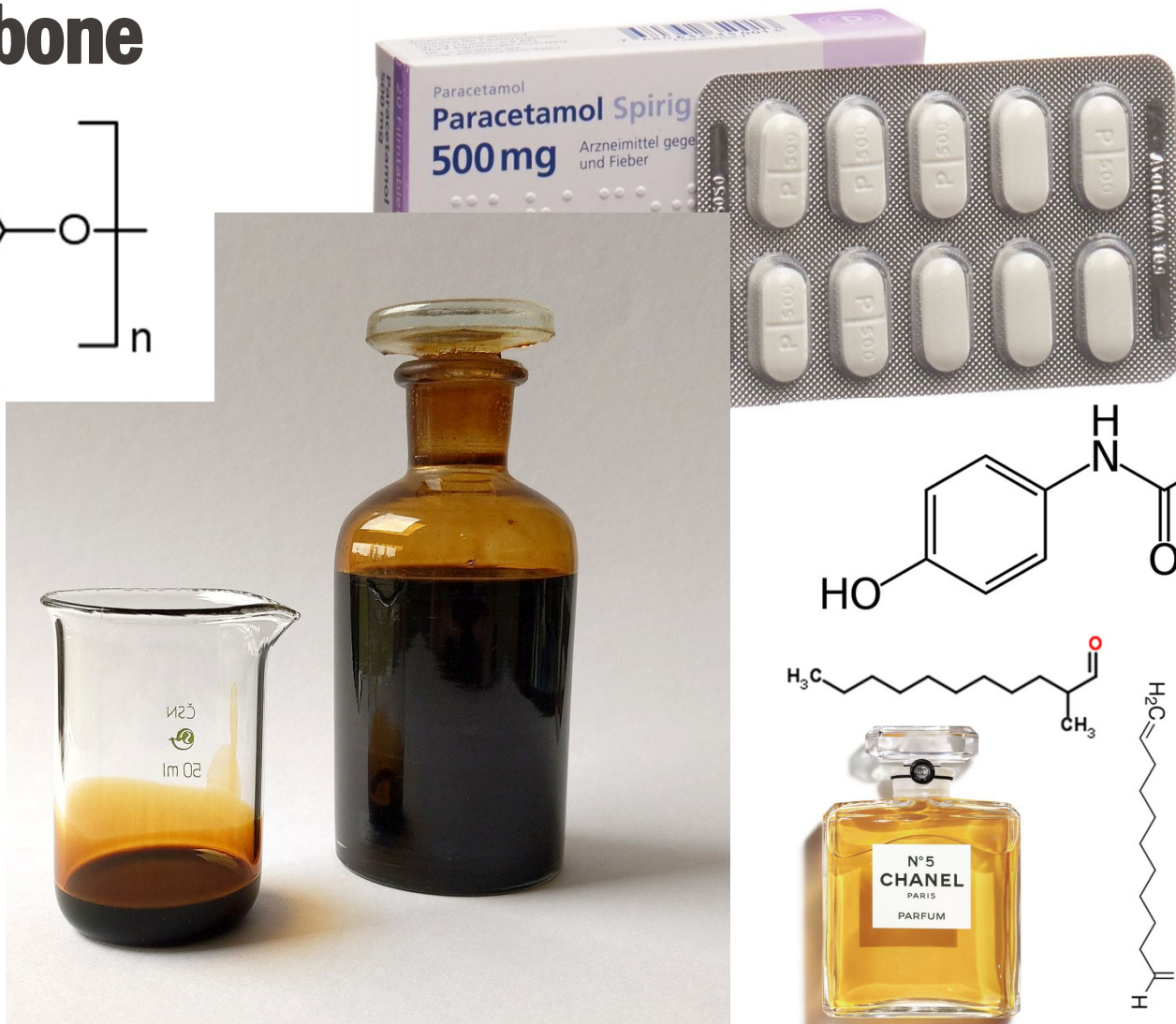
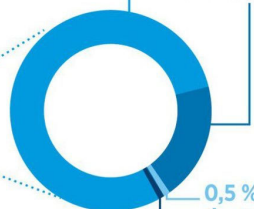
### PROPORTION DES MÉTAUX

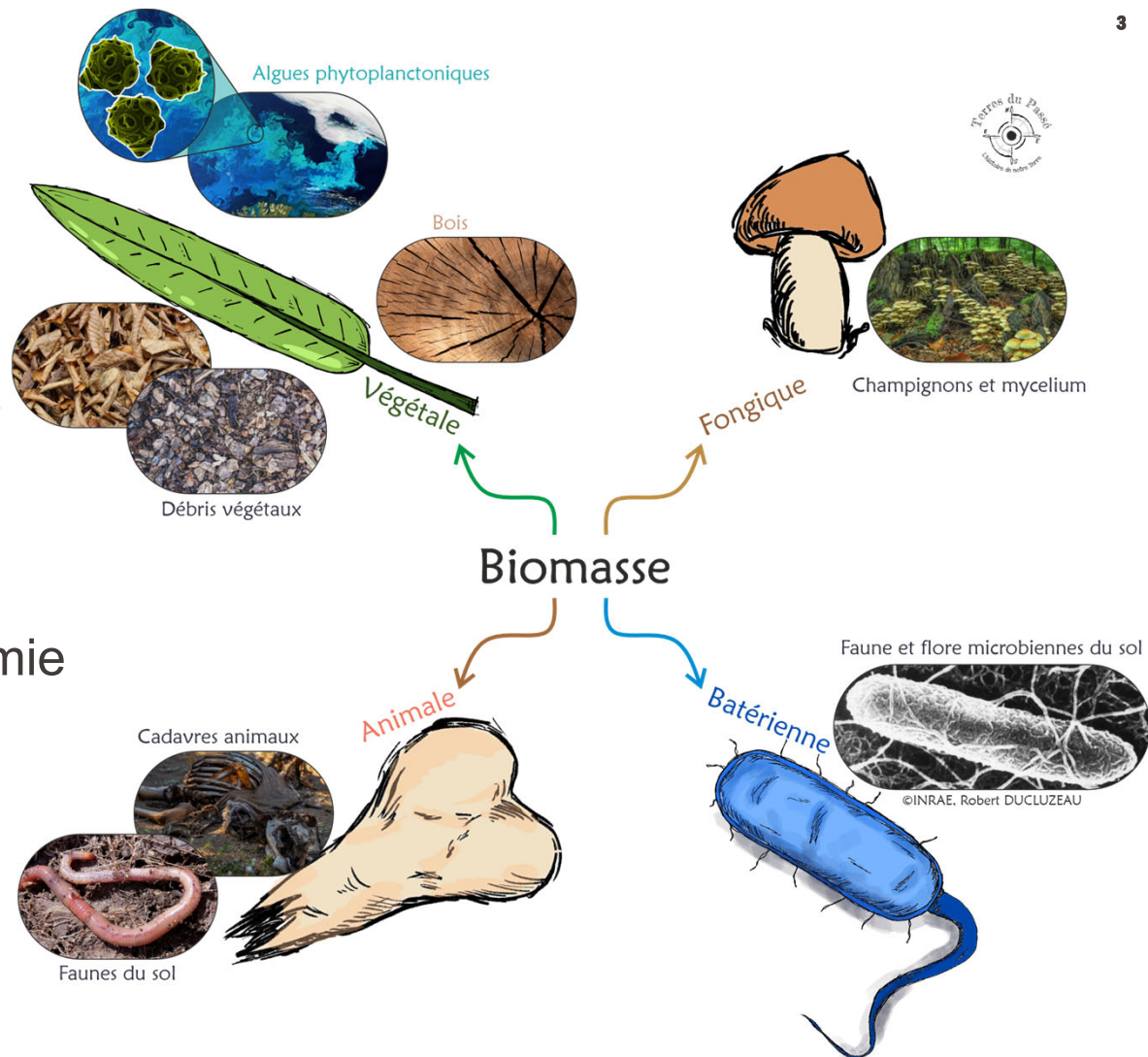
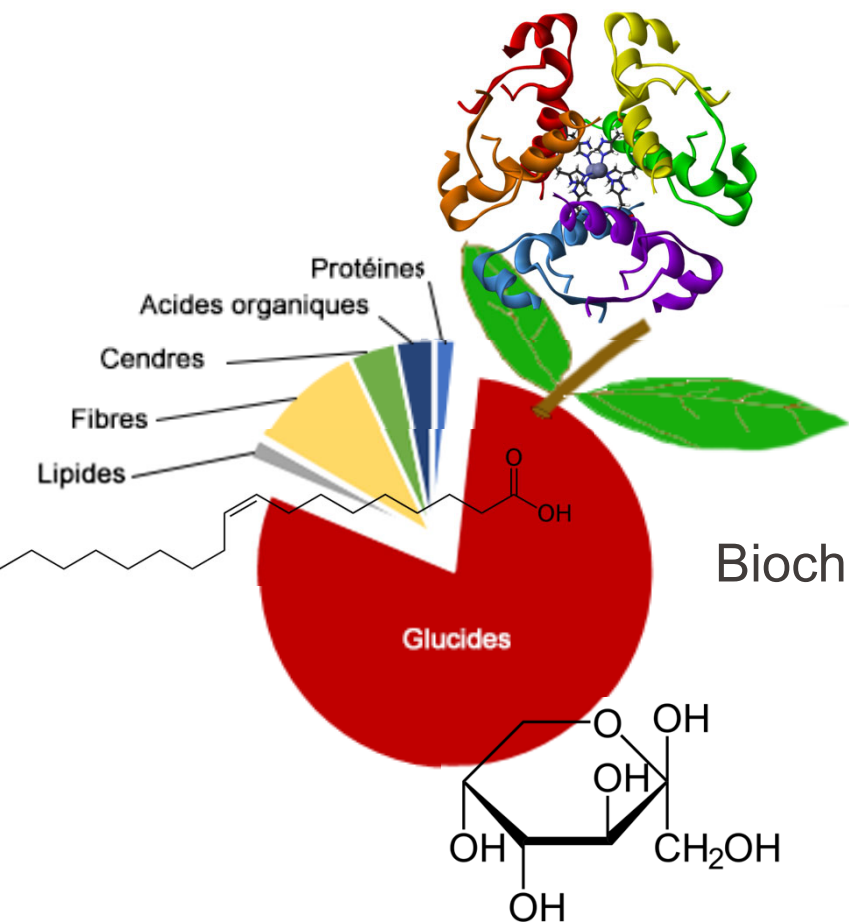
**80 à 85 % de métaux ferreux et non ferreux :**  
cuivre, aluminium, zinc, étain, chrome, plomb...

**15 à 20 % d'autres substances :**  
magnésium, carbone, cobalt, lithium, arsenic...

**0,1 % de terres rares et métaux spéciaux :**  
europium, yttrium, terbium, gallium, tungstène, indium, tantale...

**0,5 % de métaux précieux :**  
or, argent, platine, palladium...





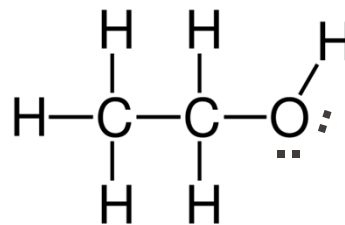
# Représentation des structures organiques



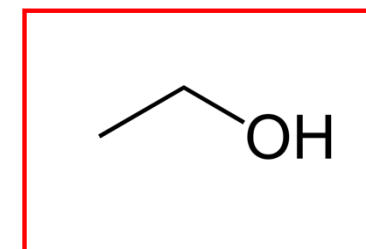
Formule  
brute



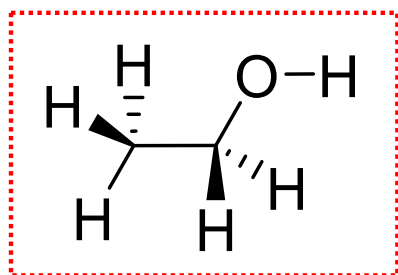
Formule  
semi-développée



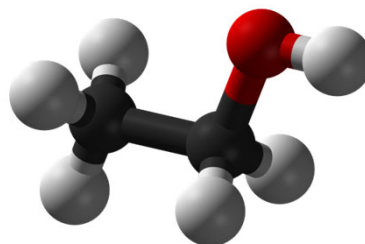
Lewis



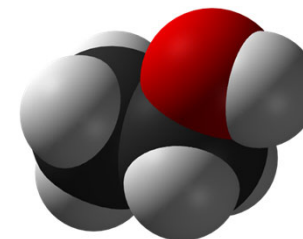
Topologique  
(Kekulé)



avec  
stéréochimie



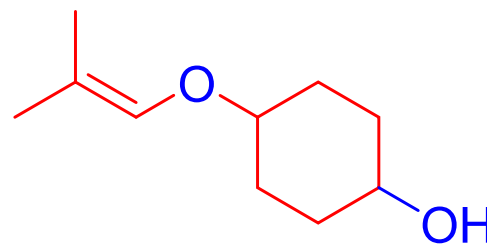
Boules-  
bâtonnets



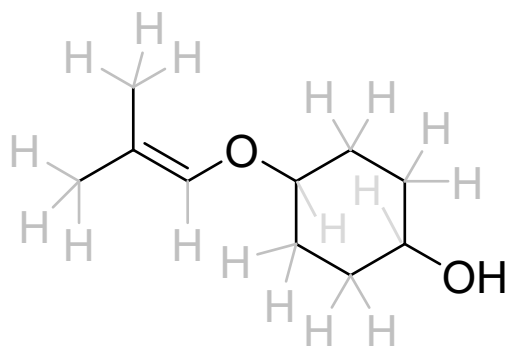
Compact  
(CPK)

# Représentation des structures organiques

Squelette carboné  
(peut être linéaire, branché  
et/ou cyclique)



Hétéroatome et  
hydrogène sur  
hétéroatomes notés



H sur atomes de carbone pas noté :  
nombre de H déduit suivant la  
configuration du carbone

**Groupes fonctionnels** : atomes ou groupes d'atomes qui sont le site de la réactivité chimique; ils contrôlent la réactivité des molécules dans leur ensemble. Dans cet exemple,  $-OH$ ,  $C-O-C$  et  $C=C$  sont des groupes fonctionnels.

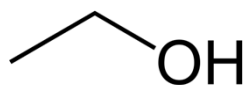
**Insaturations** : dans ce cours, synonyme de liaisons multiples entre des atomes de carbone ( $C=C$  ou  $C\equiv C$ ).

- La même formule brute peut être développée de différentes manières.
- Les isomères peuvent avoir des propriétés physico-chimiques très différentes.

Exemple :



Ethanol



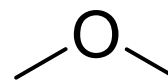
Liquide à 25°C

$$T_{\text{fus}} = -114^\circ\text{C}$$

$$T_{\text{ébu}} = 78^\circ\text{C}$$



Diméthyléther



Gaz à 25°C

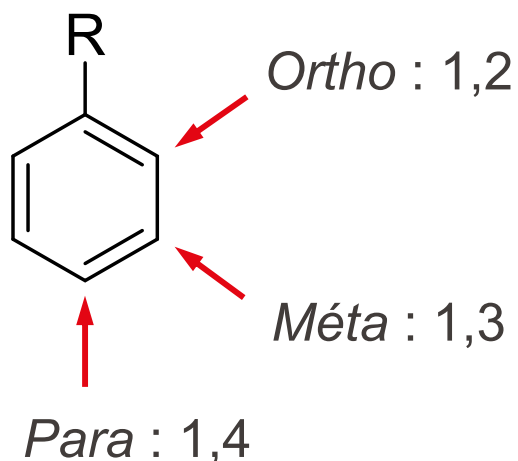
$$T_{\text{fus}} = -141^\circ\text{C}$$

$$T_{\text{ébu}} = -24^\circ\text{C}$$

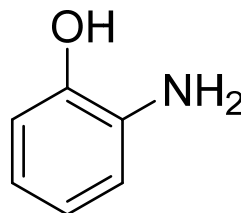
# Isomères ortho, méta et para

Sur un benzène, il y a 3 positions relatives : *ortho*, *méta* et *para*.

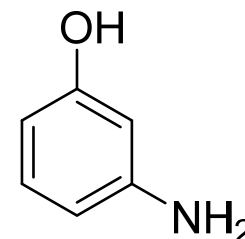
Il y a donc 3 isomères possibles pour un benzène avec 2 substituants.



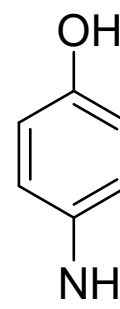
Exemple : aminophenol



*ortho*-aminophenol

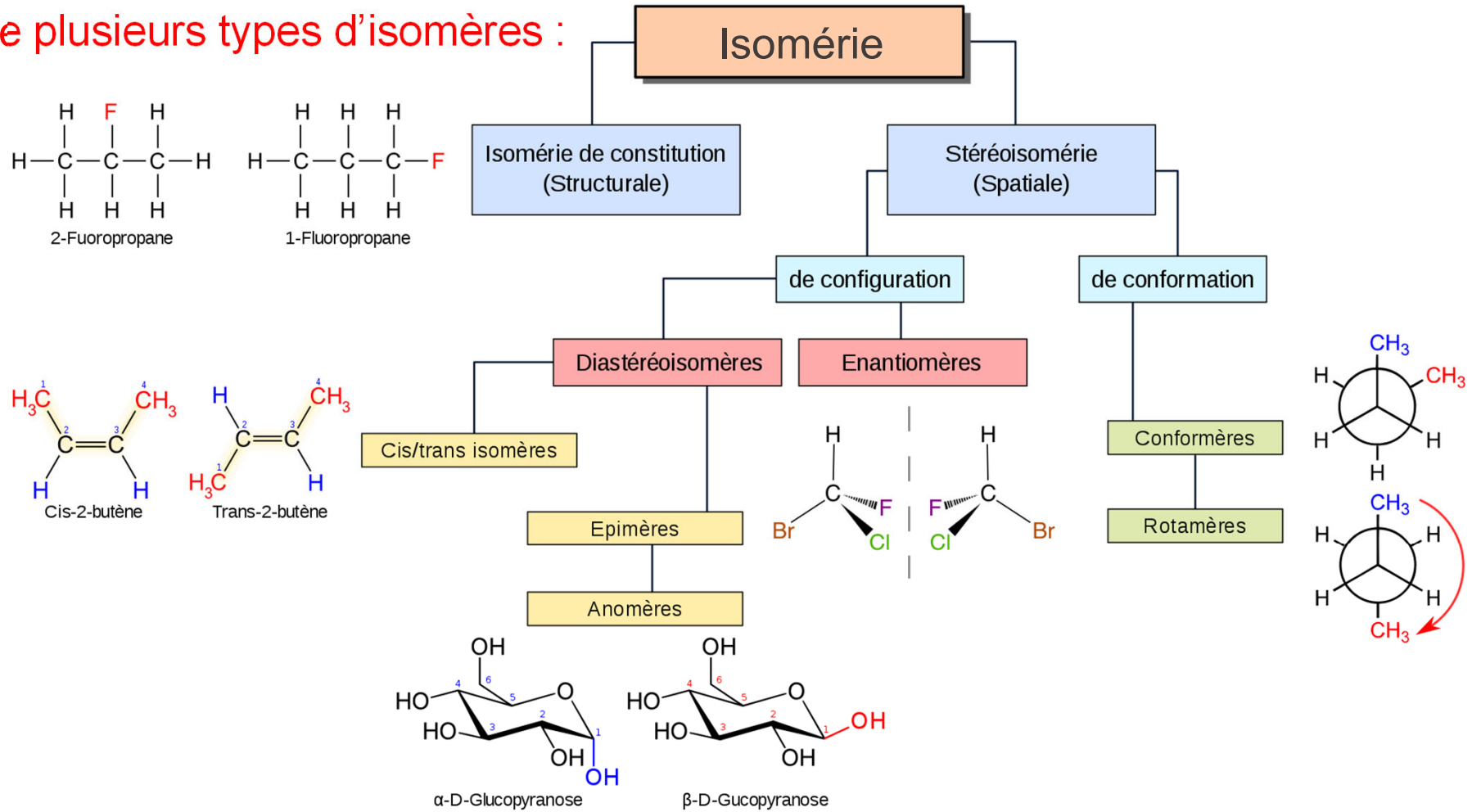


*méta*-aminophenol



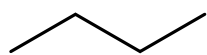
*para*-aminophenol

- Il existe plusieurs types d'isomères :

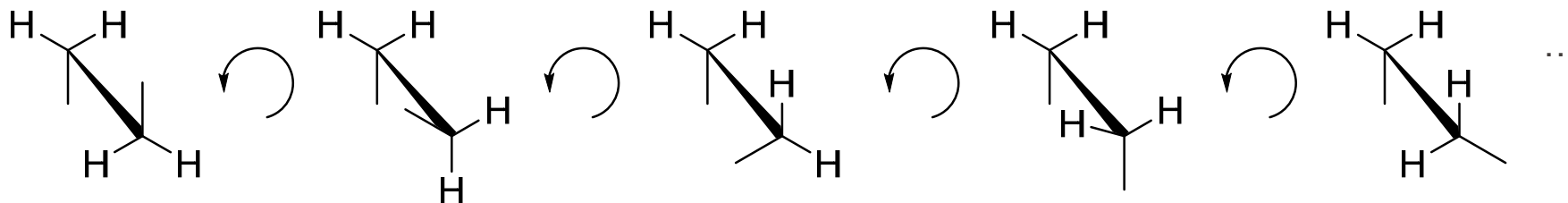
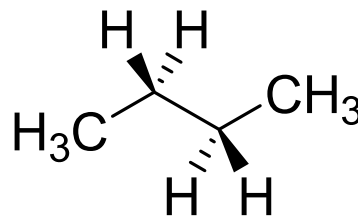


- **Conformation**: disposition des atomes dans l'espace, interchangeable par rotation le long des liaisons (simple).

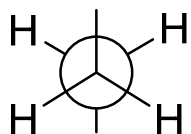
**Exemple** : Butane



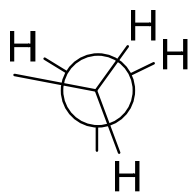
=



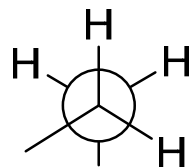
Projection de  
Newman



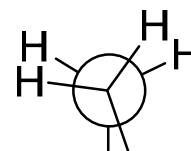
Anti



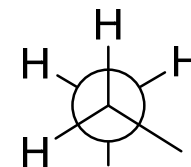
Eclipsé



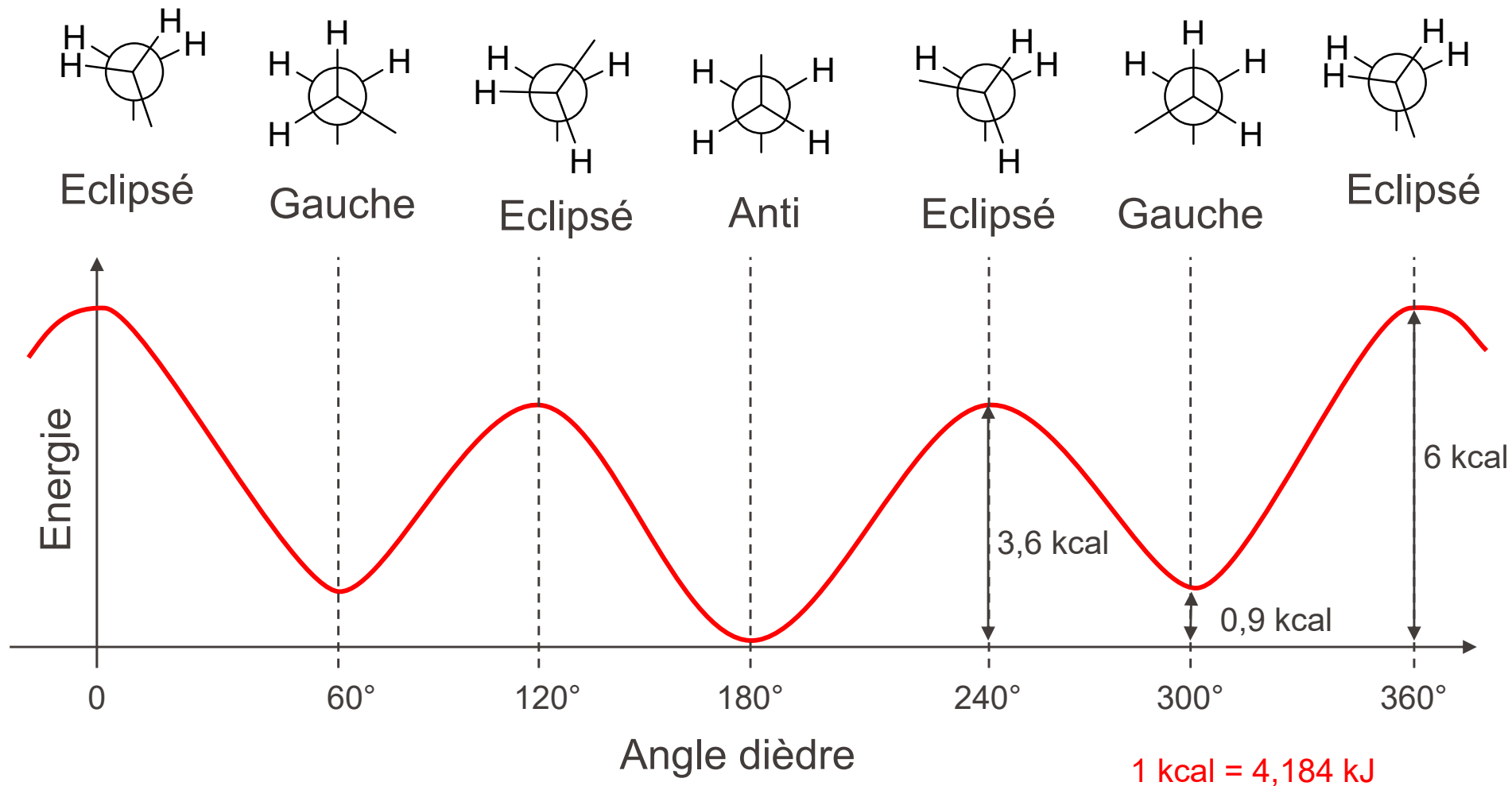
Gauche



Eclipsé

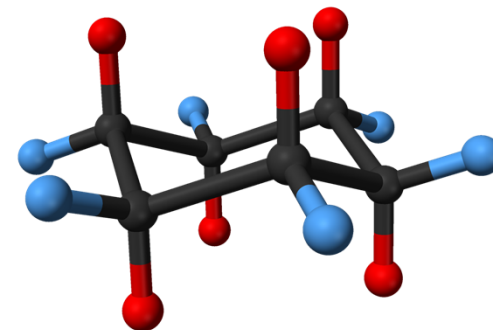
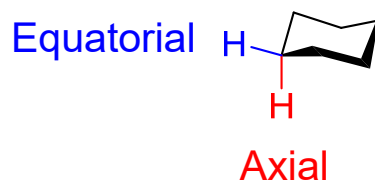
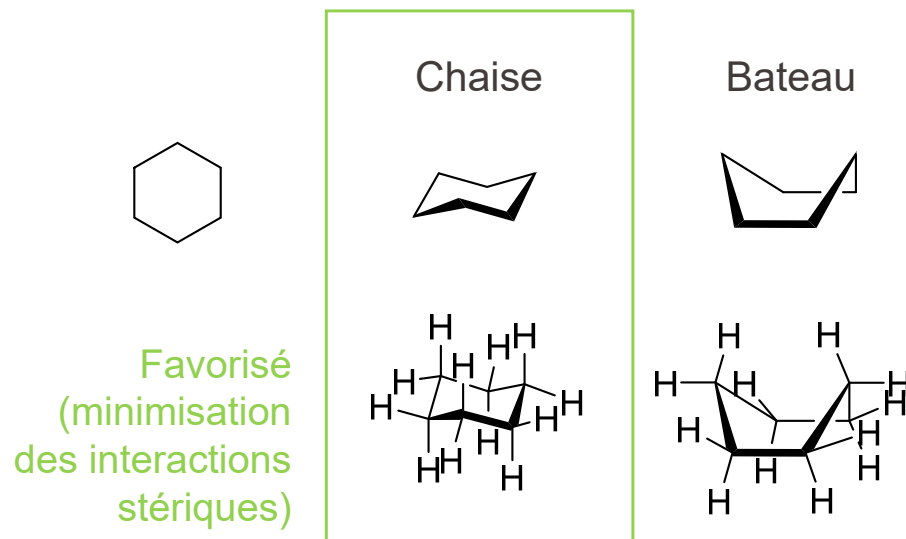


Gauche

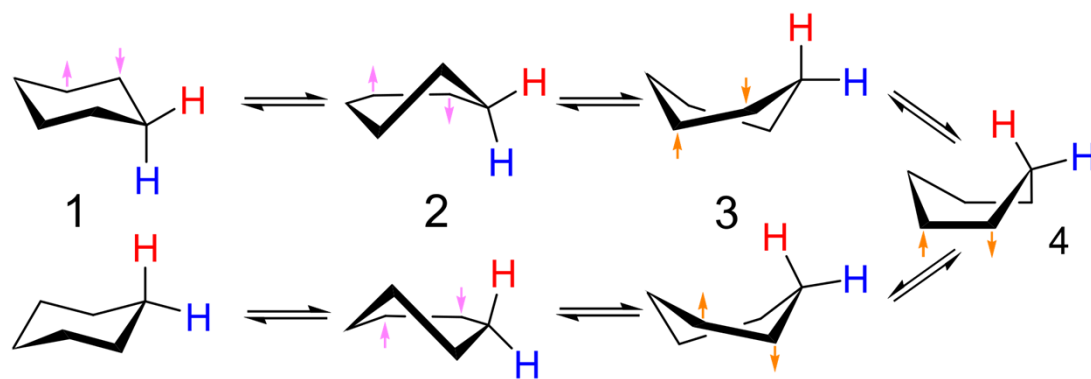
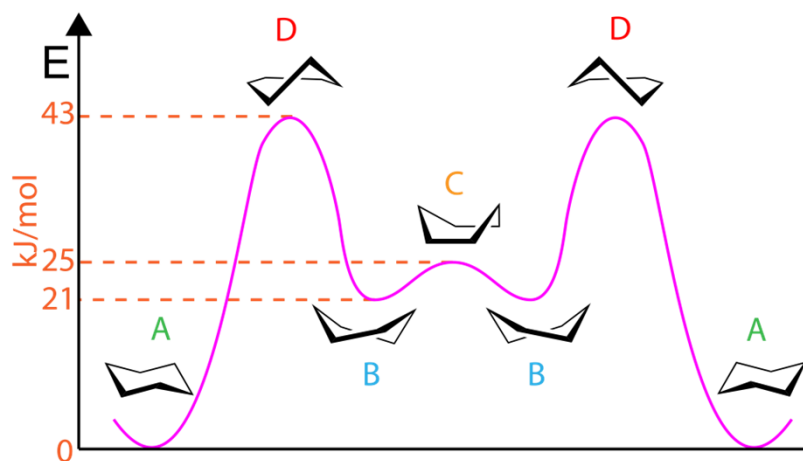


# Conformations cycliques

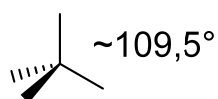
L'exemple le plus courant sont les cycles à 6 qui adoptent des conformations «chaise» ou «bateau».



A température ambiante, ces structures s'équilibrent rapidement en passant par d'autres conformations.



# Conformations et tension de cycle



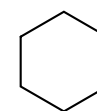
$60^\circ$



$90^\circ$

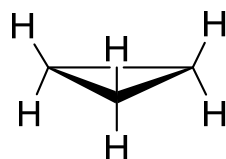


$108^\circ$

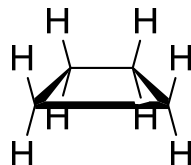


$120^\circ$

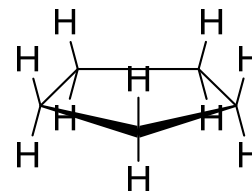
**Planaires**



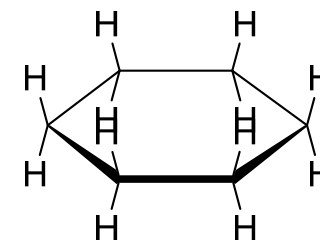
$\ll 109,5^\circ$



$< 109,5^\circ$



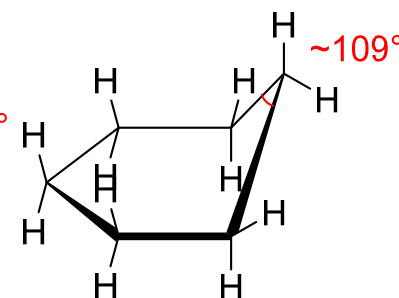
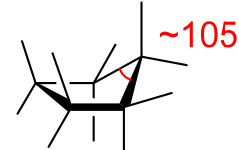
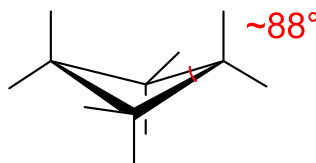
$\sim 109,5^\circ$



$> 109,5^\circ$

Liaisons toutes éclipsées

**Tordues**



Conformation avec liaisons gauches

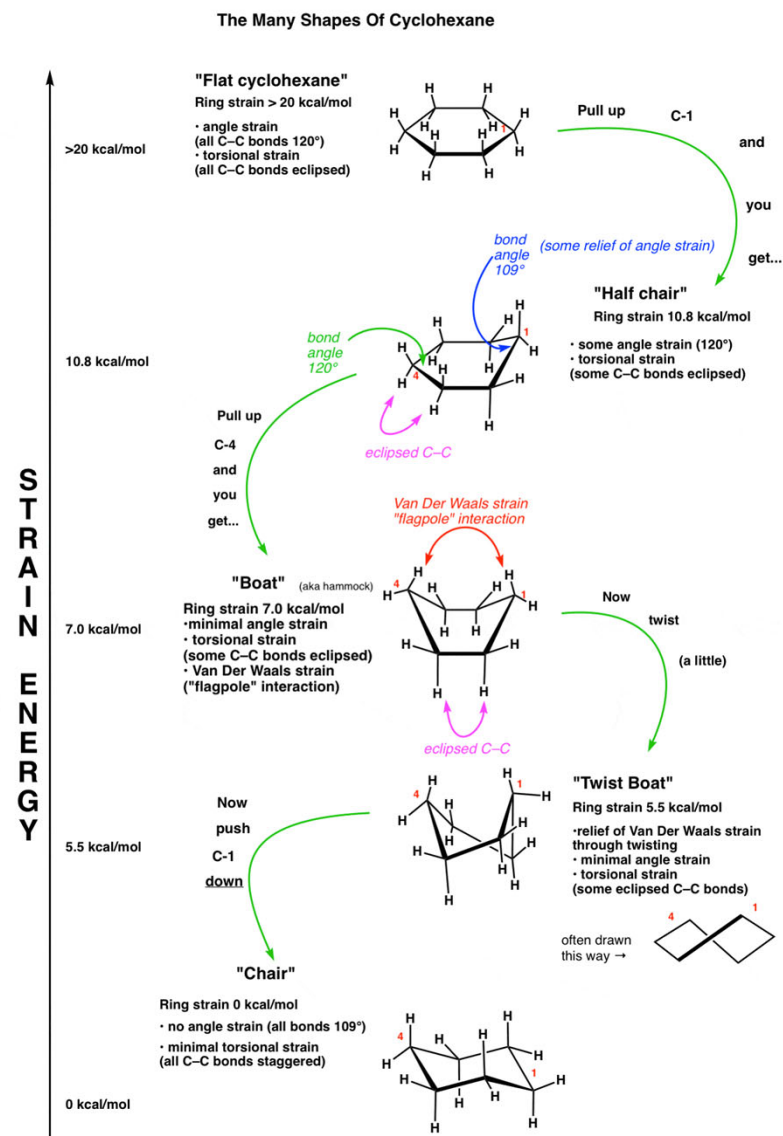
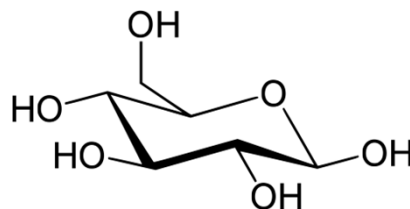
La déformation de certains angles de liaisons permet de transformer des liaisons éclipsées en liaisons gauches, ce qui diminue la tension de torsion.

# Conformations et tension de cycle

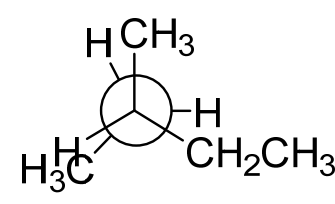
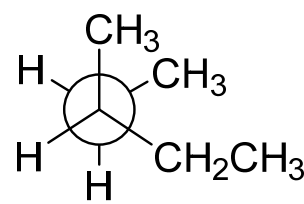
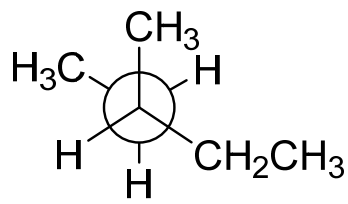
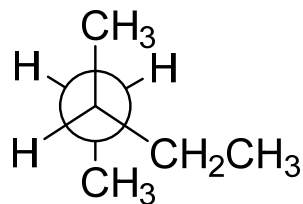
Pour le cyclohexane, la déformation des angles de liaisons peut être continuée afin de réduire encore plus la tension due aux liaisons éclipsées. On arrive même à obtenir une structure avec des angles de liaisons proches de  $109,5^\circ$  et toutes les liaisons qui sont gauches.

Cela explique les conformations chaises qui sont favorisées (plus stables) pour les cycles à 6.

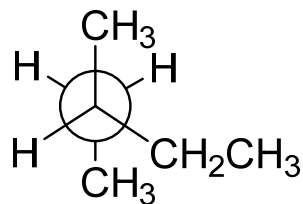
Exemple : Glucose  
( $\beta$ -D-glucopyranose)



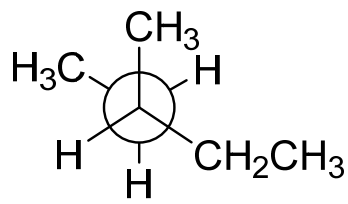
- Quelle est la conformation la plus stable parmi les molécules suivantes ?



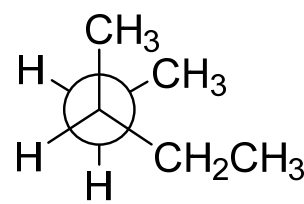
- Quelle est la conformation la moins stable parmi les molécules suivantes ?



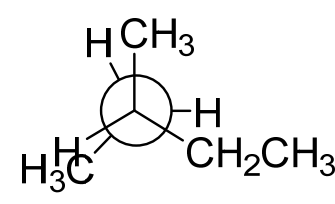
(A)



(B)

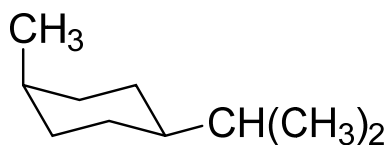


(C)



(D)

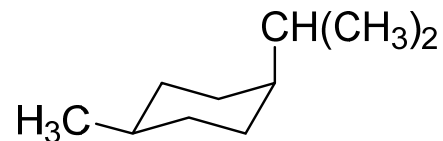
- Quelle est la conformation la plus stable parmi les molécules suivantes ?



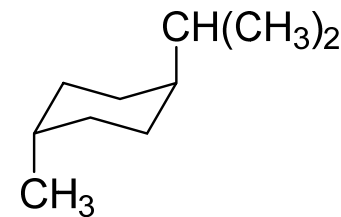
(A)



(B)



(C)

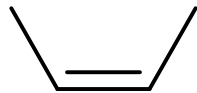


(D)

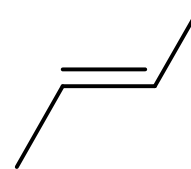
# Configurations : Isomères cis/trans

- Présent dans les structures dans lesquelles la rotation est bloquée.
- Par exemple : doubles liaisons

Configuration Cis ou Z  
(Zusammen)

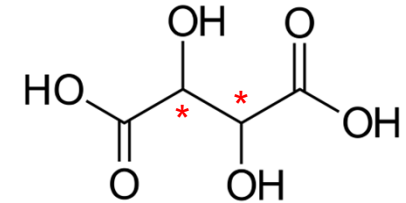


Configuration Trans ou E  
(Entgegen)



# Découverte de la chiralité

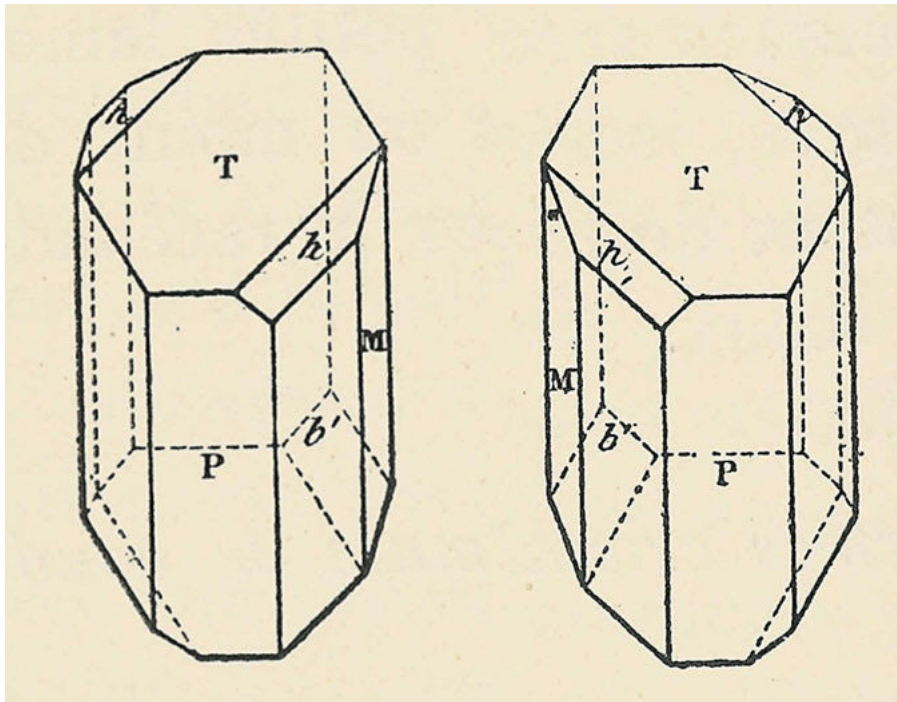
Acide tartrique



Connu pour avoir une forme qui déviait la lumière polarisée vers la droite et une forme de même composition, appelée acide racémique, qui était optiquement inactive.

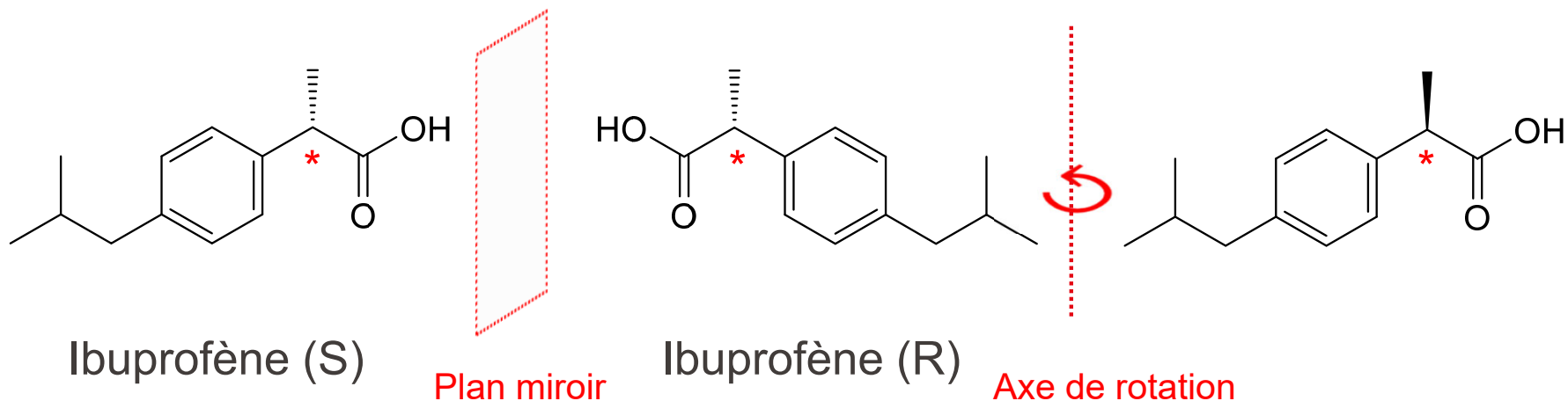
Louis Pasteur étudie l'acide racémique et sépare 2 formes de cristaux différentes, image miroir l'une de l'autre. L'une des 2 formes dévie la polarisation de la lumière vers la droite comme l'acide tartrique, l'autre vers la gauche. Le mélange 50:50 des 2 formes est optiquement inactif.

Il lie l'asymétrie des cristaux à une asymétrie des molécules qui les constituent. Une molécule peut avoir 2 formes images miroir l'une de l'autre avec des propriétés physico-chimiques similaires, sauf pour la déviation de la lumière polarisée.

 $(2R, 3R)$  $(2S, 3S)$

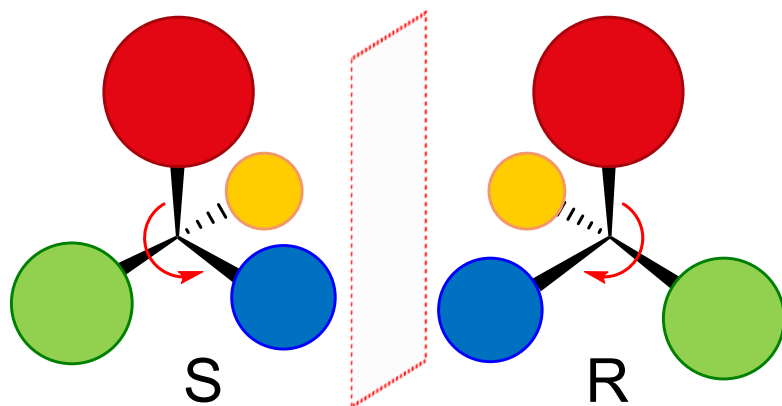
# Configurations : Chiralité

- Un objet chiral est un objet **non-superposable à son image miroir** (ex. mains).
- Un carbone portant 4 substituants différents est chiral. On dit qu'il s'agit d'un **carbone asymétrique (\*)**.
- Des isomères qui sont des images miroir non-superposables sont appelés **énantiomères**.
- Les propriétés physico-chimiques des énantiomères sont similaires, sauf l'interaction avec de la lumière polarisée. Les propriétés pharmaceutiques peuvent être très différentes (principe clef-serrure)



Par convention, on distingue les énantiomères (images miroirs) par une notation **R** et **S** (Cahn-Ingold-Prelog). Les substituants sont classés par priorité. On place la priorité la plus faible derrière (le plus éloigné de nous) et la plus importante en haut. On tourne ensuite du substituant le plus prioritaire au moins prioritaire :

- Si la rotation est dans le sens des aiguilles d'une montre (vers la droite), le carbone asymétrique est R.
- Si la rotation est dans le sens inverse des aiguilles d'une montre (vers la gauche), le carbone asymétrique est S.

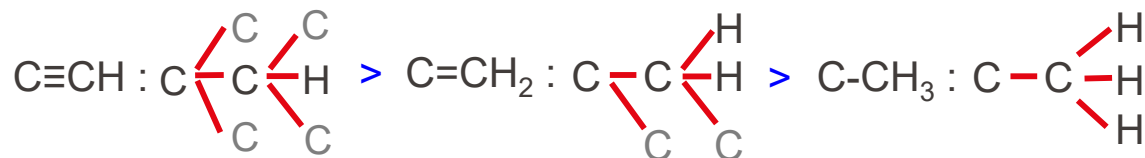


### Règle de priorité:

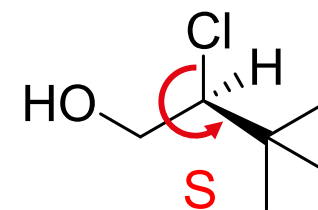
$Z(1) > Z(2) > Z(3)$  : Priorité des numéros atomiques les plus grands.

Si  $Z(A) = Z(B)$  on regarde plus loin jusqu'à trouver une différence. Le substituant avec le premier atome différent de plus grand Z est prioritaire.

Liaisons multiples :



Exemple :

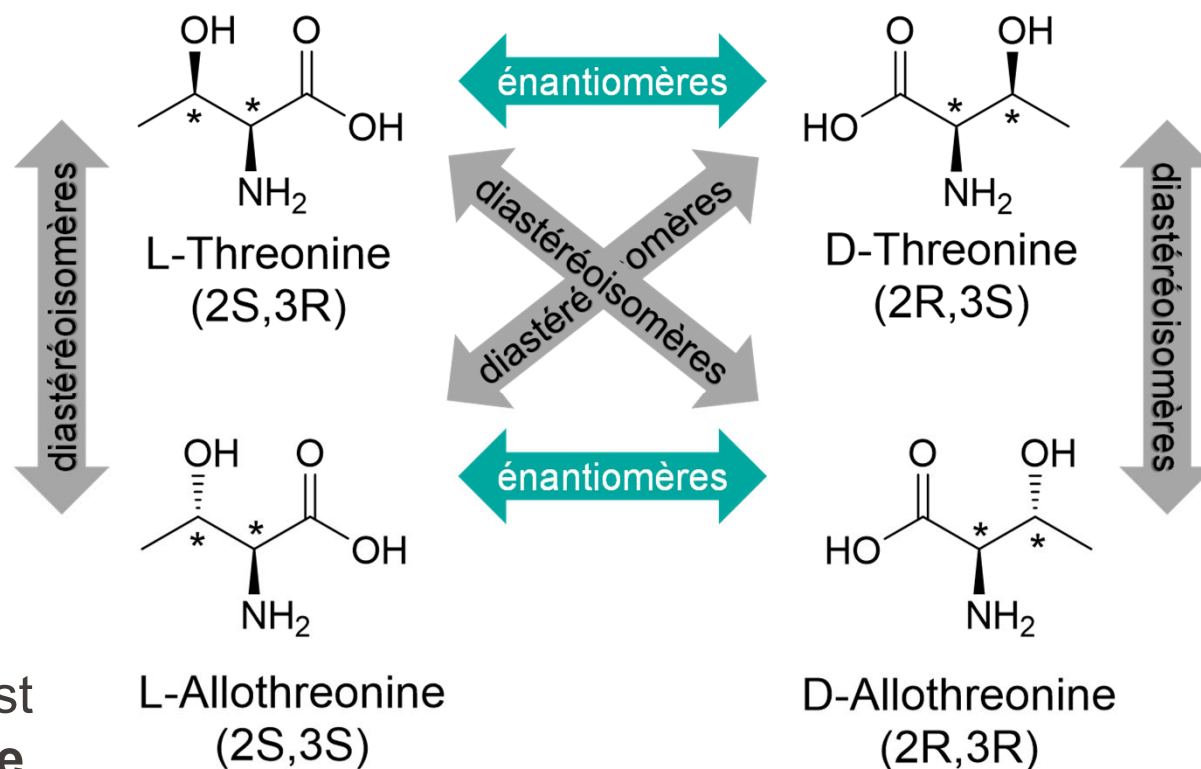


# Enantiomères et diastéréomères

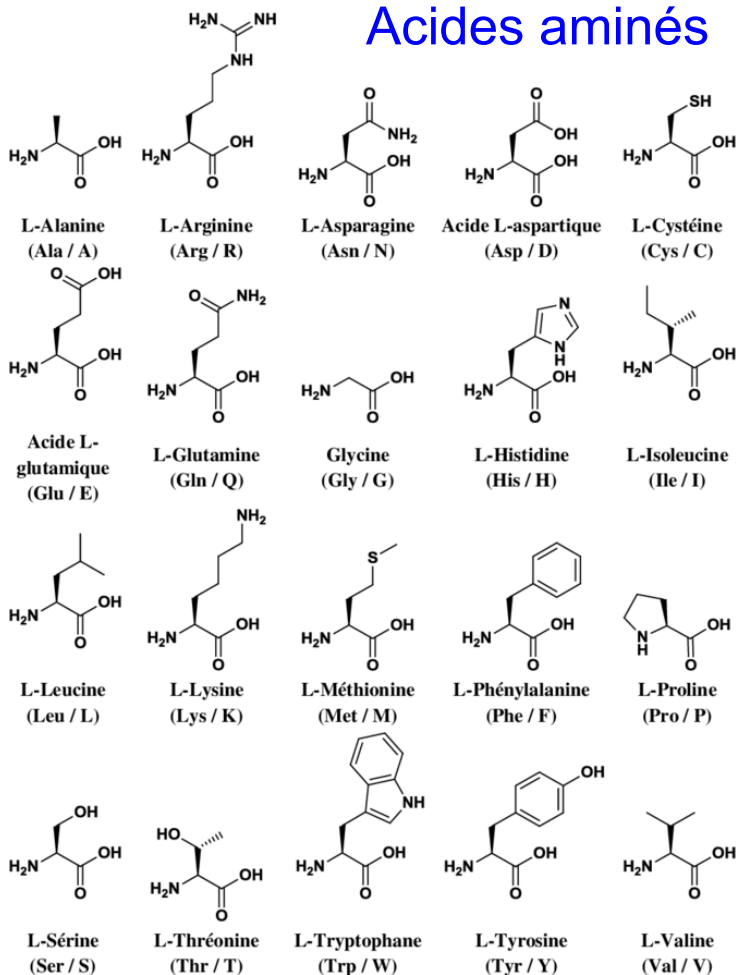
**Enantiomères** : isomères qui sont des images miroir l'un de l'autre.

Diastéréomères  
(diastéréo-isomères) :  
isomères chiraux qui ne  
sont pas des énantiomères.

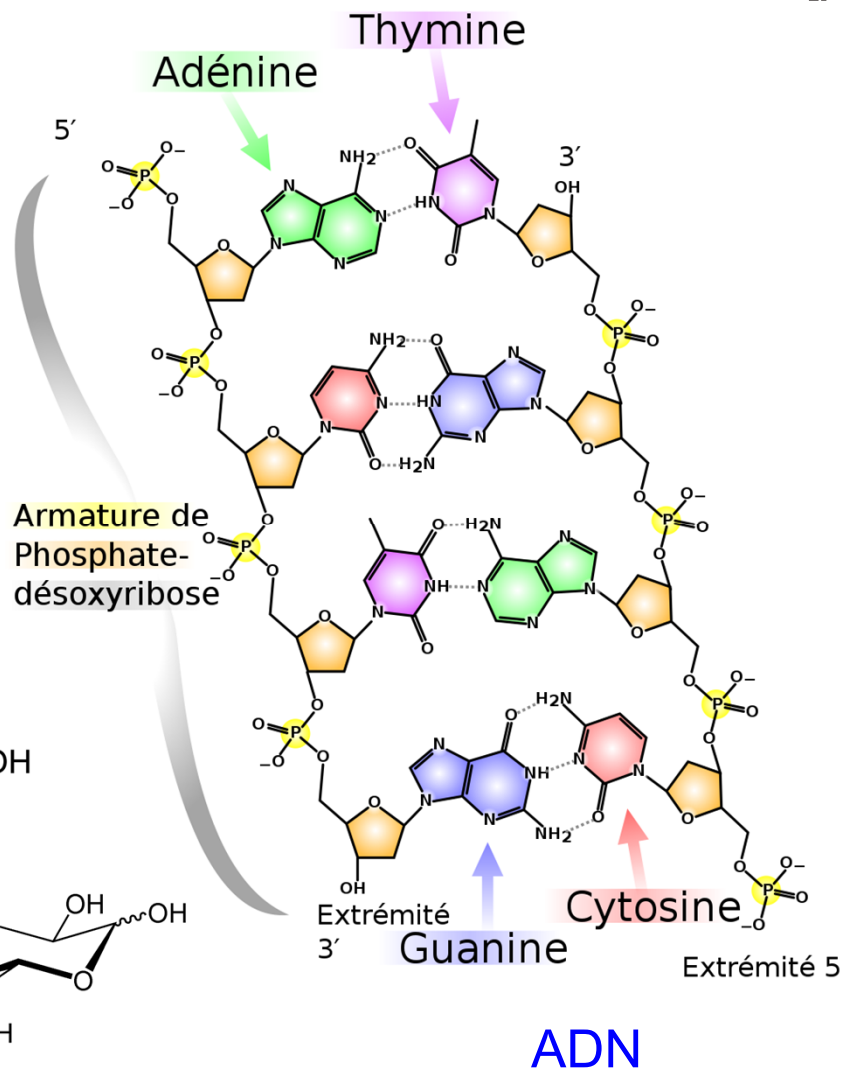
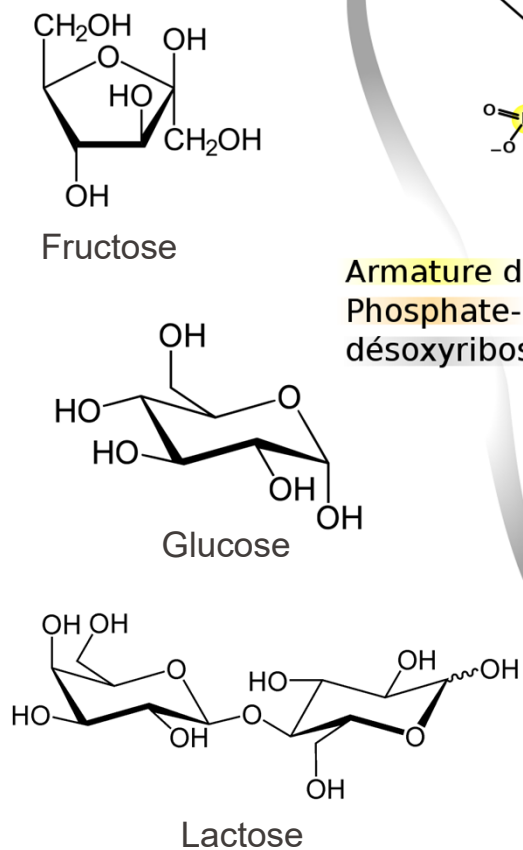
Un mélange équimolaire  
(50:50) de 2 énantiomères est  
appelé : **mélange racémique**.



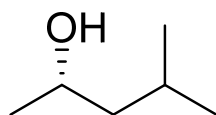
## Acides aminés



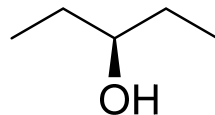
## Sucres



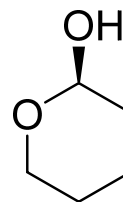
- Quelles structures sont chirales et quelles sont leur chiralité selon Cahn-Ingold-Prelog ?



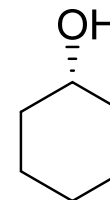
(A)



(B)



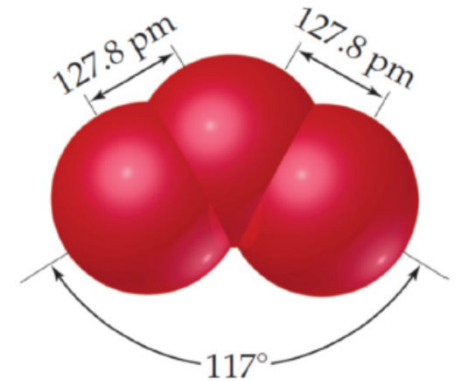
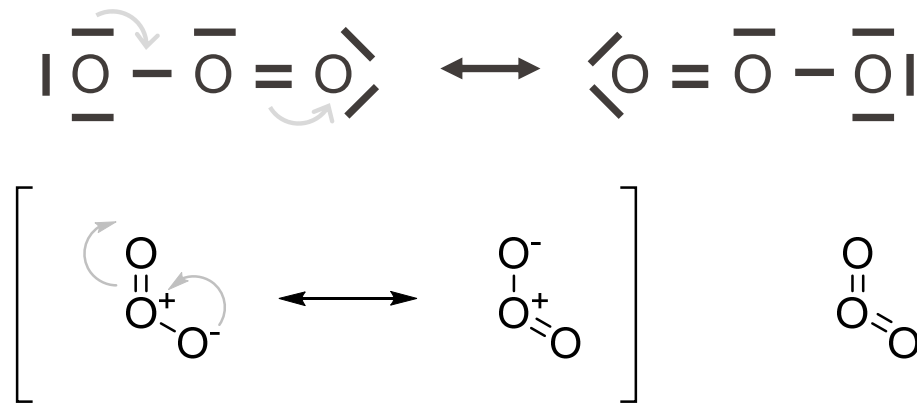
(C)



(D)

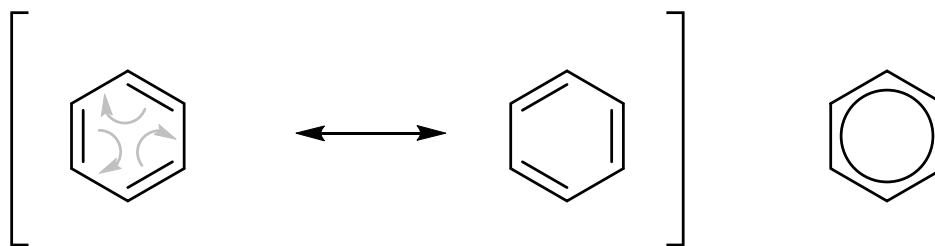
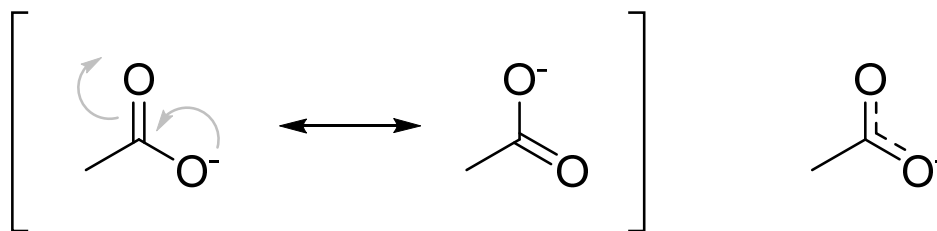
# Structures de résonance

- Structure de Lewis de  $O_3$  (ozone)  $3 \times 6 = 18 e^-$  de valence



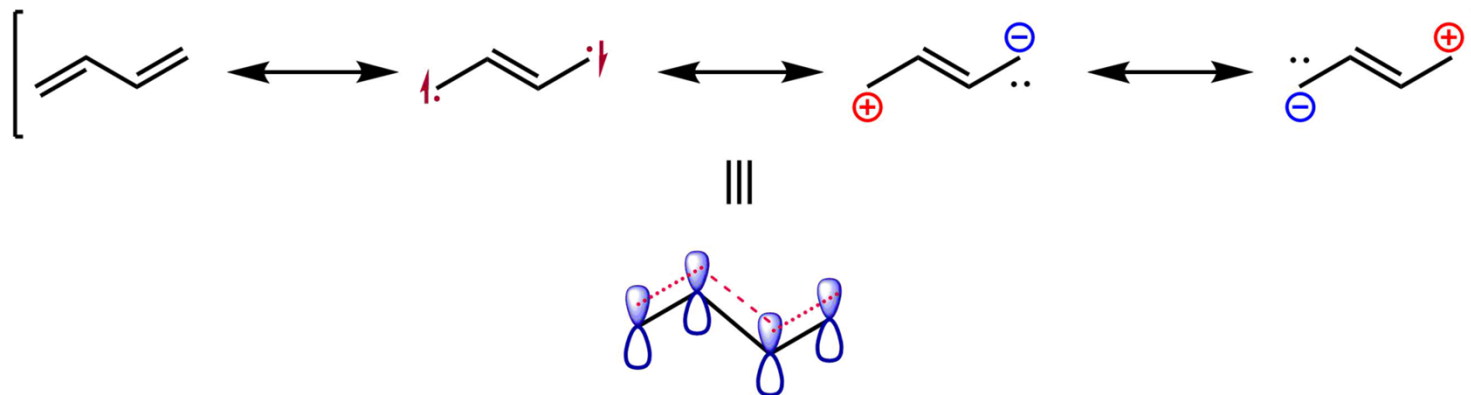
- Résonance** : plusieurs structures de Lewis **équivalentes** nécessaires à sa représentation (les 2 liaisons sont identiques et ont un caractère intermédiaire entre une liaison simple et double: force, longueur).
- Délocalisation** : Les électrons impliqués dans une structure de résonance sont délocalisés dans ce système de liaisons alternées.

# Structures de résonance

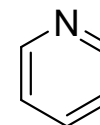
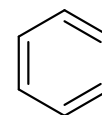
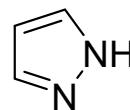
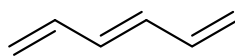
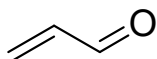
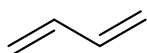


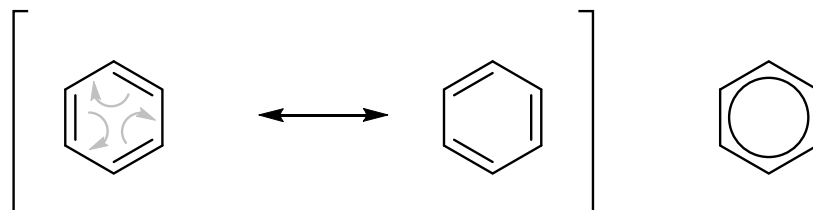
# Délocalisation et système conjugué

- Alternance de doubles et simple liaisons : Les électrons  $\pi$  (pi) dans ces systèmes occupent des orbitales moléculaires délocalisées sur plusieurs atomes. Le système est dit conjugué. Les systèmes conjugués ont plusieurs structures de résonances montrant la délocalisation des électrons pi.



Exemples :



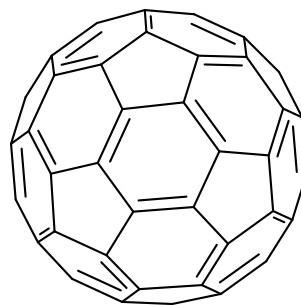
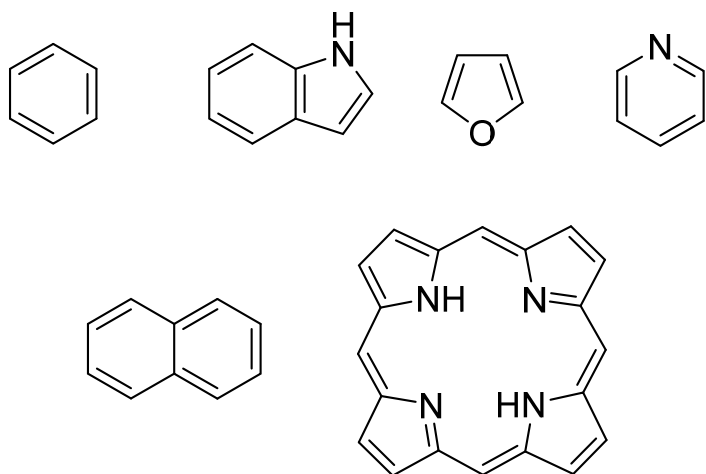


Le benzène est une molécule **aromatique**. Les molécules aromatiques ont une plus grande stabilité (il faut plus d'énergie pour les faire réagir).

## Critères d'aromaticité

- Système **conjugués** d'**électrons délocalisés** occupant une **orbitale moléculaire  $\pi$** , le plus souvent avec une alternance de doubles liaisons et de simples liaisons.
- Structure **coplanaire** (tous les atomes du système dans le même plan).
- Atomes dans un ou plusieurs **cycles**.
- Nombre pair d'électrons  $\pi$  delocaliés, mais pas un multiple de 4.  **$4n + 2$  électrons  $\pi$** , avec  $n = 0, 1, 2, 3, \text{etc.}$  (règle de Hückel)

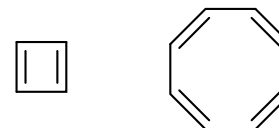
## Aromatiques



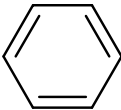
C<sub>60</sub> aromatique ?



Non-aromatiques



- Molécules comportant uniquement du carbone et de l'hydrogène.
- Peuvent être formés de chaînes carbonées, de cycles ou un mélange des deux.
- Peuvent contenir des liaisons simples doubles ou triples.
- Les hydrocarbures sont soit aliphatiques, soit aromatiques

| Type         | Classe  | Exemple  | Nom de l'exemple   |
|--------------|---------|--|--------------------|
| Aliphatiques | Alcanes | $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$   | Ethane             |
|              | Alcènes | $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$   | Ethylène (éthène)  |
|              | Alcynes | $\text{HC}\equiv\text{CH}$   | Acétylène (éthyne) |
| Aromatique   | Arènes  |  | Benzène            |

## Sources

- Pétrole et dérivés du pétrole
- Biomasse
- Solvants

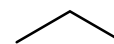
## Propriétés particulières

- Non-polaire et hydrophobe
- Généralement volatile
- Réactivité - < = < ≡

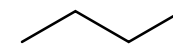
## Exemples



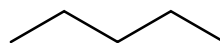
méthane



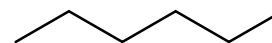
propane



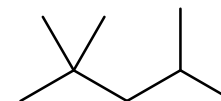
n-butane



n-pentane



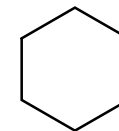
n-hexane



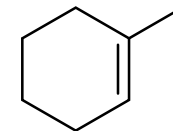
isooctane



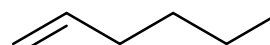
bicyclo[2.2.1]heptane



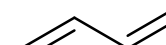
cyclohexane



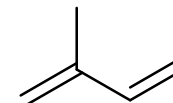
1-méthylcyclohexène



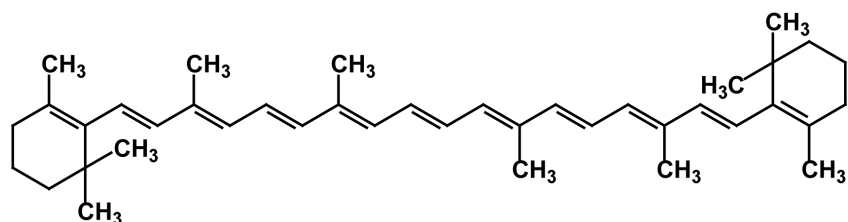
1-hexène



1,3-butadiène



isoprène



β-carotène

# Hydrocarbures aromatiques

## Sources

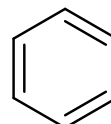
- Pétrole et dérivés du pétrole (BTEX)
- Résidus de combustion (HAP)
- Solvants

## Propriétés particulières

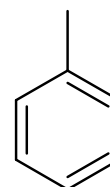
- Non-polaire et hydrophobe
- Généralement volatile
- Généralement toxique et cancérigène
- Réactivité  $Ar < =$

\*Exception à la règle  $4n+2$   
Règle de Huckel pas toujours  
valide pour les composés  
polycycliques.

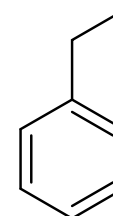
## Exemples



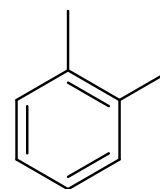
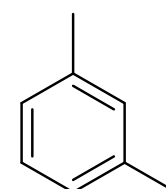
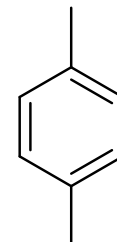
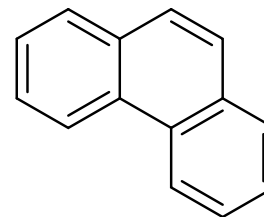
benzène



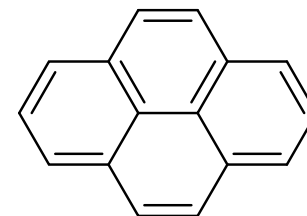
toluène



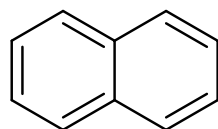
ethylbenzène

B  
T  
E  
X*ortho*-  
xylène*méta*-  
xylène*para*-  
xylène

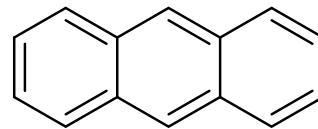
phénanthrène



pyrène\*

H  
A  
P

naphthalène



anthracène

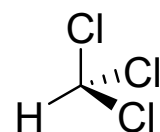
## Sources

- Réfrigérants, aérosols (dont CFC)
- Pesticides (aromatique chloré)
- Solvants (dont lavage à sec)
- Industrie chimie (synthèse)
- Tensioactifs (PFAS)

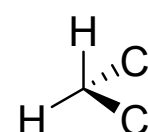
## Propriétés particulières

- Hydrophobe
- Réactivité  $F \ll Cl < Br < I$
- CFC et PFAS quasi inerte (reste dans l'environnement)
- Réaction photochimique des CFC avec l'ozone (trou dans la couche d'ozone)

## Exemples



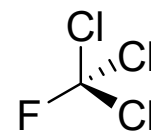
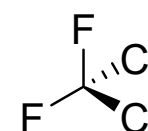
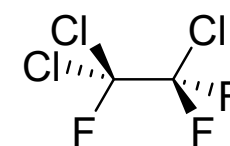
Chloroforme



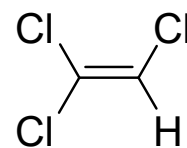
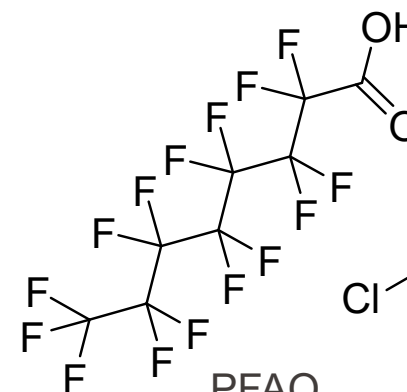
Dichlorométhane



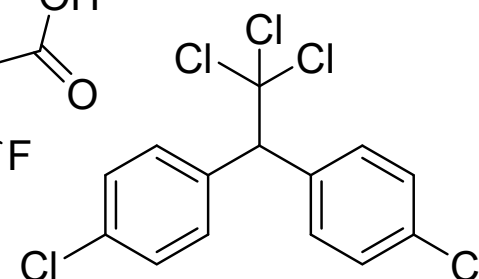
Iodométhane

C  
F  
CTrichlorofluoro-  
méthaneDichlorodifluoro-  
méthane

CFC-113

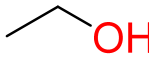
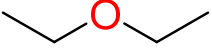
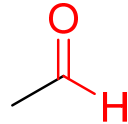
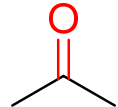
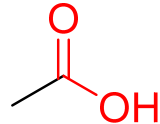
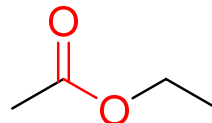
Trichloro-  
éthylène

PFAO



DDT

# Groupes fonctionnels contenant de l'oxygène\*

| Classe             | Formule  | Exemple   | Nom de l'exemple |
|--------------------|----------|---|------------------|
| Alcools            | R-OH     |    | Ethanol          |
| Ethers             | R-O-R'   |    | Diéthyléther     |
| Aldéhydes          | R-CHO    |    | Acétaldéhyde     |
| Cétone             | R-CO-R'  |   | Acétone          |
| Acide carboxylique | R-COOH   |  | Acide acétique   |
| Esters             | R-COO-R' |  | Acétate d'éthyle |

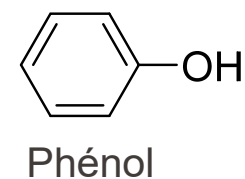
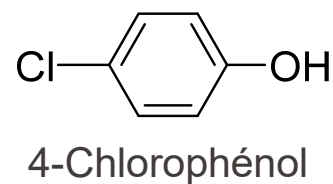
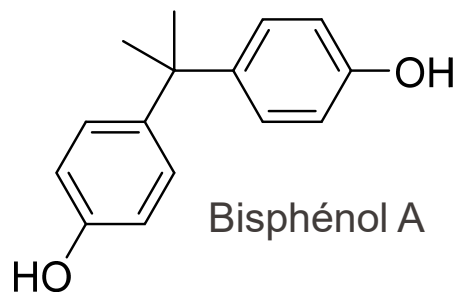
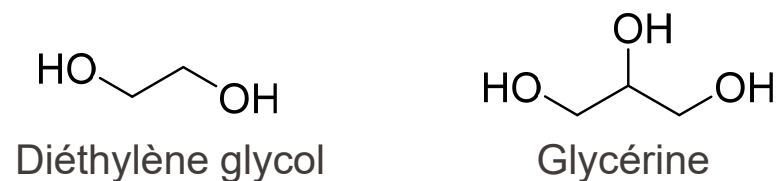
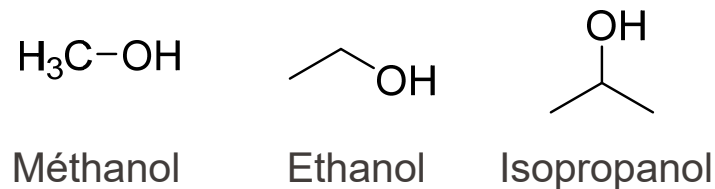
## Sources

- Biomasse
- Solvants et additifs
- Industrie chimique (synthèse)

## Propriétés particulières

- Polarité ++
- Groupe hydrophile (pont hydrogène)
- Réactivité  $R-OH < PhOH$  (plus acide, facilement oxydable)

## Exemples



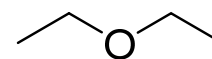
## Sources

- Biomasse
- Solvants et additifs
- Industrie chimique (synthèse)

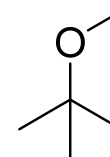
## Propriétés particulières

- Polarité +
- Réactivité  $R-O-R' < R-OH$

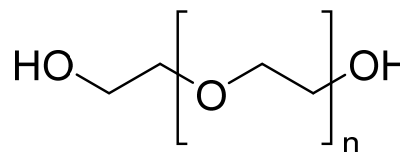
## Exemples



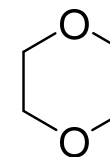
Diéthyléther



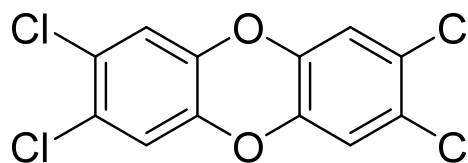
Méthyl *tert*-butyl éther



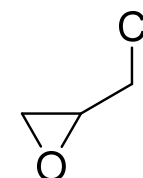
Polyéthylène glycol



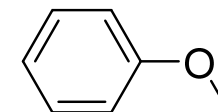
Dioxane



Dioxine



Épichlorohydrine



Méthyl-phényl-éther

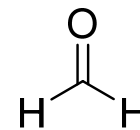
## Sources

- Biomasse
- Solvants
- Industrie chimique (synthèse)

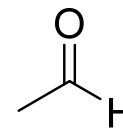
## Propriétés particulières

- Polarité ++
- Réactivité  $\text{CO} < \text{CHO}$
- Généralement odorante

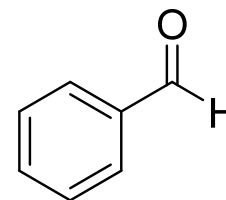
## Exemples



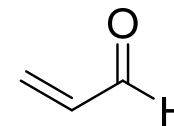
Formaldéhyde



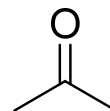
Acétaldéhyde



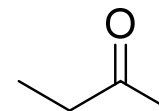
Benzaldéhyde



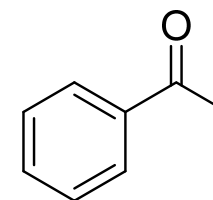
Acroléine



Acétone



2-Butanone



Acétophénone

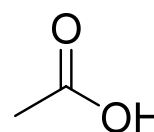
## Sources

- Biomasse
- Herbicides
- Industrie chimique (synthèse)
- Produits de décomposition (métabolisme, oxydation, hydrolyse d'ester, photochimie)

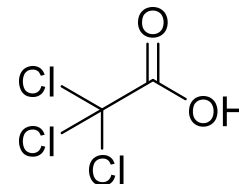
## Propriétés particulières

- Polarité +++
- Groupe hydrophile
- Acides faibles
- Réactivité : Estérification

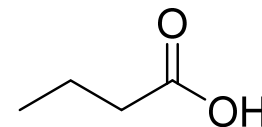
## Exemples



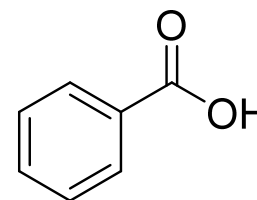
Acide  
acétique



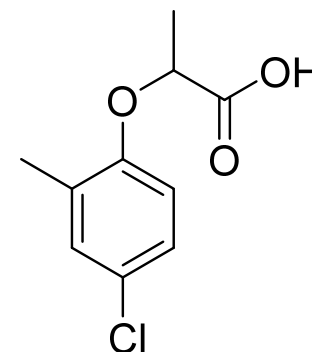
Acide  
trichloroacétique



Acide  
butyrique



Acide  
benzoïque



Mécoprop

## Sources

- Biomasse
- Industrie chimique (synthèse)
- Pesticides

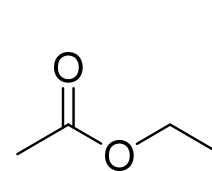
## Propriétés particulières

- Polarité ++
- Réactivité : Hydrolyse ( $\rightarrow$  acide + alcool)

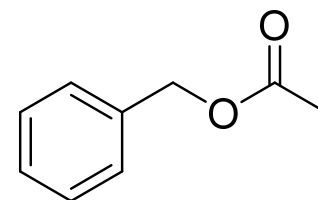
**C=O est appelé une fonction carbonyle**

Elle est présente entre autres dans les groupes fonctionnels aldéhyde, cétone, acide carboxylique, ester et amide (composés carbonylés).

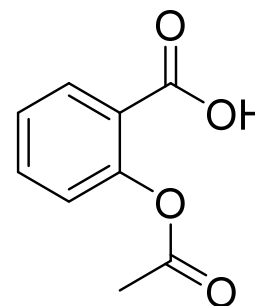
## Exemples



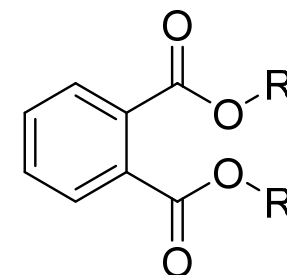
Acétate d'éthyle



Ethanoate de benzyle

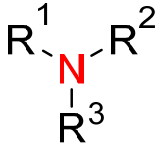
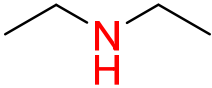
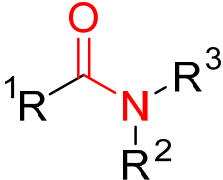
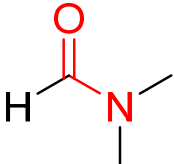
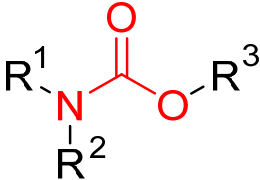
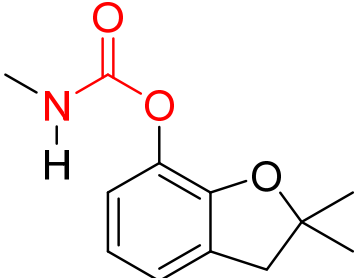


Aspirine

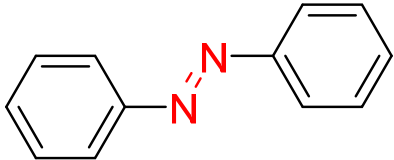
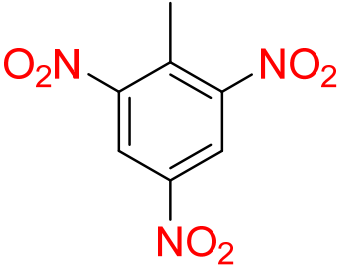


Phtalates  
R = C1-C10

# Groupes fonctionnels contenant de l'azote

| Classe    | Formule   | Exemple   | Nom de l'exemple  |
|-----------|---|---|-------------------|
| Amine*    |    |    | Diéthylamine      |
| Amide*    |    |    | Diméthylformamide |
| Carbamate |  |  | Carbofuran        |

# Groupes fonctionnels contenant de l'azote

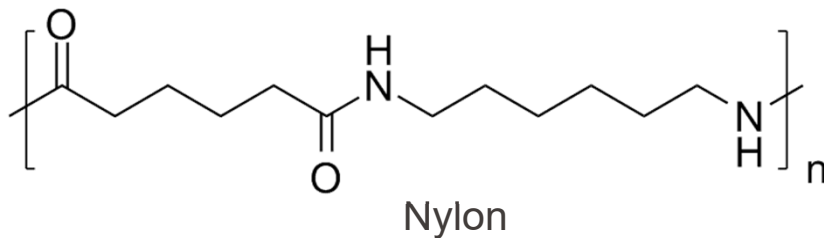
| Classe  | Formule    | Exemple   | Nom de l'exemple |
|---------|------------|---|------------------|
| Azo     | $R-N=N-R'$ |  | Azobenzène       |
| Nitro*  | $R-NO_2$   |  | Trinitrotoluène  |
| Nitrile | $R-CN$     | $H_3C-C\equiv N$  | Acétonitrile     |

## Sources

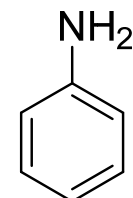
- Biomasse
- Industrie chimique (synthèse)
- Surfactants cationiques (ammonium  $R-NR_3^+$ )

## Propriétés particulières

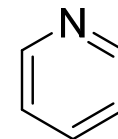
- Polarité +++ ( $NR < NH$ )
- Bases faibles ( $R-NR'_2 + H^+ \rightleftharpoons R-NR'_2H^+$ )
- Réactivité : amine + acide carbox.  $\rightarrow$  amide)



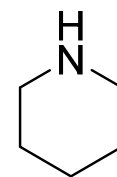
## Exemples



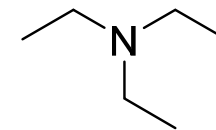
Aniline



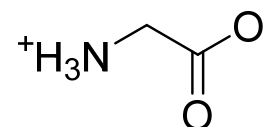
Pyridine



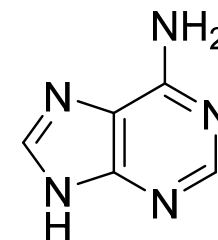
Pipéridine



Triéthylamine



Glycine



Pyrimidine

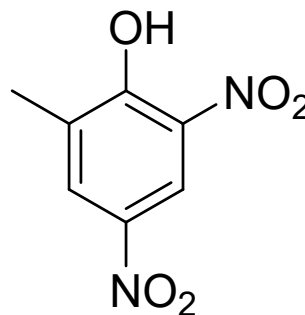
### Sources

- Industrie chimique (synthèse)
- Agrochimie (engrais, herbicide)
- Explosifs
- Réaction avec le Smog
- Combustion de carburant

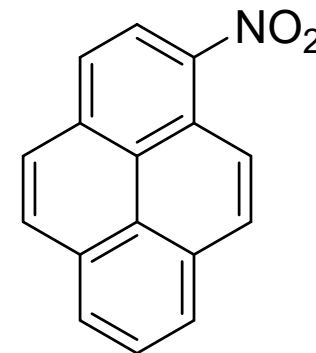
### Propriétés particulières

- Polarité +++
- Groupe électroattracteur
- Réactivité : réduction en amine, peut être oxydant, explosif si beaucoup de NO<sub>2</sub>

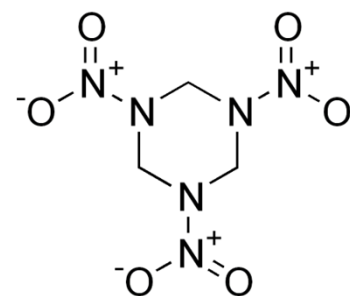
### Exemples



2,4-dinitro-o-cresol



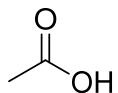
1-nitropyrene



RDX

Noms communs vs règles IUPAC (nomenclature systématique)

## Exemples



Acide acétique

→

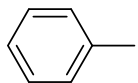
Acide éthanoïque



Acétone

→

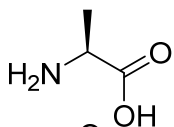
Propanone



Toluène

→

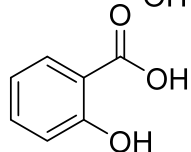
Méthylbenzène



L-Alanine

→

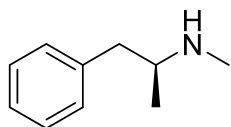
Acide (S)-2-aminopropanoïque



Acide salicylique

→

Acide 2-hydroxybenzoïque



Méthamphétamine

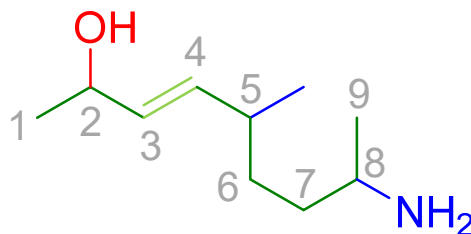
→

(S)-N-méthyl-1-phénylpropan-2-amine

# Nomenclature systématique

Règles IUPAC : nomenclature systématique des molécules organiques

Exemple :



*A savoir : Etre capable de dessiner ou reconnaître la structure développée à partir du nom et de nommer des molécules simples.*

**(E)-8-amino-5-méthyl**non-3-èn-2-ol

Préfixe(s)      racine    suffixe


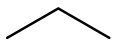
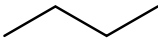
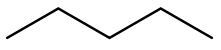
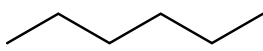
**Préfixes** : Groupes fonctionnels secondaires (positions et types) et configurations

**Racine** : Squelette carboné principal (cyclique ou linéaire, longueur et types de liaisons carbone carbone, incl. positions des insaturations)

**Suffixe** : Groupe fonctionnel principal (positions et famille de la molécule)

# Nomenclature systématique des alcanes

## Alcanes linéaires :

1. Méthane  $\text{CH}_4$
2. Ethane 
3. Propane 
4. Butane 
5. Pentane 
6. Hexane 
- ...

## Cycles

→ ajouter cyclo devant la racine

Exemple : Cyclopropane, cyclobutane, cyclopentane, cyclohexane, ...

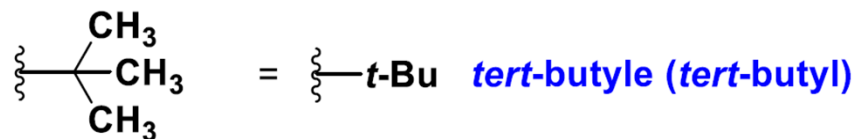
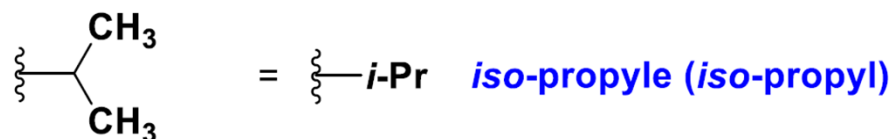
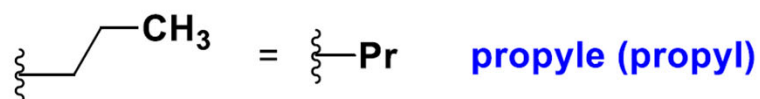
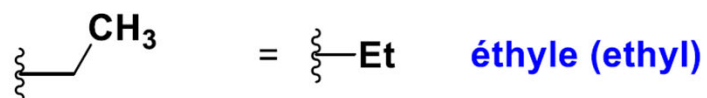
## Longueur du squelette carboné

### Nombre de C

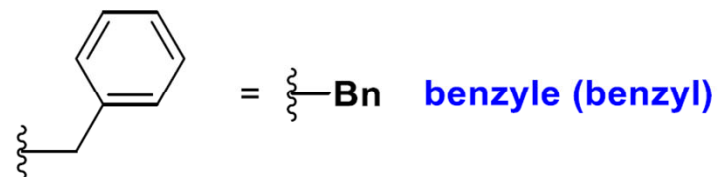
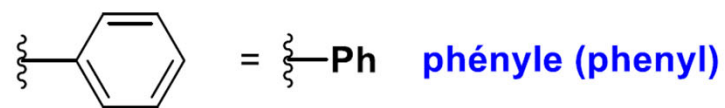
|   |         |     |           |
|---|---------|-----|-----------|
| 1 | → méth- | 10  | → déc-    |
| 2 | → éth-  | 11  | → undéc-  |
| 3 | → prop- | 12  | → dodéc-  |
| 4 | → but-  | 13  | → tridéc- |
| 5 | → pent- | ... |           |
| 6 | → hex-  |     |           |
| 7 | → hept- |     |           |
| 8 | → oct-  |     |           |
| 9 | → non-  |     |           |

# Noms de substituants hydrocarbures

## Substituants aliphatiques /alkyles)



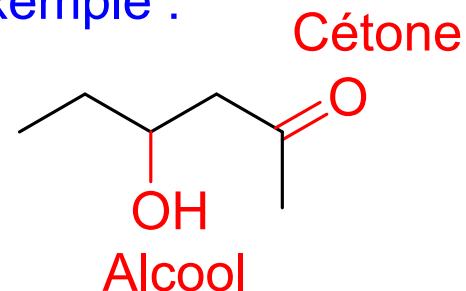
## Substituants aromatiques



Marche à suivre :

1) Identifier les **groupes fonctionnels**

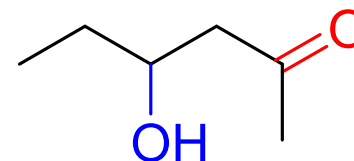
Exemple :



2) Déterminer le **groupe prioritaire** selon l'ordre de priorité suivant. Il sera utilisé comme **suffixe**.

Liste de priorité : acide carboxylique > anhydride > ester > amide > nitrile > aldéhyde > cétone > alcool > amine. Les halogénoalcanes et les éthers ne sont représentés que par des préfixes.

Cétone > alcool  $\Rightarrow$  suffixe **-one**



## Préfixes et suffixes

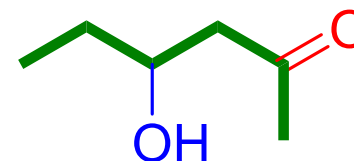
|  | Suffixe                     | Préfixe                                     |
|--|-----------------------------|---|
| Acide carboxylique                     | acide -oïque                | carboxy-                                    |
| Ester -COOR <sup>#</sup>               | -oate de (R <sup>#</sup> )* | (R <sup>#</sup> )oxycarbonyl- *             |
| Amide -CONH <sub>2</sub>               | amide **                    | carbamoyl-                                  |
| Aldéhyde                               | -al                         | oxo-  |
| Cétone                                 | -one                        | oxo-  |
| Alcool                                 | -ol                         | hydroxy-                                    |
| Amine -NR <sup>#</sup> R <sup>##</sup> | amine **                    | (R <sup>#</sup> )(R <sup>##</sup> )amino- * |
| Halogénures -F, -Cl, -Br, -I           |                             | fluoro-, chloro-, bromo-, iodo-             |
| Ether C-OR <sup>#</sup>                |                             | (R <sup>#</sup> )oxy- *                     |

\* (R<sup>#</sup>) indique le préfixe caractéristique du groupe R<sup>#</sup>

\*\* groupes sur N en préfixes : N-(R<sup>#</sup>)-N(R<sup>##</sup>)

Marche à suivre :

- 3) Identifier le **squelette carboné prioritaire** (i.e. portant le groupe prioritaire) qui formera la **racine**.

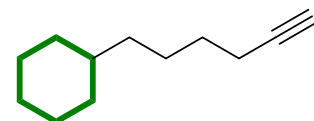


Plusieurs cas de figures :

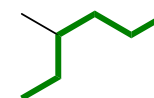
- a) Hydrocarbures sans hétéroatomes  
(insaturations C=C, C≡C possibles)

→ Cycle > chaîne

→ Chaîne longue > chaîne courte



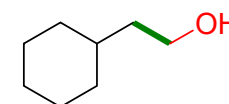
hex-5-yn-1-ylcyclohexane



3-methylhexane

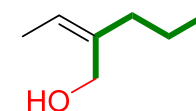
- b) Molécules avec hétéroatomes

→ Cycle/chaîne lié au groupe prioritaire > cycle/chaîne longue



2-cyclohexylethan-1-ol

Les cycles/chaînes restants sont **secondaires** ⇒ **préfixes**



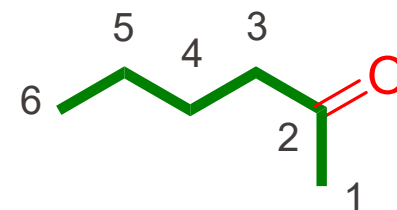
(Z)-2-éthylidènepentan-1-ol

Marche à suivre :

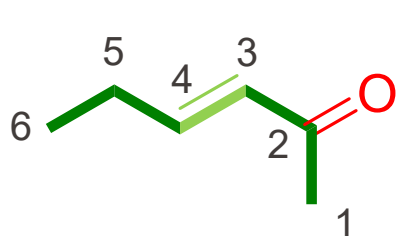
- 4) **Numéroter** le squelette prioritaire en minimisant la position du groupe prioritaire
- 5) Définir le nom de la **racine** en fonction du nombre de carbones dans le squelette principal, le type de squelette (cycle vs chaîne) et la présence d'**insaturation(s)**.

Le nombre de carbone suit la nomenclature des alcanes linéaires (méth-, éth-, pro-, but-, pent-, hex-, ...).

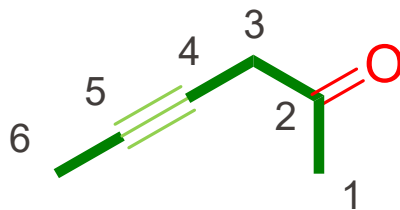
A la fin de la racine, les positions et les types d'**insaturation** sont notés **#-èn-** ou **#-yn-** pour les doubles et triples liaisons, respectivement.



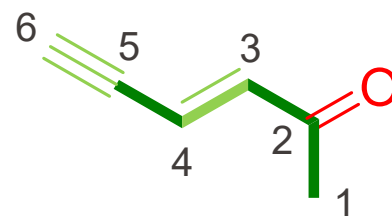
Hexan-2-one



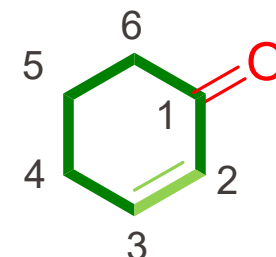
Hex-3-èn-2-one



Hex-4-yn-2-one



Hex-3-èn-5-yn-2-one



Cyclohex-2-èn-1-one

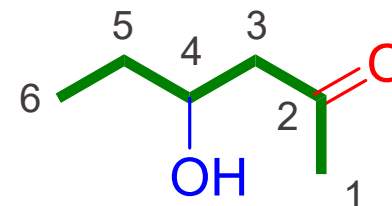
## Marche à suivre :

- 6) Déterminer la position du **groupe prioritaire (suffixe)** et des **groupes secondaires** en fonction de la numérotation définie en 4).

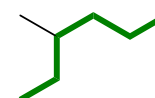
La position est ajoutée sous forme #-

Les **groupes secondaires** avec uniquement des cycles ou chaînes carbonés prennent la terminaison **-yl**.

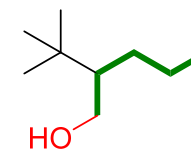
Après la position du groupe sur le squelette prioritaire, un groupe secondaire compliqué (i.e. avec des tirets) est mis entre parenthèse.



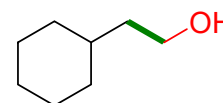
4-hydroxyhexan-2-one



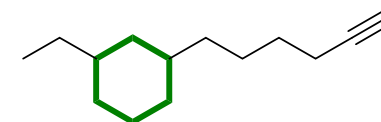
3-methylhexane



2-(*tert*-butyl)pentan-1-ol



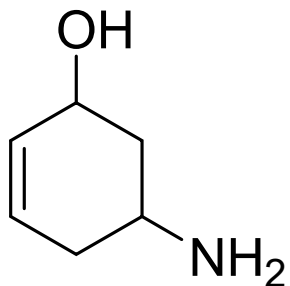
2-cyclohexylethan-1-ol



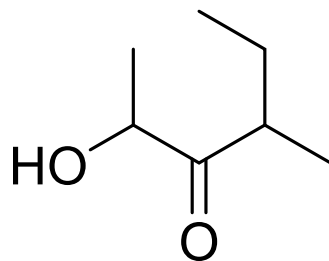
1-ethyl-3-(hex-5-yn-1-yl)cyclohexane

# Question

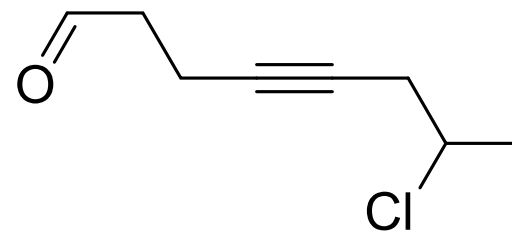
- Quelle est le nom et la position des différents groupes fonctionnels ?



(A)

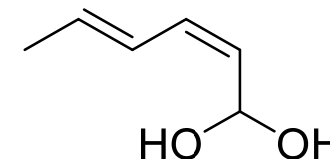
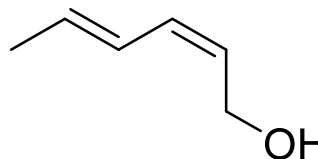
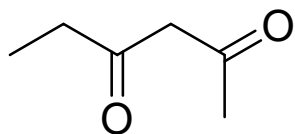
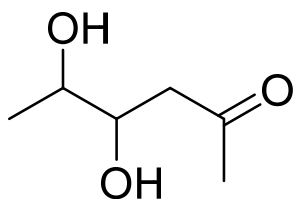


(B)



(C)

Comment faire s'il y a plusieurs même groupes fonctionnels ou insaturations ?



4,5-dihydroxyhexan-2-one

hexane-2,4-dione

(2Z,4E)-hexa-2,4-dièn-1-ol

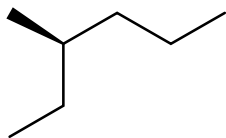
(2Z,4E)-hexa-2,4-diène-1,1-diol

- 1) Ajouter toutes les positions des groupes répétés dans le suffixe, la racine et les préfixes en séparant chaque position par une virgule (e.g. -3,5-). Si le groupe apparaît plusieurs fois sur la même position, ajouter autant de fois la position (e.g. -1,1-).
- 2) Ajouter au suffixe, à la racine et aux préfixes apparaissant plusieurs fois les préfixes di-, tri-, tetra-, penta-, hexa-, etc. sans trait d'union.
- 3) Ajouter un «-a» à la racine dénombrant la longueur de la chaîne et/ou un «-e» à la fin de la racine (afin de faire la liaison entre la consonne de fin de racine et la consonne de début de suffixe).

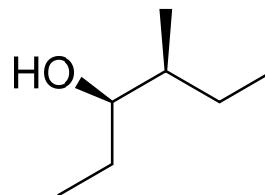
*TIPS : Essayer de prononcer le nom sans les positions !*

# Nomenclature systématique

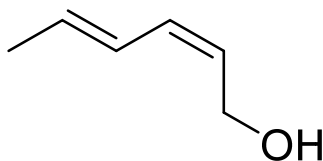
Les **configurations** sont précisées en préfixe, en italique et entre parenthèse. La position est ajoutée, si nécessaire, en la collant à la lettre.



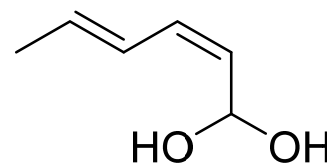
*(R)*-3-méthylhexane



*(3R,4S)*-4-méthylhexan-3-ol



*(2Z,4E)*-hexa-2,4-dièn-1-ol

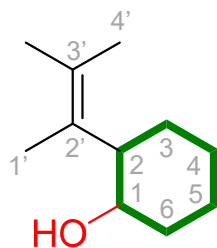


*(2Z,4E)*-hexa-2,4-diène-1,1-diol

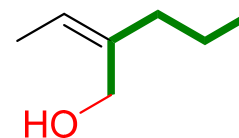
# Nomenclature systématique

Les molécules avec des chaînes latérales ou branchements compliqués ont des numérotations secondaires pour leurs chaînes secondaires. Cette chaîne secondaire est renumérotée en suivant les mêmes règles que la chaîne principale (minimisation des substituants).

On laissera de côté les molécules avec des branchements compliqués pour la partie nomenclature.

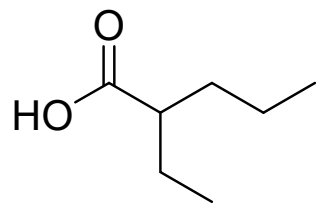


2-(3-methylbut-2-en-2-yl)cyclohexan-1-ol

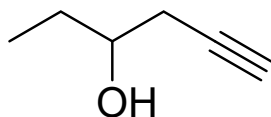


(Z)-2-ethylidènepentan-1-ol

# Questions

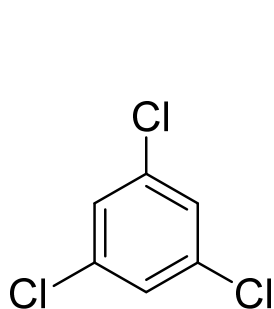


- Acide 2-éthylpentanoïque
- Acide 2-méthylpentanoïque
- Acide 2-propylbutanoïque
- 1-hydroxy-2-éthylpentan-1-one

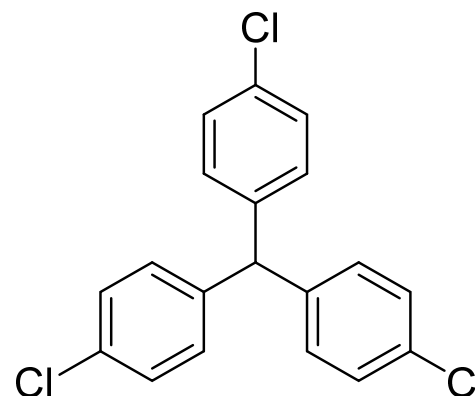


- 4-Hydroxyhex-1-yne
- Hex-1-yn-4-ol
- Hex-5-yn-3-ol

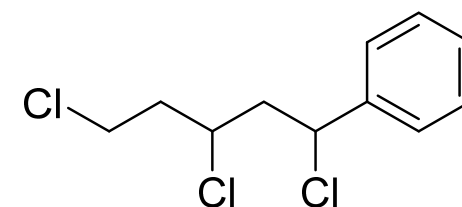
- 1,3,5-trichlorobenzène



(A)

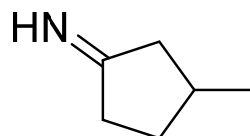


(B)

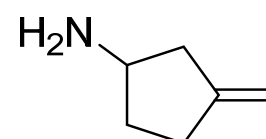


(C)

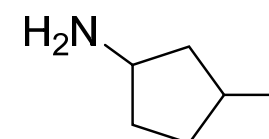
- 3-méthylcyclopentan-1-amine



(D)

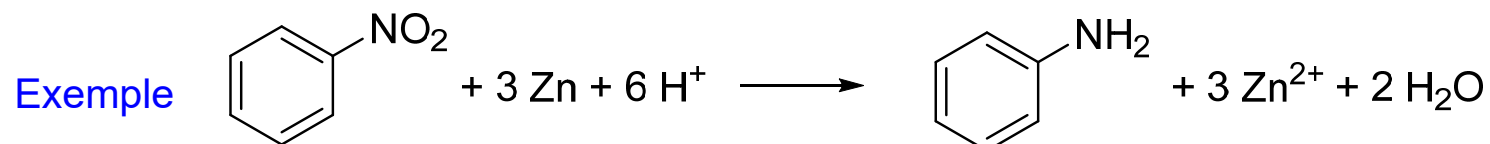


(E)

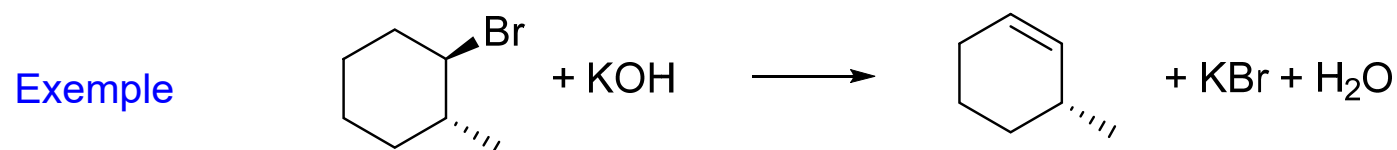


(F)

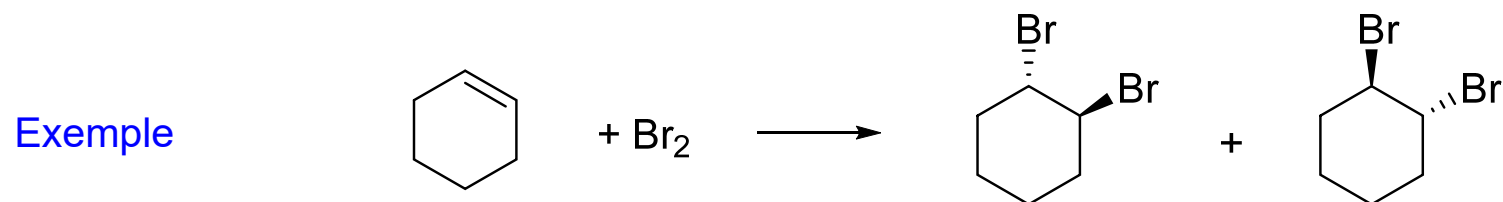
Les groupes fonctionnels peuvent réagir pour se transformer en d'autres groupes fonctionnels : e.g. alcool en cétone (oxydation), nitro en amine (réduction).



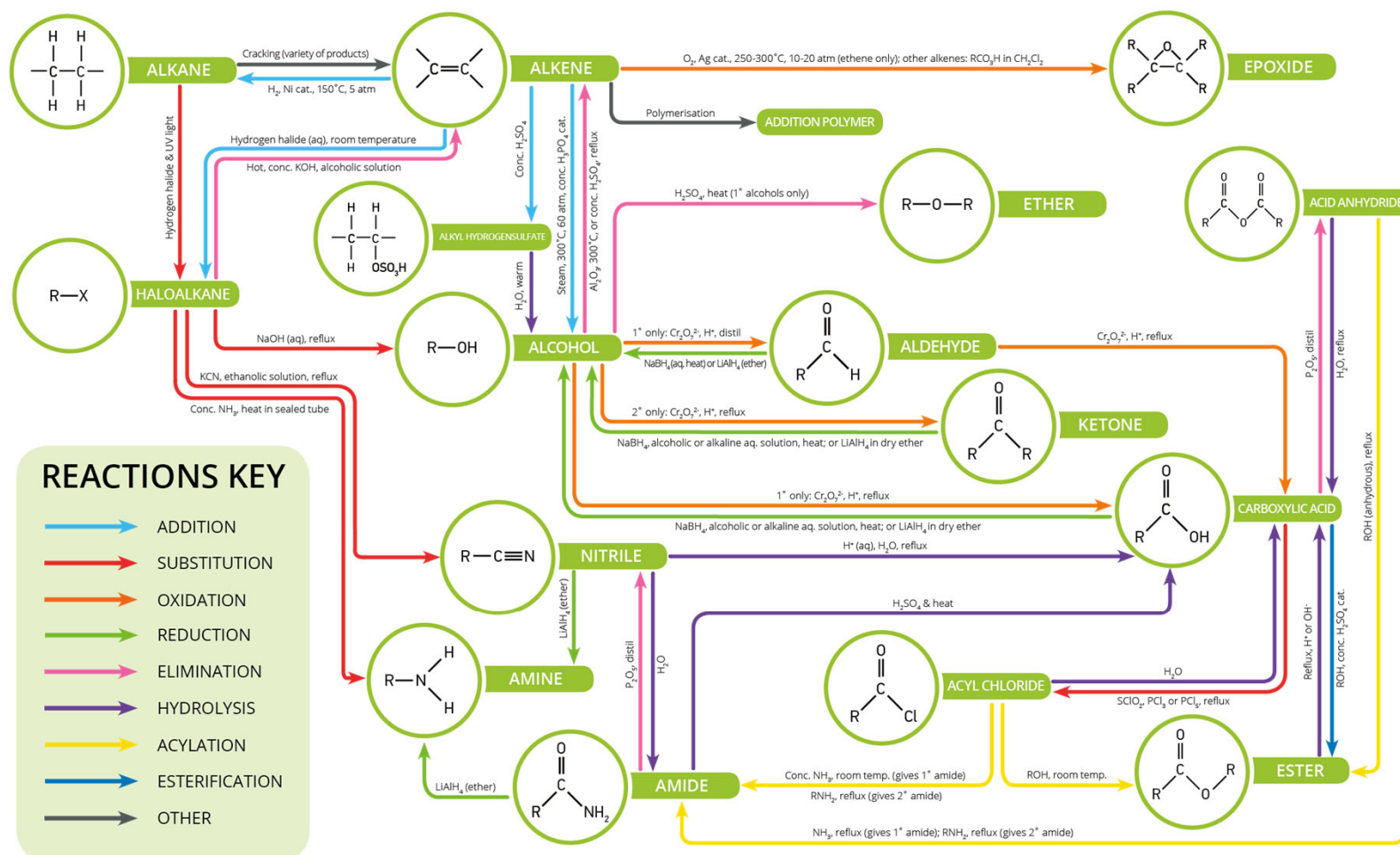
Certains groupes peuvent être remplacés ou partir suite à la formation de nouvelles liaisons (substitution vs élimination).



Certaines réactions donnent plusieurs produits.



# Réactivité en chimie organique



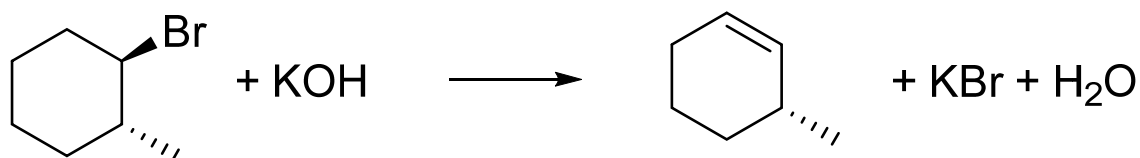
Cours dédié de chimie organique : étude des réactions possibles pour chaque groupe fonctionnel.

Pas le temps ici !

⇒ *But du chapitre: donner les outils de base pour comprendre (et prédire) ces réactions.*

# Réactivité en chimie organique

Une réaction a lieu en cassant des liaisons dans les réactifs et en formant de nouvelles dans les produits. Thermodynamique : voir énergie de liaison.



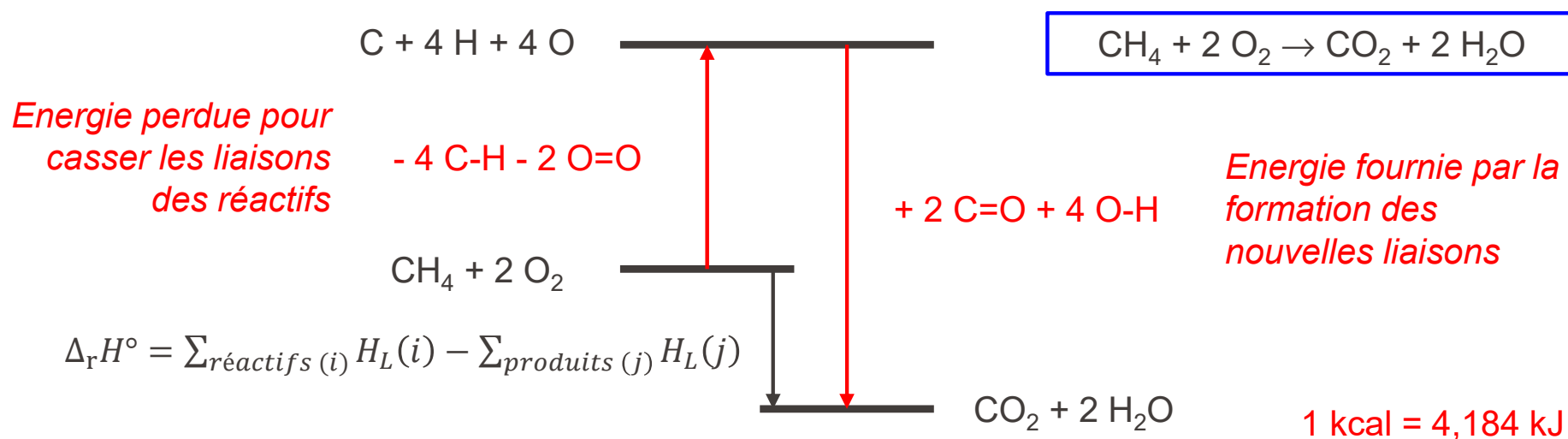
Liaisons C-H et C-Br cassées

Liaisons C=C et O-H formées

Une réaction en chimie organique peut aussi être expliquée par les types de liaisons (simples, doubles ou triples) qui composent les réactifs, par la présence de paires d'électrons non-liants, par l'encombrement stérique des molécules et par leur moment dipolaire (électronégativité des atomes).

# EPFL Energies de liaison

- **Expériences de combustion** : mesure de la chaleur dégagée, on en déduit une valeur moyenne par type de liaison.



*Energies moyennes de liaison (en kcal / mol à 25°C)*

|                  |                  |                  |                  |
|------------------|------------------|------------------|------------------|
| C-H 99 kcal/mol  | N-H 93 kcal/mol  | O-H 111 kcal/mol | C-F 116 kcal/mol |
| C-C 83 kcal/mol  | C-N 73 kcal/mol  | C-O 86 kcal/mol  | C-Cl 81 kcal/mol |
| C=C 146 kcal/mol | C=N 147 kcal/mol | C=O 178 kcal/mol | C-Br 68 kcal/mol |
| C≡C 200 kcal/mol | C≡N 213 kcal/mol |                  | C-I 51 kcal/mol  |

- Les substituants affectent les énergies de liaisons adjacentes. Par exemple, une liaison C-H est plus forte sur un carbone primaire (lié à 1 seul autre C, 98 kcal/mol) qu'un carbone secondaire (lié à 2 autres C, 95 kcal/mol) ou tertiaire (lié à 3 autres C, 92 kcal/mol).
- Les interactions intermoléculaires stabilisent également l'énergie de certaines liaisons ou molécules :

Interactions intermoléculaires

*Fortes* : forces coulombiennes entre ions  
charge–charge : **120-240 kcal/mol**

*Moyennes* : solvatation d'ions  
charge–dipole : **30-100 kcal/mol**

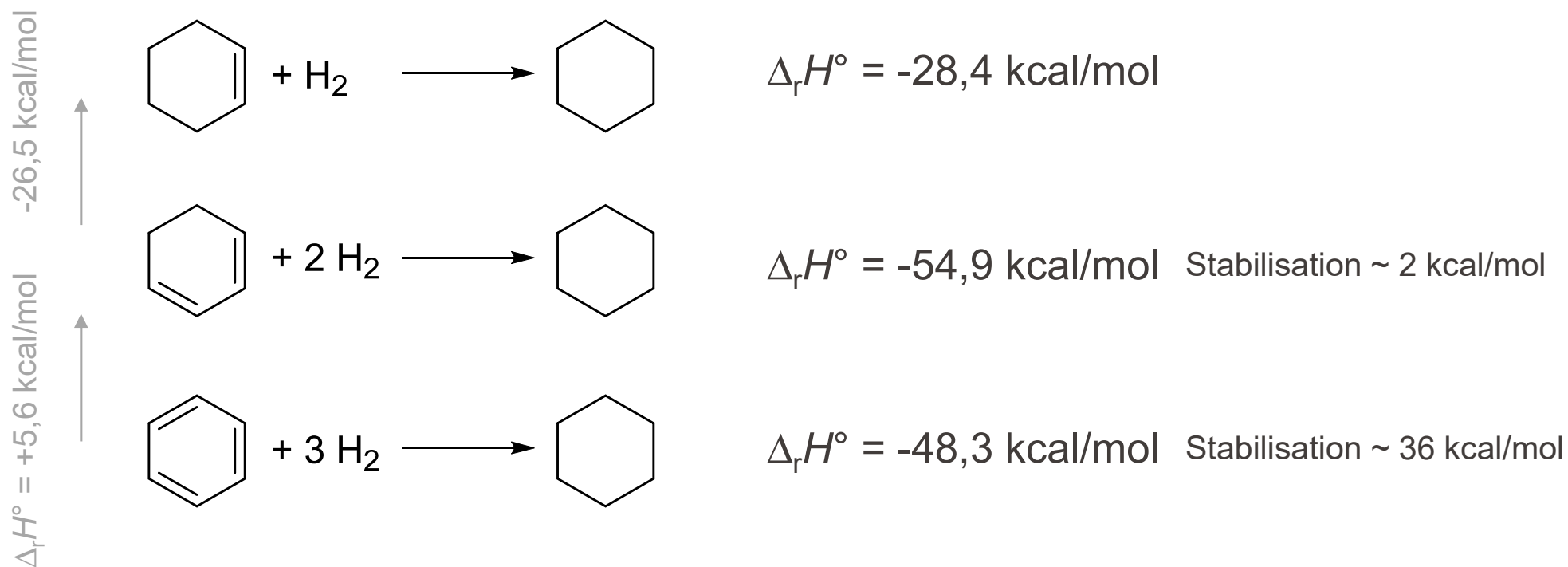
*Faibles* : molécules polaires ou liaison hydrogène  
dipole–dipole : **10-30 kcal/mol**

*Très faibles* : attractions de van der Waals  
dipole–dipole induit : **1-20 kcal/mol**

- Les tensions de cycles, les conformations, la conjugaison et l'aromaticité doivent aussi être pris en compte.

# Energie de liaison : conjugaison et aromaticité

- Comparaison des enthalpies d'hydrogénation du cyclohexène, cyclohexa-1,3-diène et benzène (cyclohexa-1,3,5-triène) :



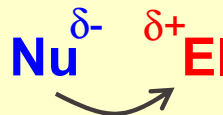
# Réactivité en chimie organique : nucléophile et électrophile

- **Nucléophile (Nu)** : molécule qui aime donner des électrons.
- **Electrophile(EI)** : molécule qui aime les électrons.

*Relié à l'acidité de Lewis des groupes fonctionnels*

La paire d'électrons la plus haute en énergie du nucléophile va « attaquer » la position la plus pauvre en électrons de l'électrophile lors des réactions chimiques.

Le flux d'électrons est indiqué par une flèche partant du nucléophile et arrivant à l'électrophile :



*Utilisé pour expliquer les mécanismes réactionnels*

# Nucléophiles et paires d'électrons

- Les électrons dans les paires d'électrons ne participant pas à une liaison sont en général plus hauts en énergie et plus nucléophiles.



L'eau et l'ammoniac sont deux exemples typiques de ce genre de nucléophiles.

**La nucléophilicité augmente quand l'électronégativité diminue.**



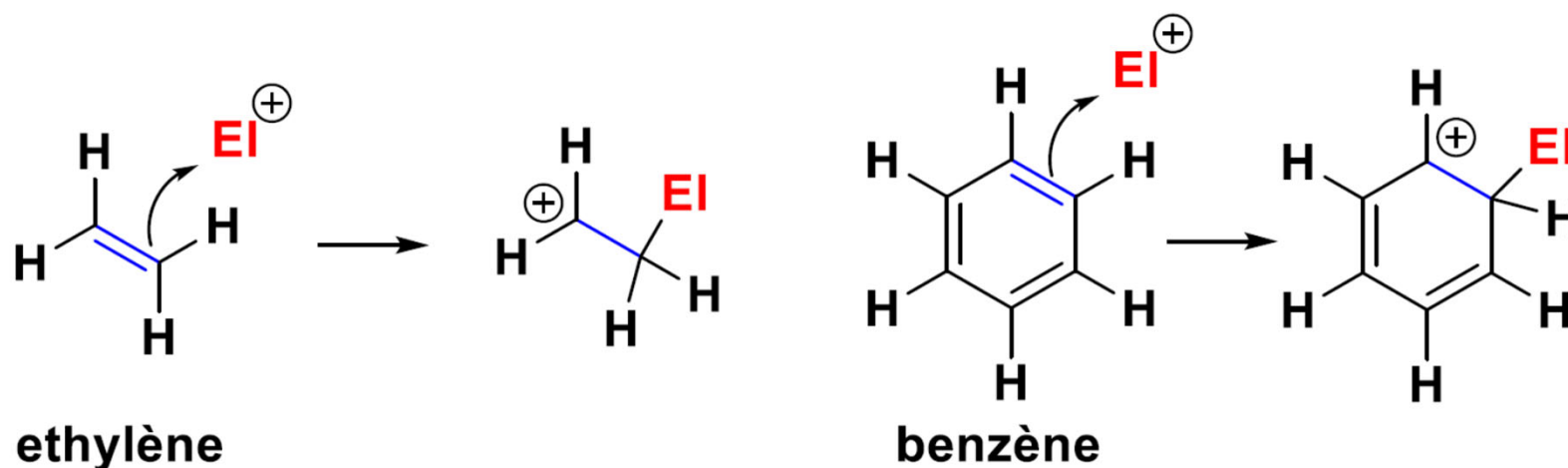
**La nucléophilicité augmente avec la charge.**



**Remarque:** dans ces exemples, le nucléophile est neutre et l'électrophile positif, mais de nombreuses autres options sont possibles. (nucléophile négatif, électrophile neutre, ...) **La charge totale doit toutefois être conservée à chaque étape d'une réaction.**

# Nucléophiles et doubles liaisons

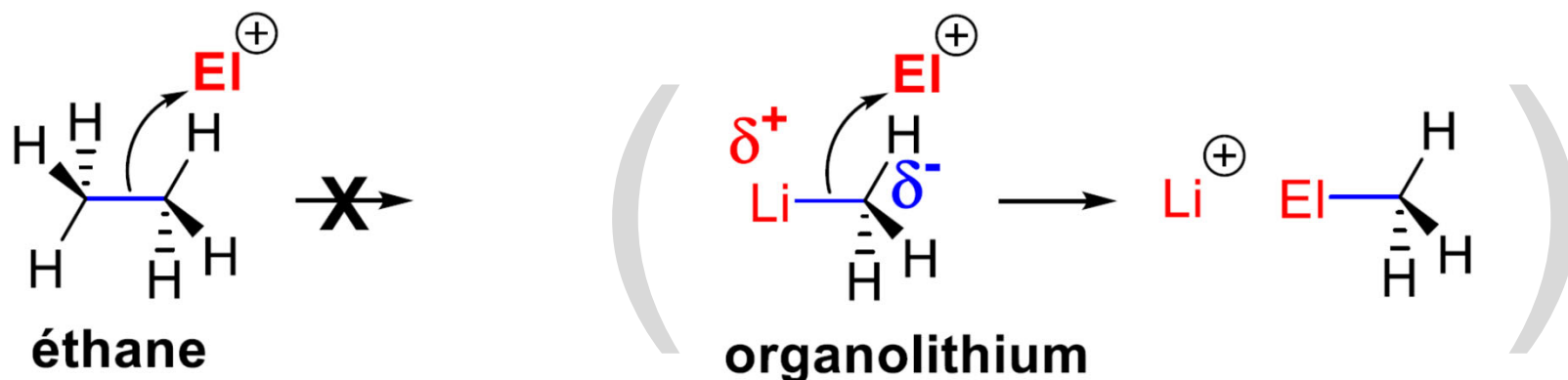
- Ce cas est moins favorable, car une double liaison est «perdue», sauf si elle peut être reformée dans une réaction suivante.



Les alcènes et les cycles aromatiques sont des exemples typiques de ce genre de nucléophiles. Le flux d'électrons est indiqué par une flèche qui part de la double liaison et conduit à une nouvelle liaison avec l'électrophile. Attention, pour les substrats non symétriques, il y a deux possibilités pour former la nouvelle liaison.

# Nucléophiles et liaisons simples

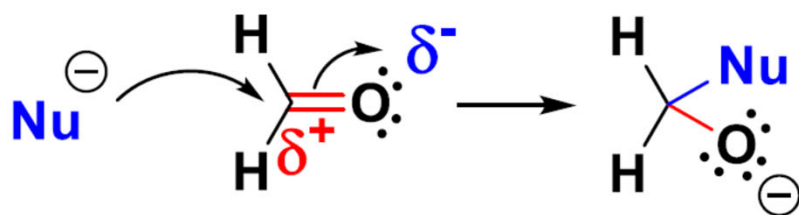
- En principe, une liaison simple est brisée lors d'un tel procédé, ce qui est défavorable. (Les liaisons très polarisées constituent une importante exception.)



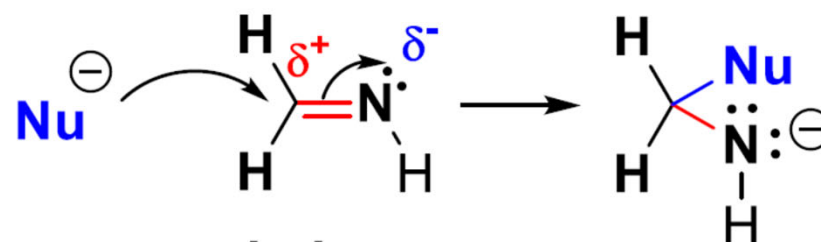
Les liaisons carbone-carbone des alcanes ne réagissent en général pas comme nucléophiles. Il faut une très forte polarisation (différence d'électronégativité) pour que la liaison simple réagisse comme nucléophile. C'est le cas par exemple pour les réactifs «organométalliques», combinant un atome de carbone et un métal électropositif comme le lithium.

# Electrophiles et doubles liaisons

- En brisant une double liaison, il est possible de «faire de la place» au nucléophile. La stabilisation de la paire d'électrons formée est essentielle.



**carbonyles**



**imines**

Les carbonyles (C=O) et les imines (C=N) sont des exemples typiques de ce genre d'électrophiles. Le flux d'électrons est indiqué par une flèche qui part du nucléophile pour former une nouvelle liaison, et une seconde flèche pour briser la double liaison pour former une paire d'électrons. Cette seconde étape est nécessaire pour respecter l'octet.

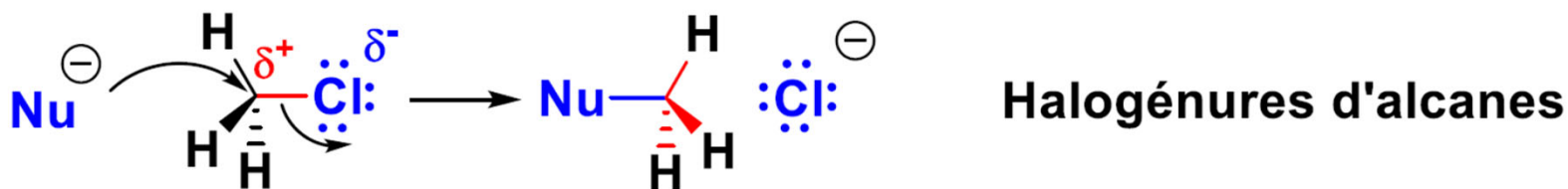
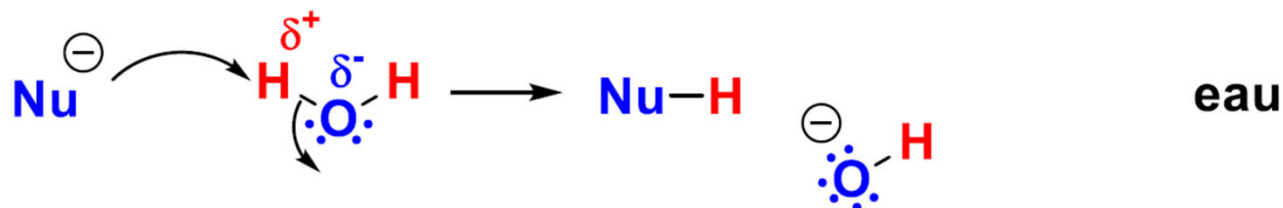
**L'électrophilicité augmente quand l'électronégativité augmente:**



**Les charges partielles sont plus fortes et la charge négative est mieux stabilisée sur l'atome électronégatif.**

# Electrophiles et liaisons simples

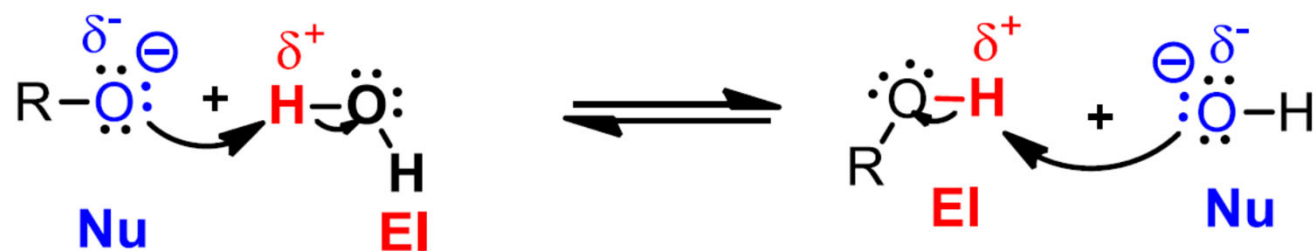
- En brisant une liaison simple, il est possible de «faire de la place» au nucléophile. Cela n'est possible cependant que si la liaison est fortement polarisée.



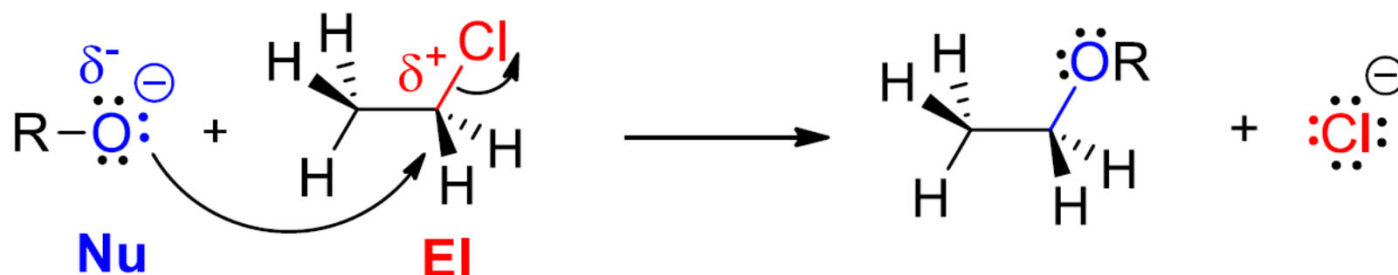
L'eau et les composés halogénés sont deux exemples typiques de ce genre d'électrophiles. Le flux d'électrons est indiqué par une flèche qui part du nucléophile pour former une nouvelle liaison, et une seconde flèche pour briser la liaison simple et former une paire d'électrons. La classification de la force des électrophiles est difficile, l'acidité (liaisons avec l'hydrogène) sera discutée dans ce sens.

# Exemples de réactions électrophile-nucléophile

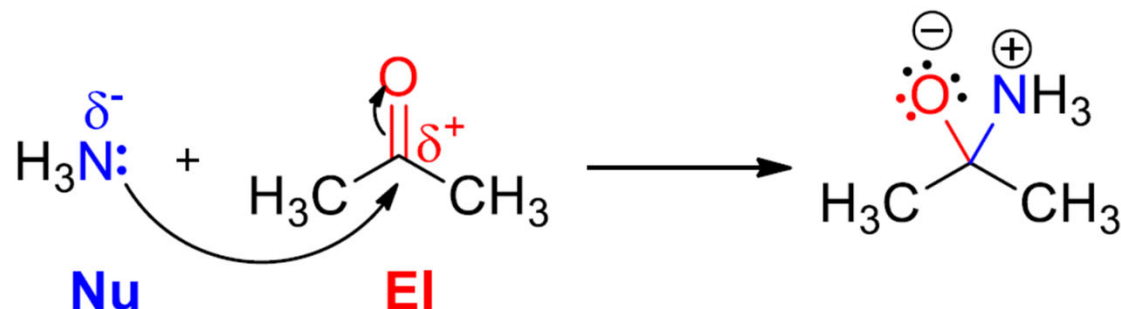
Réaction Acide-Base



Substitution



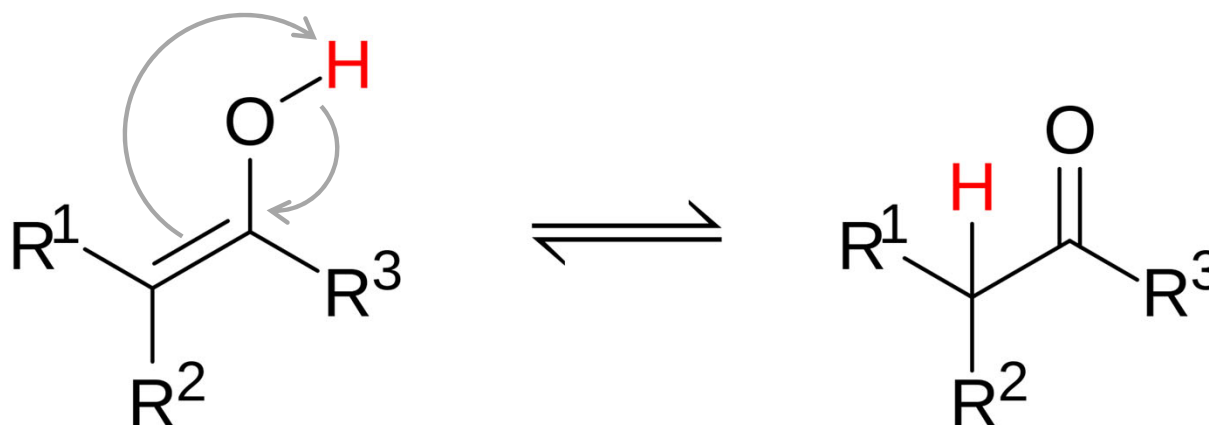
Addition



# Tautomérisation

Certaines combinaisons de groupes fonctionnels permettent d'avoir une interconversion facile et réversible entre deux isomères structuraux, appelés **tautomères**, par transfert d'un hydrogène et changement de place d'une double liaison.

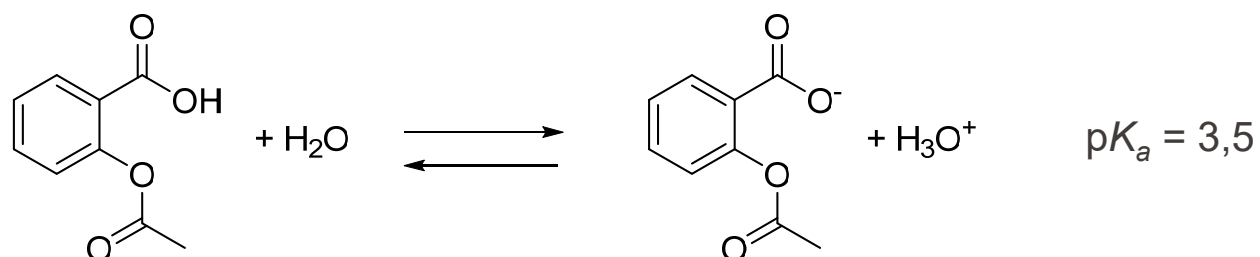
Par exemple : tautomérisation céto-énolique



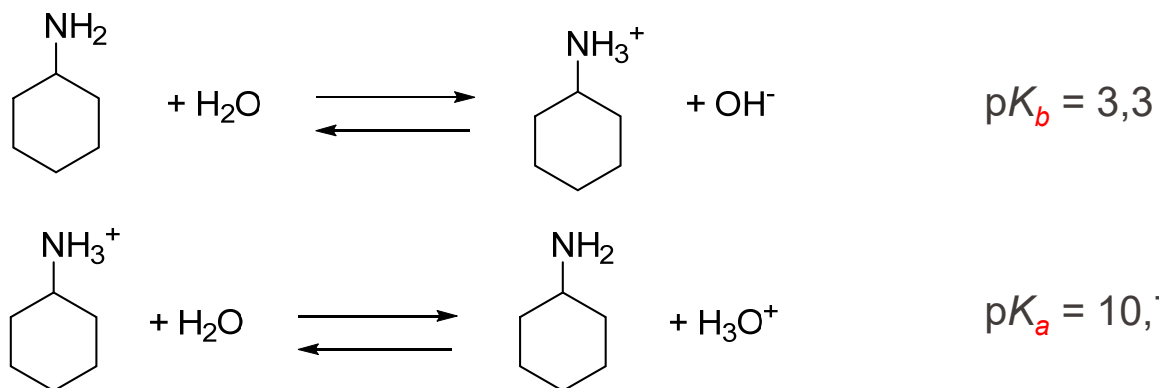
Catalysée par une base ou un acide

# Acidité des groupes fonctionnels

- Les groupes acides carboxylique sont des acides faibles.



- Les groupes amine sont des bases faibles.



# Tableau des $pK_a$

Plus la base conjuguée est stable ou stabilisée par un substituant sur la molécule, plus l'acide est fort ( $pK_a$  petit), plus on stabilise l'acide (la forme protonée), plus la base est forte ( $pK_a$  grand).

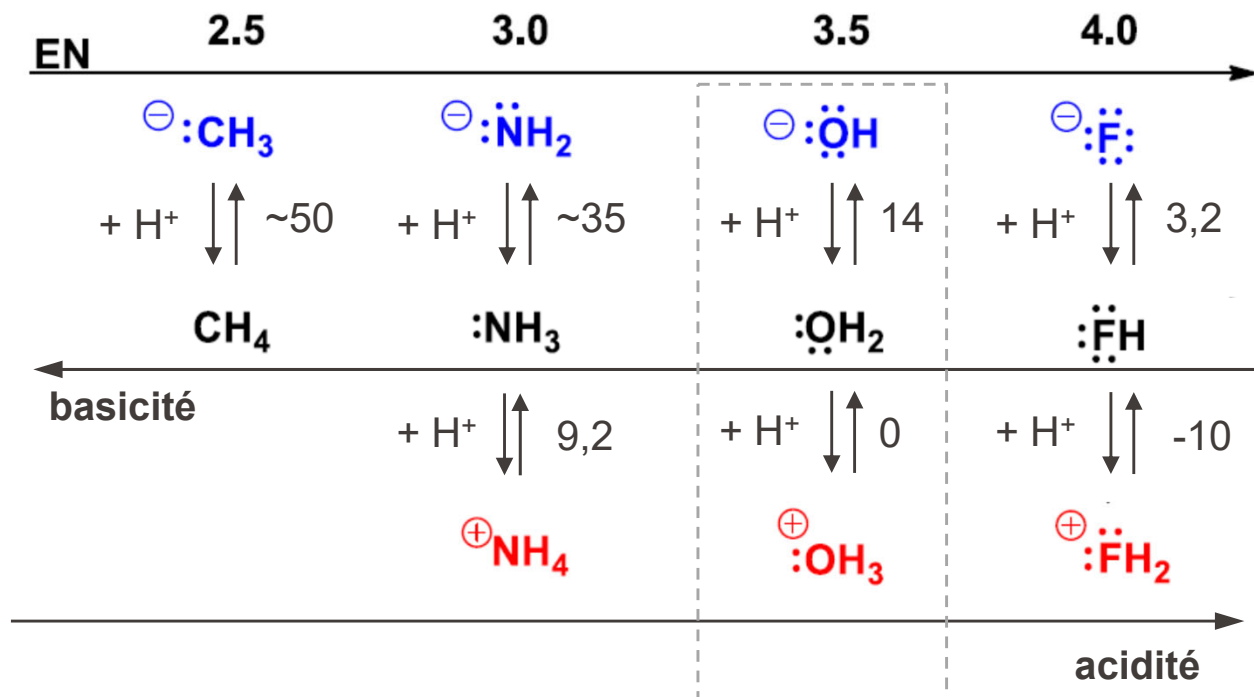
On va explorer différents effets qui influencent et expliquent l'acidité en général et en particulier dans les molécules organiques.

Short  $pK_a$  table

| Functional group  | Example  | Stronger acid | $pK_a$ | conjugate base  | Weaker base |
|-------------------|--|---------------|--------|---|-------------|
| Hydroiodic acid   | $\text{H}-\ddot{\text{I}}:$  |               | -9     | $:\ddot{\text{I}}:^{\ominus}$   |             |
| Carboxylic acids  | $\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\ddot{\text{O}}\text{H}$ |               | 5      | $\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\ddot{\text{O}}:^{\ominus}$ |             |
| Protonated amines | $\text{NH}_4^+ : \ddot{\text{Cl}}:^{\ominus}$  |               | 10     | $:\text{NH}_3$  |             |
| Thiol             | $\text{R}-\ddot{\text{S}}-\text{H}$  |               |        | $\text{R}-\ddot{\text{S}}:^{\ominus}$   |             |
| Water             | $\ddot{\text{O}}-\text{H}$   |               | 14     | $^{\ominus}\ddot{\text{O}}\text{H}$   |             |
| Alkyne            | $\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$                                 |               | 25     | $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}:^{\ominus}$  |             |
| Amine             | $:\text{NH}_3$   |               |        | $^{\ominus}\ddot{\text{N}}\text{H}_2$   |             |
| Hydrogen          | $\text{H}-\text{H}$  |               | ~35    | $\text{H}^{\ominus}$  |             |
| Alkane            | $\text{CH}_4$  |               | ~50    | $^{\ominus}\text{CH}_3$   |             |

A vertical arrow on the left points downwards from the top (stronger acid) to the bottom (weaker acid).  
 A vertical arrow on the right points upwards from the bottom (stronger base) to the top (weaker base).  
 A large vertical box encloses the conjugate base structures from Hydroiodic acid to Alkyne.

# Effet de l'électronégativité sur l'acidité

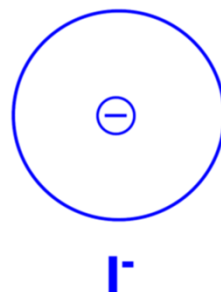
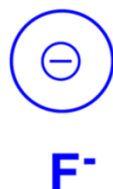


L'électronégativité des atomes sur lequel un H est lié affecte l'acidité de ce proton. Une électronégativité forte favorise la forme avec des paires d'électrons non-liantes et des charges. Cela augmente l'acidité car la base conjuguée est stabilisée par l'électronégativité.

# Effet de l'acidité de Lewis sur l'acidité de Brønsted

**Acides/bases de Lewis durs :**

forte densité de charge,  
charges localisées,  
petits atomes/ions



**Acides/bases de Lewis mous :**

faible densité de charge,  
charges délocalisées,  
gros atomes/ions

Un proton est un acide de Lewis dur (petite taille, charge positive localisée).  
Les liaisons avec des bases de Lewis dures seront donc plus fortes qu'avec  
des bases de Lewis molles.



# Effet de l'acidité de Lewis sur l'acidité de Brønsted

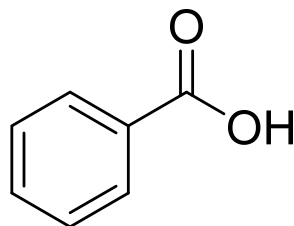
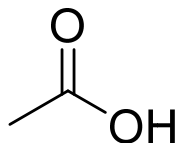
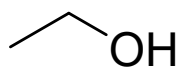
|                       | HI  | HBr | HCl | HF  |
|-----------------------|-----|-----|-----|-----|
| EN                    | 2.5 | 3.0 | 3.2 | 4.0 |
| rayon des atomes (pm) | 134 | 114 | 99  | 68  |
| rayon H: 37 pm        |     |     |     |     |
| $pK_a$                | -11 | -9  | -7  | 3.2 |

La charge négative est mieux stabilisée lorsqu'elle est délocalisée ou dispersée autour d'un gros atome. Par conséquent, l'acidité augmente avec la taille des atomes et de manière générale lorsque la base conjuguée est molle du point de vue de Lewis.

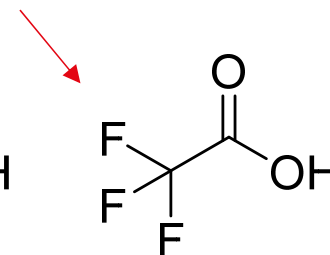
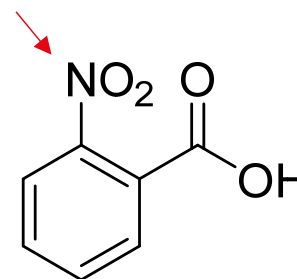
# Effet de la charge induite sur l'acidité

Effet dû aux substituants sur une molécule organique :

Exemples :



Electro-attracteur



$pK_a = 15,9$

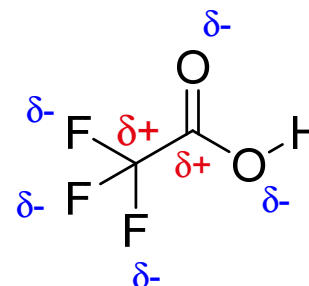
4,75

4,2

2,2

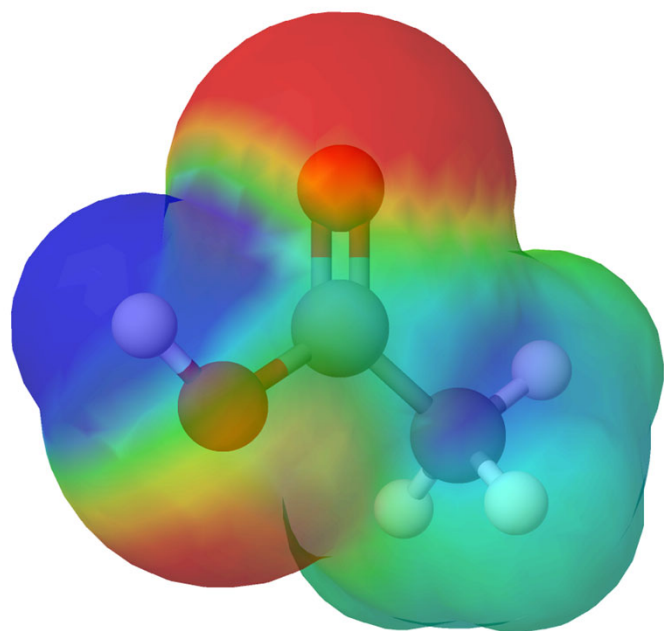
0,3

**Effet inductif** : l'influence des charges partielles (due aux différences d'EN) est transmise à travers les liaisons et diminue avec la distance.

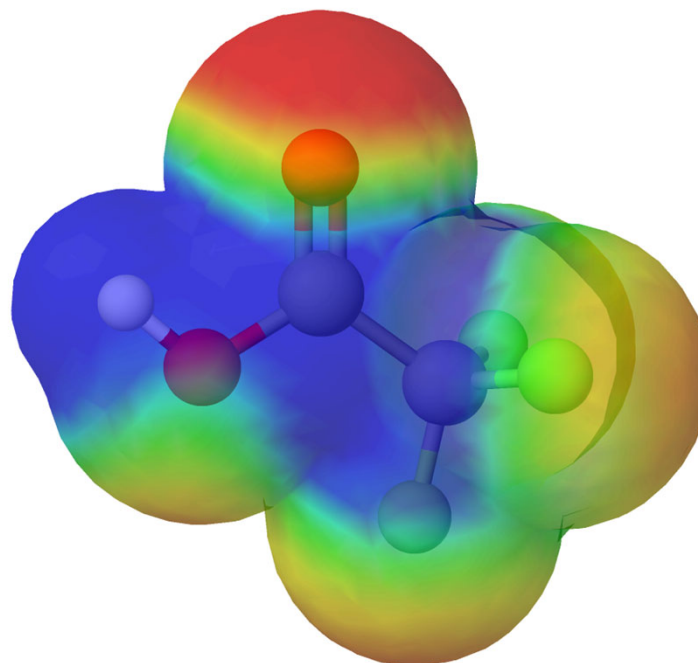


Liaisons O-H affaiblies, car O moins riches en densité électronique

# Effet de la charge induite sur l'acidité



$\text{CH}_3\text{COOH}$



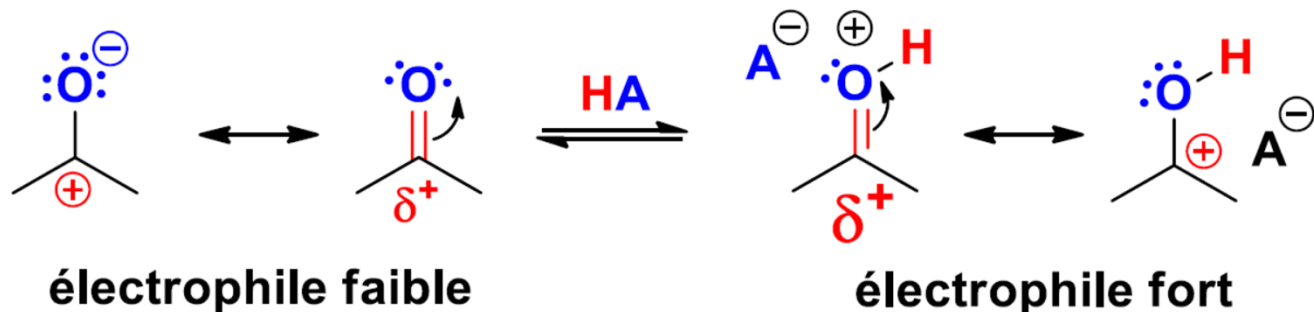
$\text{CF}_3\text{COOH}$



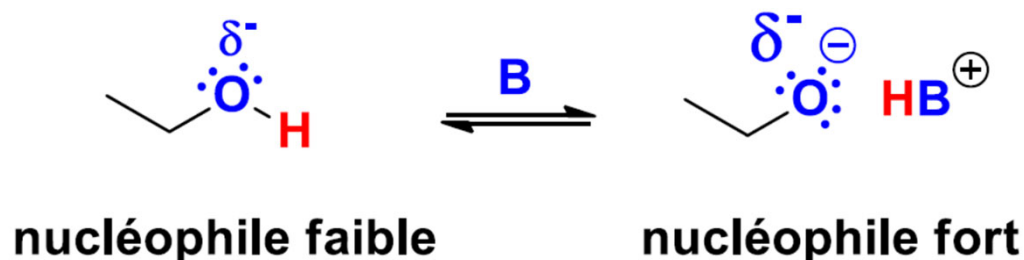
# Acide-base vs nucléophile-électrophile

- Les acides et les bases jouent un rôle essentiel pour initier les réactions par la formation de nucléophiles et d'électrophiles plus forts.

La protonation d'une molécule diminue sa densité électronique et la rend plus électrophile.

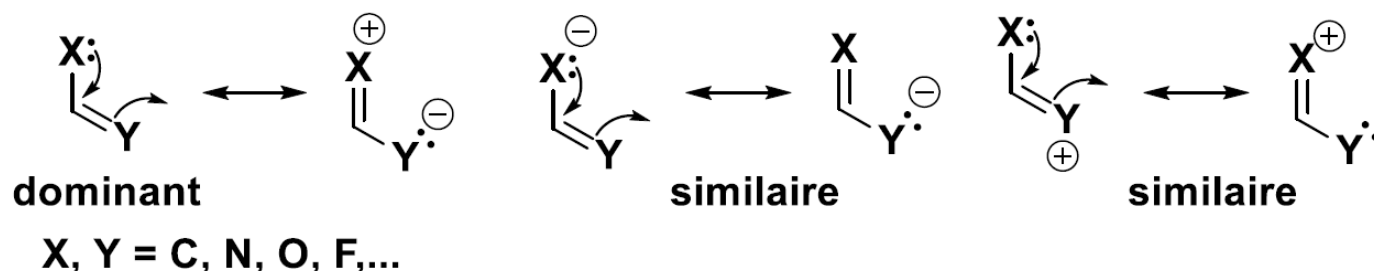


La déprotonation d'une molécule augmente sa densité électronique et la rend plus nucléophile.

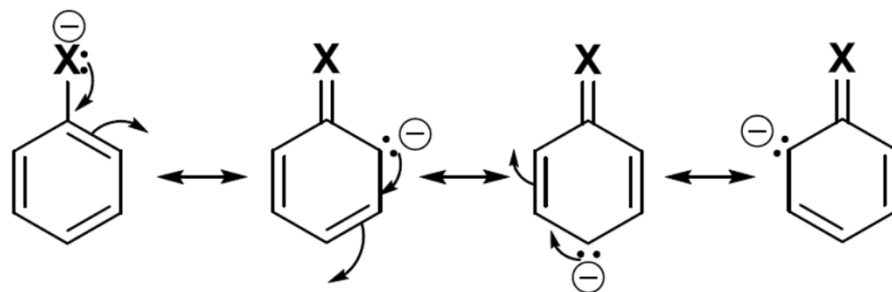


# Structure de résonance et réactivité

Une paire d'électron adjacente à un système de double liaison conduit à d'excellentes possibilités pour des résonances.



La stabilisation par résonance est spécialement importante pour les molécules chargées car il n'est pas nécessaire de générer de nouvelles charges.

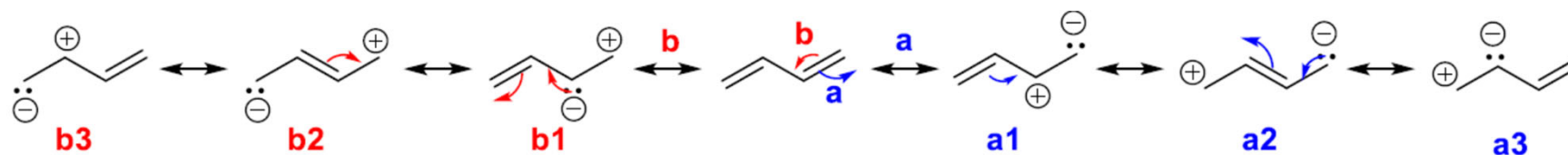


Les molécules cycliques conjuguées comme le benzène permettent de délocaliser les électrons dans le cycle.

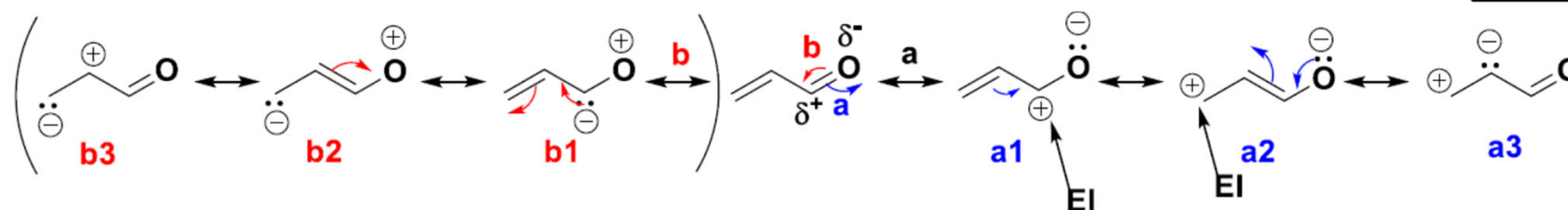
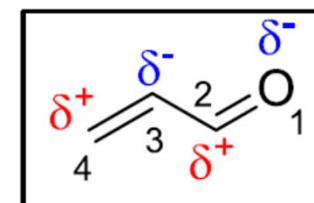
# Structure de résonance et réactivité

Les liaisons doubles peuvent également conduire à des structures de résonance même en absence de paires d'électrons. Même si celles-ci contribuent moins à la stabilité de la molécule, elles peuvent servir à comprendre sa réactivité.

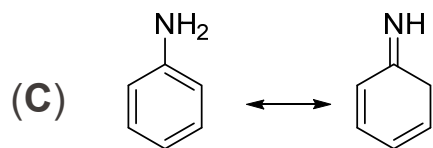
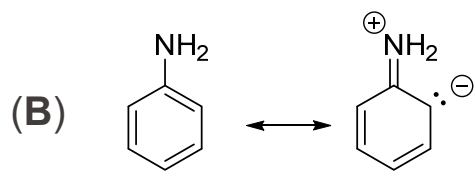
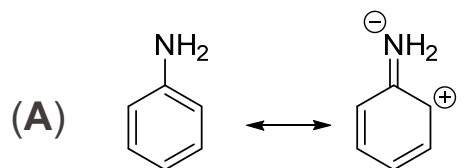
**Liaisons pi non polarisées** : 6 structures peuvent être utilisées pour le butadiène. Au total, les charges s'annulent, mais les structures **a2** et **b2** indiquent une double liaison au centre. Cette liaison est en effet plus courte que la normale.



**Liaisons pi polarisées** : L'introduction d'un hétéroatome change la situation. Les structures **a** sont favorisées à cause de l'électronégativité. La structure **a2** en particulier nous permet de prédire que la molécule est électrophile également en position 4.

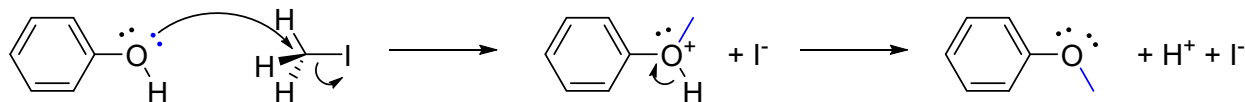


Quelle est la bonne structure de résonance ?

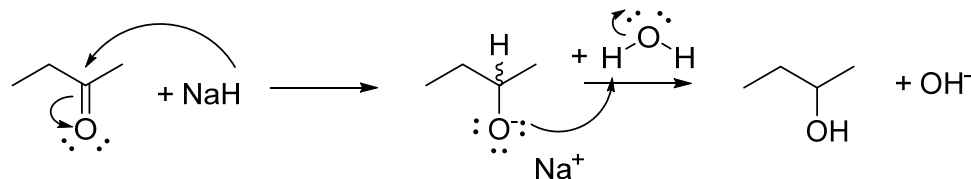


# Quelques exemples de réactions

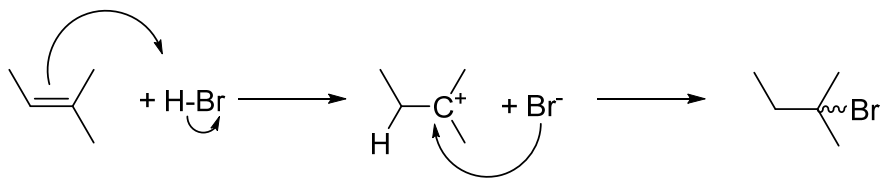
- Substitution nucléophile sur un halogénure d'hydrocarbure (mécanisme  $S_N2$ )



- Attaque nucléophile sur un carbonyle (exemple : réduction cétone en alcool)

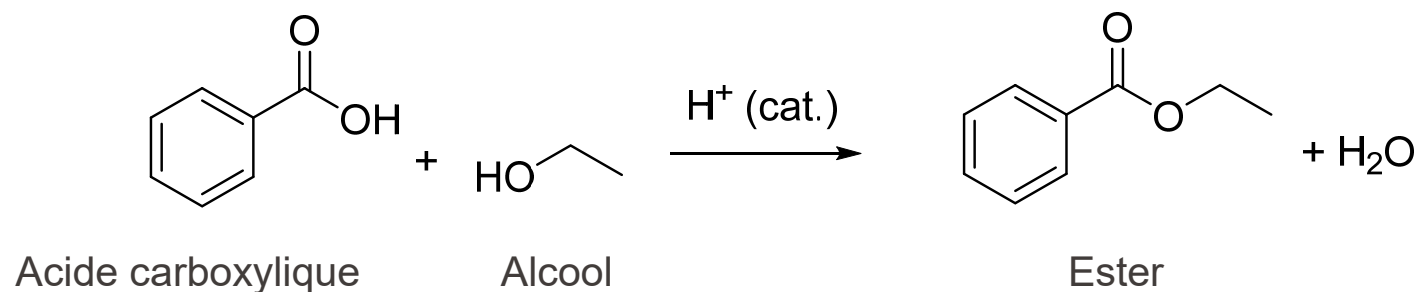


- Addition électrophile sur une double liaison (règle de Markovnikov)

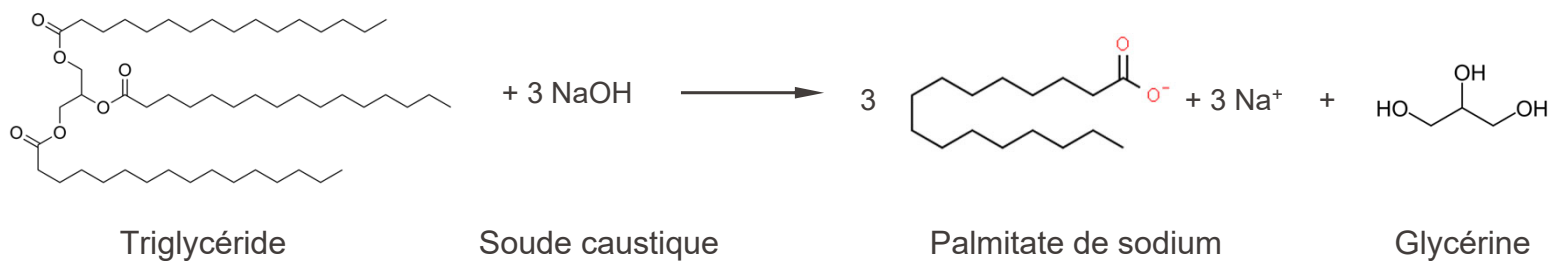
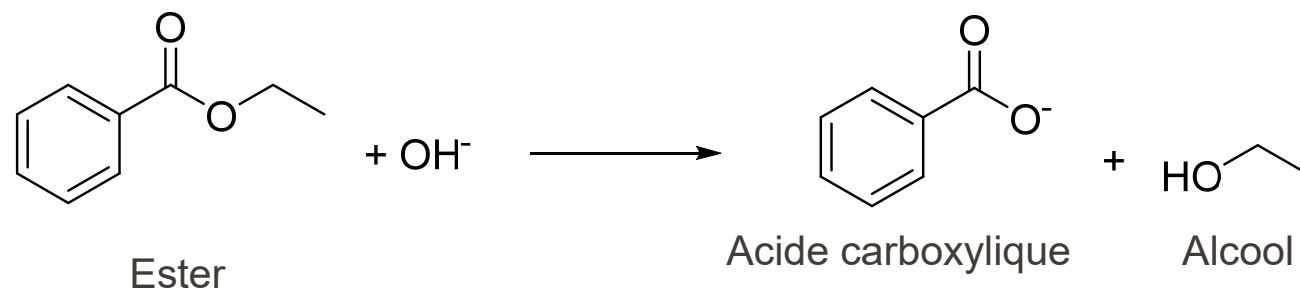


# Estérification et saponification

## ■ Estérification :



## ■ Saponification : (hydrolyse)

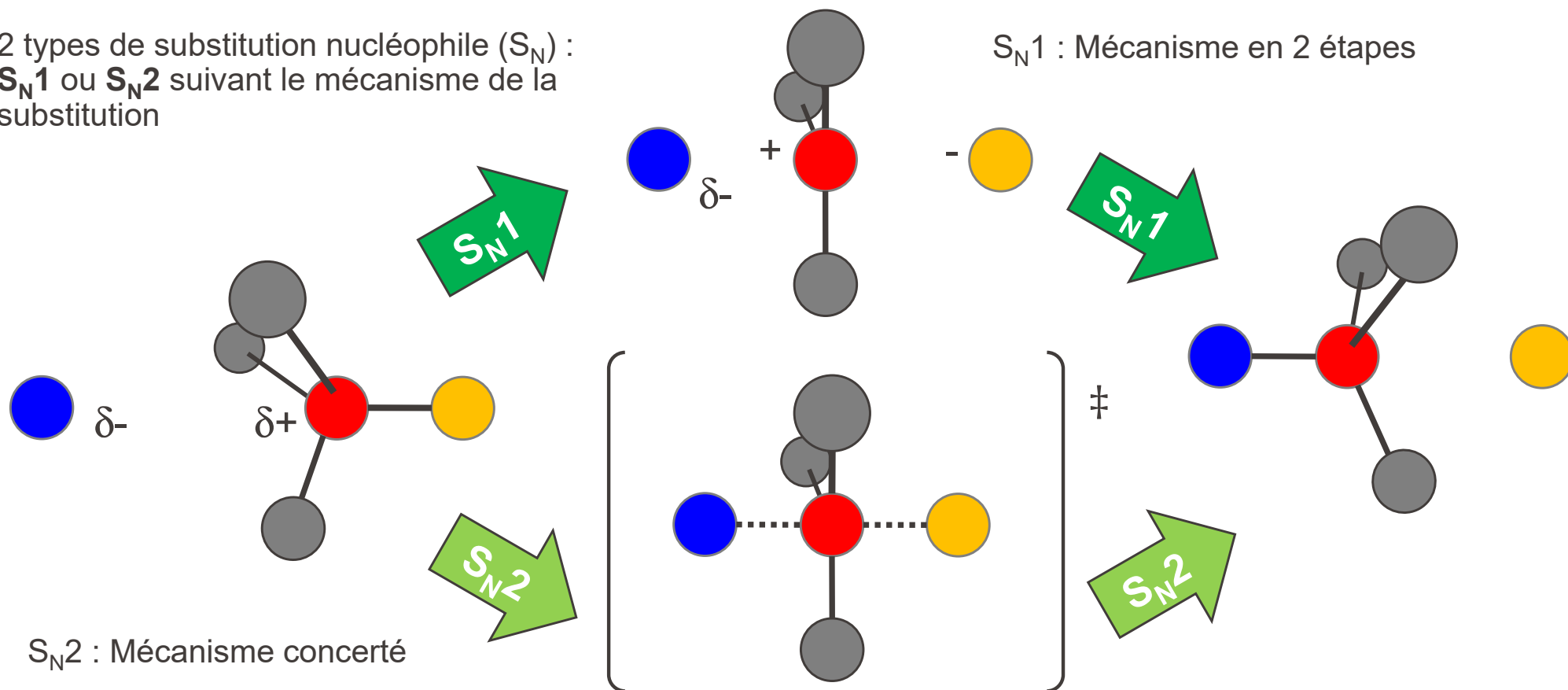


Savon d'Alep

# Mécanismes : Substitutions nucléophiles

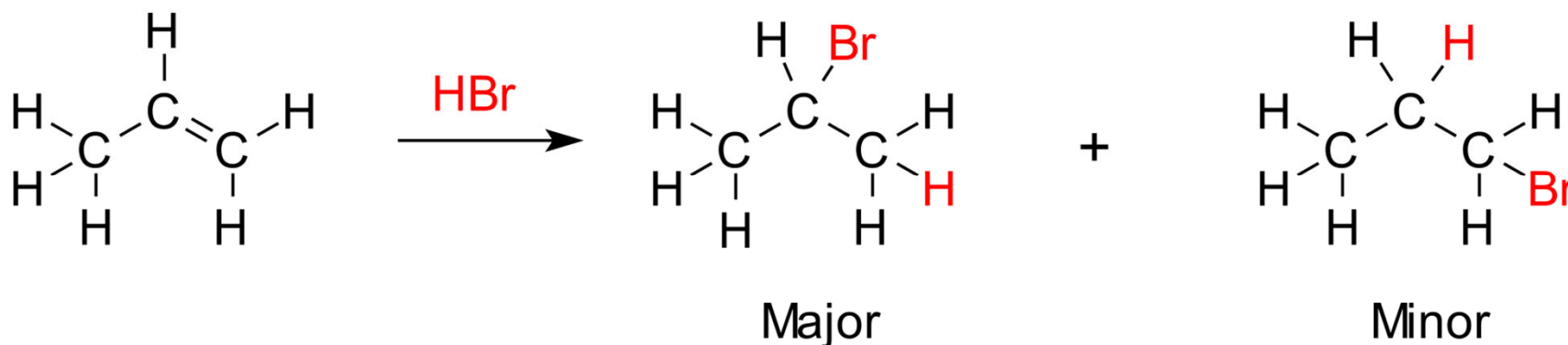
Attaque d'un groupe **nucléophile** (riche en électron) sur un centre **électrophile** (pauvre en électron) et élimination d'un **groupe partant (nucléofuge)**.

2 types de substitution nucléophile ( $S_N$ ) :  $S_N1$  ou  $S_N2$  suivant le mécanisme de la substitution

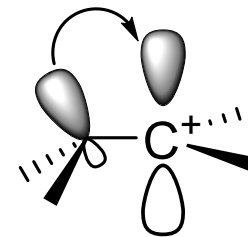


# Règles de Markovnikov : additions électrophiles

En général, lors de l'addition sur une liaison multiple, le nucléophile va majoritairement sur le carbone le plus substitué.



Explication : Cette réaction se fait en 2 étapes (comme une  $S_N1$ ). Elle passe par un intermédiaire de type carbocation. Les carbocations sont stabilisés par les liaisons ou orbitales qui se trouvent sur l'atome adjacent. Plus il y a de substituant sur le carbocation, plus celui-ci peut être stabilisé.



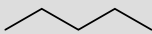

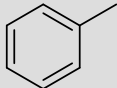
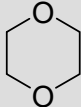
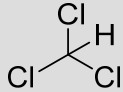
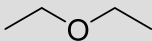
# Importance du solvant sur la réactivité

Le solvant joue un rôle prépondérant en chimie organique.

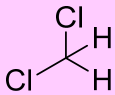

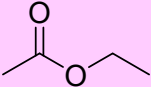

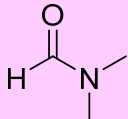

- Il dissout les réactifs afin qu'ils puissent se rencontrer pour réagir.
- Il permet de chauffer le mélange réactionnel (dépend du point d'ébullition).
- Il peut stabiliser certains intermédiaires en cours de réaction et ainsi favoriser un mécanisme ou une réaction plutôt qu'une autre. Une même réaction dans deux solvants différents peut ne rien donner dans l'un et avoir un excellent rendement dans d'autres.

On classe les solvants suivant leur polarité et s'ils possèdent des atomes d'hydrogène capables de former des ponts hydrogène. Un solvant pourra donc être apolaire ou polaire protique ou polaire aprotique (les solvants apolaires protiques n'étant pas possibles).

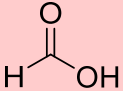

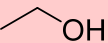
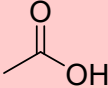
# Exemples de solvants apolaires

| Solvant           | Structure   | Point d'ébullition | Masse volumique [g/ml] | Moment dipolaire [D] |
|-------------------|---|--------------------|------------------------|----------------------|
| Pentane           |    | 36 °C              | 0,626                  | 0,00                 |
| Cyclohexane       |    | 81 °C              | 0,7786                 | 0,00                 |
| Toluène           |    | 111 °C             | 0,867                  | 0,36                 |
| 1,4-Dioxane       |   | 101 °C             | 1,033                  | 0,45                 |
| Chloroforme       |  | 61 °C              | 1,48                   | 1,04                 |
| Éther diéthylique |  | 35 °C              | 0,713                  | 1,15                 |

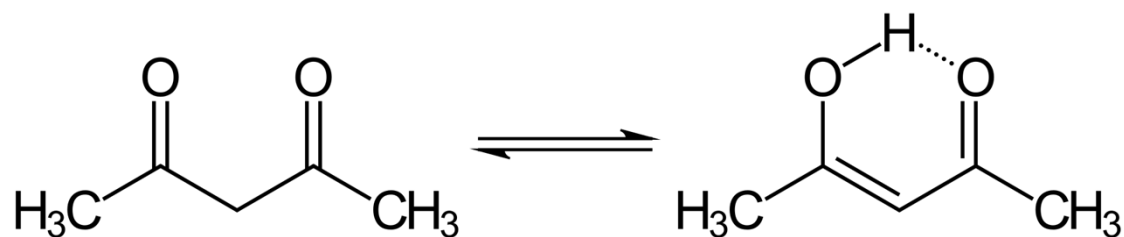
# Exemples de solvants polaires aprotiques

| Solvant                             | Structure   | Point d'ébullition | Masse volumique [g/ml] | Moment dipolaire [D] |
|-------------------------------------|---|--------------------|------------------------|----------------------|
| Dichlorométhane (DCM)               |    | 40 °C              | 1,326                  | 1,60                 |
| Tétrahydrofurane (THF)              |    | 66 °C              | 0,886                  | 1,75                 |
| Acétate d'éthyle                    |    | 77 °C              | 0,894                  | 1,78                 |
| Acétone                             |    | 56 °C              | 0,786                  | 2,88                 |
| <i>N,N</i> -Diméthylformamide (DMF) |   | 153 °C             | 0,944                  | 3,82                 |
| Acétonitrile (MeCN)                 | $\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$   | 82 °C              | 0,786                  | 3,92                 |
| Diméthylsulfoxyde (DMSO)            |  | 189 °C             | 1,092                  | 3,96                 |

# Exemples de solvants polaires protiques

| Solvant           | Structure   | Point d'ébullition | Masse volumique [g/ml] | Moment dipolaire [D] |
|-------------------|---|--------------------|------------------------|----------------------|
| Acide formique    |    | 101 °C             | 1,21                   | 1,41                 |
| Isopropanol (IPA) |    | 82 °C              | 0,785                  | 1,66                 |
| Éthanol           |    | 79 °C              | 0,789                  | 1,69                 |
| Méthanol          | H <sub>3</sub> C-OH   | 65 °C              | 0,791                  | 1,70                 |
| Acide acétique    |  | 118 °C             | 1,049                  | 1,74                 |
| Eau               | H-O-H   | 100 °C             | 1,000                  | 1,85                 |

# Exemple d'effet de solvant



## Solvant

$$K = \frac{[\text{énol}]}{[\text{dicétone}]}$$

Phase gazeuse

11,7

Cyclohexane

42

THF

7,2

Benzène

14,7

Ethanol

5,8

Dichlorométhane

4,2

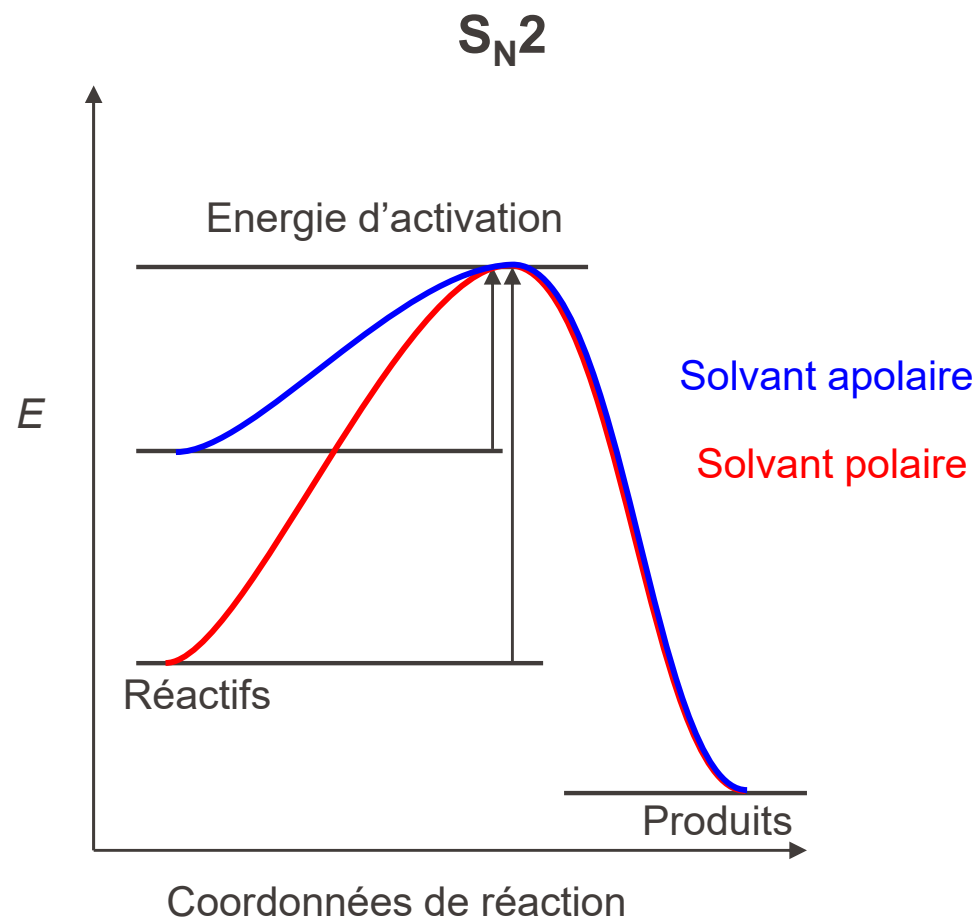
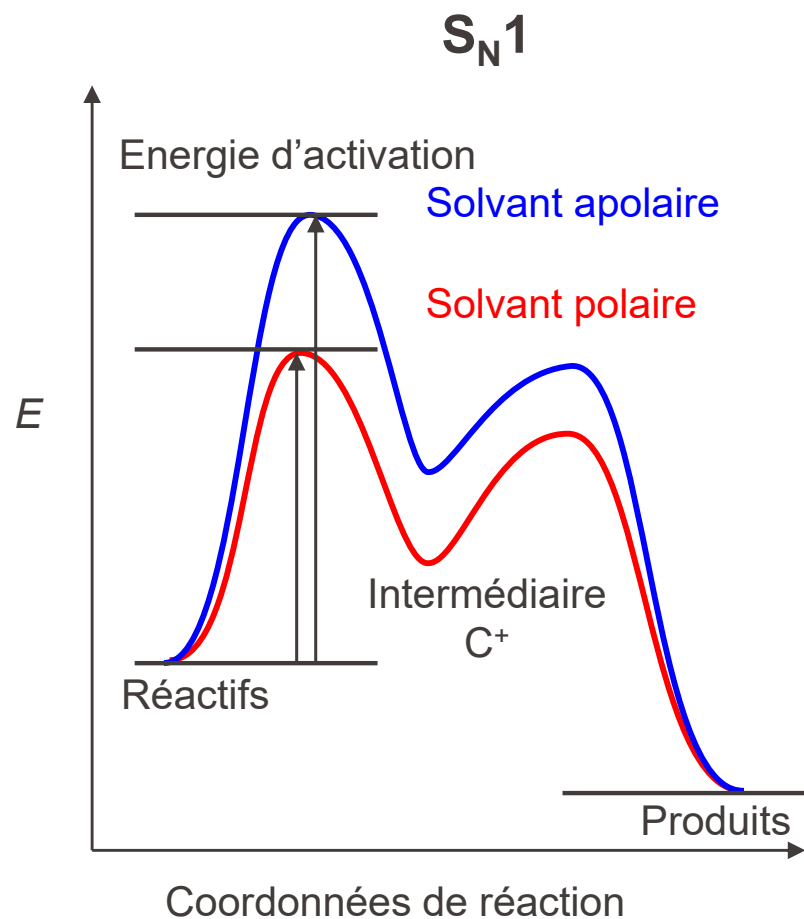
Eau

0,23

Les solvants polaires entrent en compétition avec la formation de la liaison O-H de la forme énol.

Dans un solvant apolaire, la stabilisation par la liaison hydrogène intramoléculaire de la forme énol est favorisée.

# Effet du solvant en fonction du mécanisme



# Limites du modèle de Lewis et utilité des orbitales moléculaires

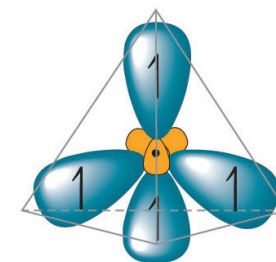
Certains phénomènes ne peuvent pas être expliqués avec la notation de Lewis :

- Pourquoi les électrons des paires libres, des liaisons simples et des liaisons doubles se comportent-ils de manières différentes ?
- Pourquoi les structures de résonance avec des doubles liaisons doivent-elles être planaires ?
- Qu'est-ce qui justifie les règles de Markovnikov et les mécanismes  $S_N1$  ou  $S_N2$  ?
- Pourquoi les composés aromatiques sont plus stables ?

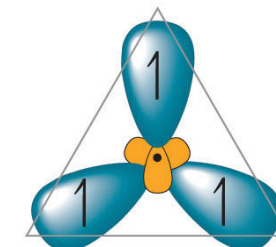
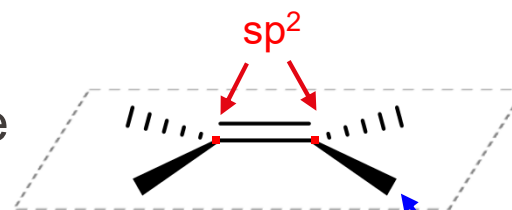
Ces phénomènes peuvent être rationalisés à l'aide des orbitales moléculaires. En chimie organique, une analyse qualitative de l'énergie et la forme des orbitales autour des atomes de carbone est généralement suffisante.

# Orbitales moléculaires

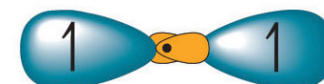
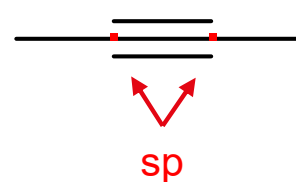
- Carbone hybridé  $sp^3$  → géométrie tétraédrique



- Carbone hybridé  $sp^2$  → géométrie planaire

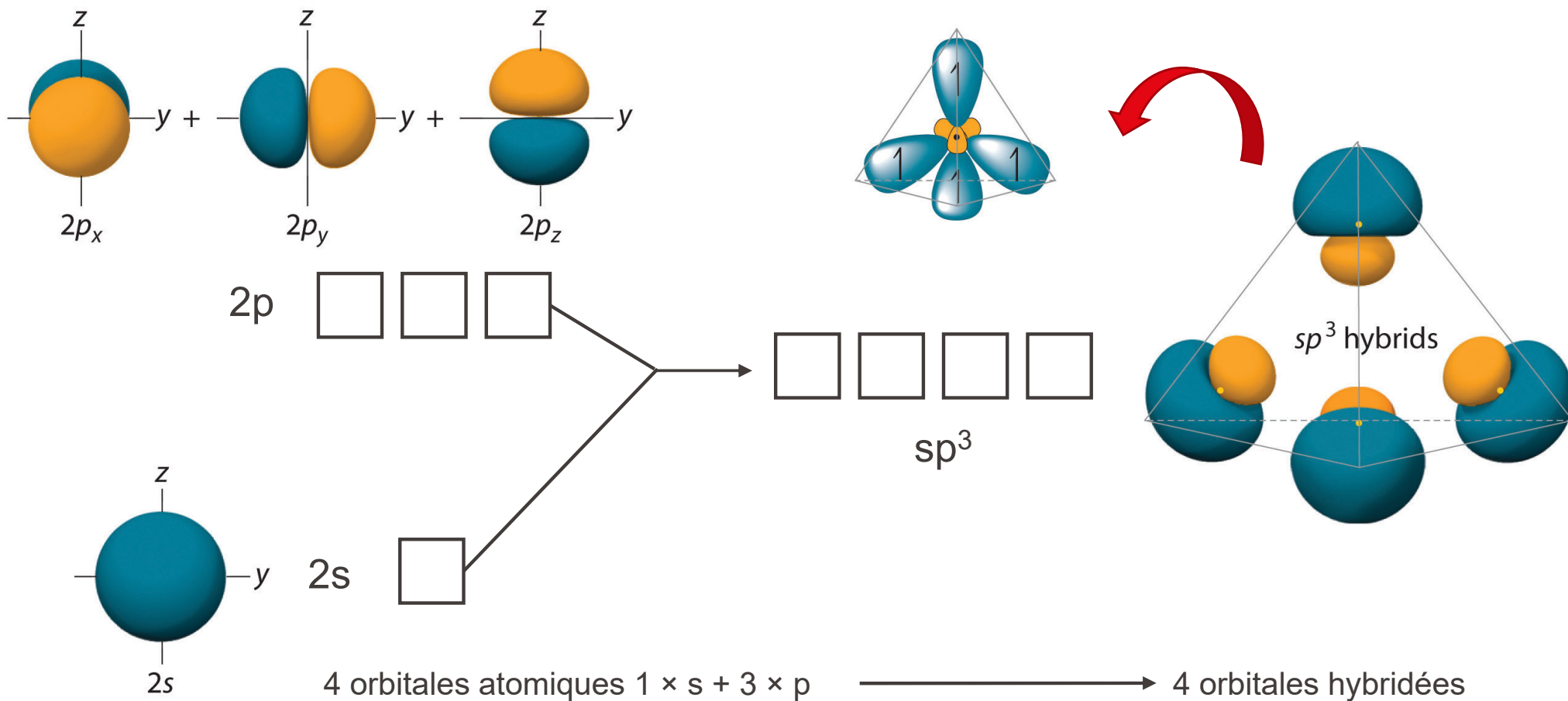


- Carbone hybridé  $sp$  → géométrie linéaire

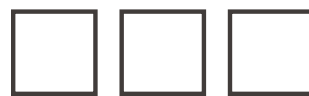
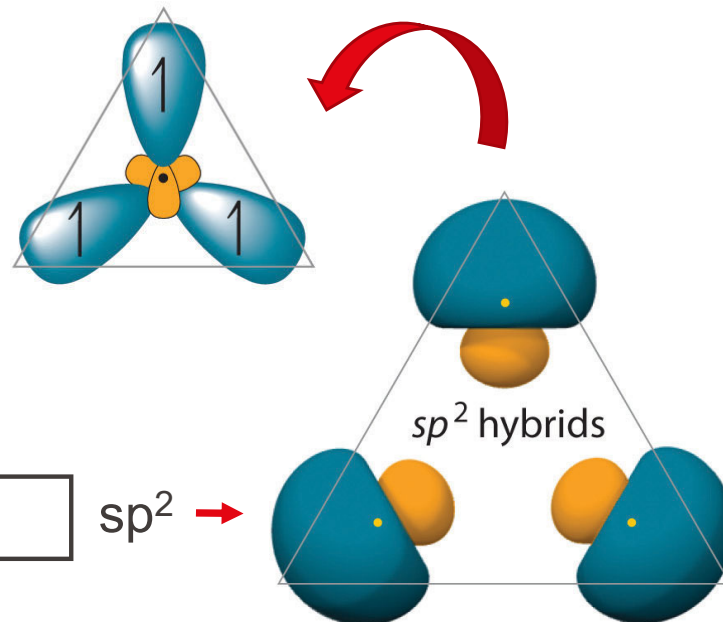
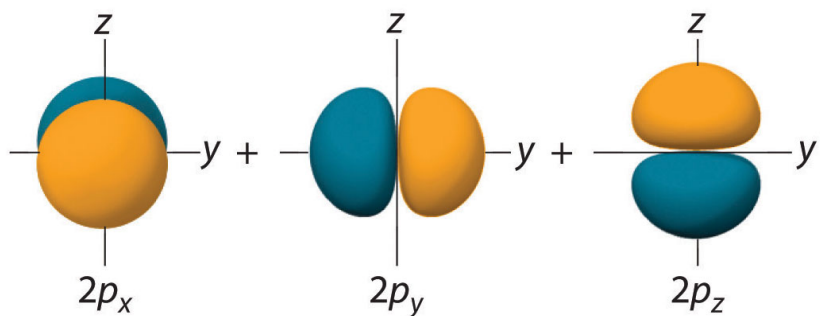


$sp^3$

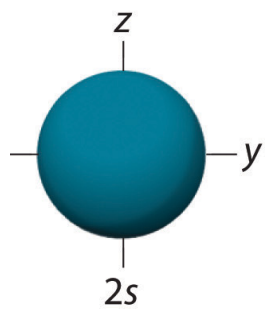
# Rappel : Hybridation $sp^3$



# Rappel : Hybridation $sp^2$



$sp^2$

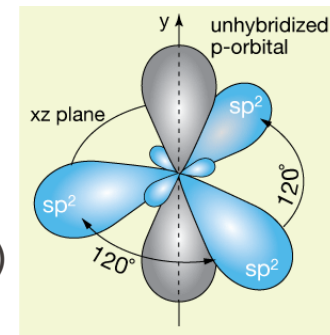


2s

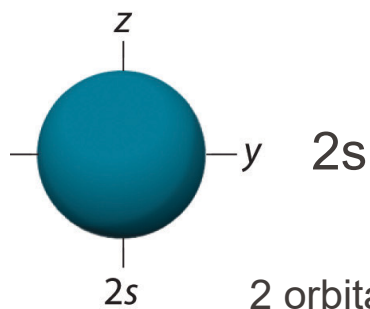
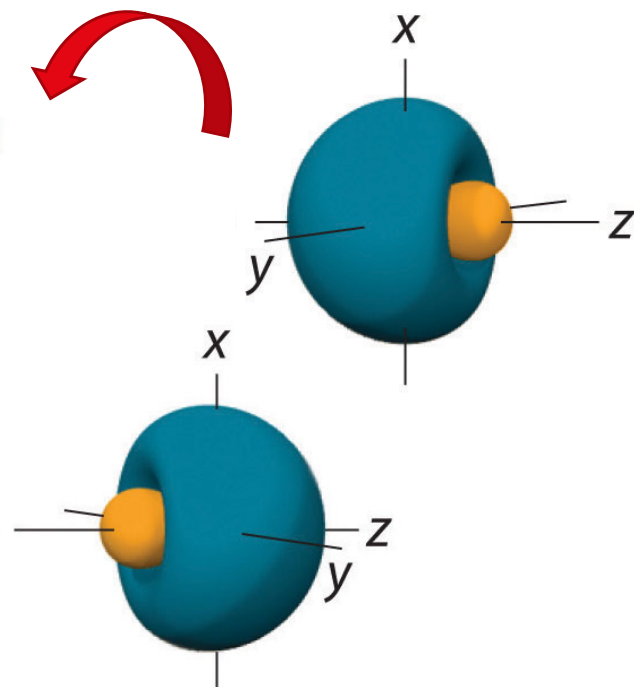
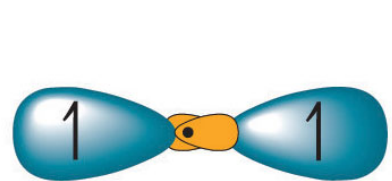
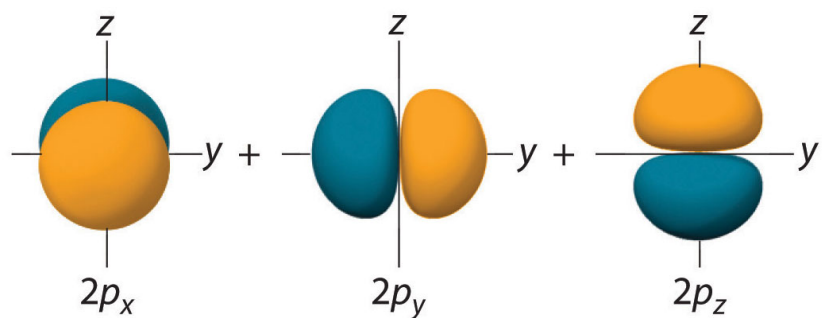
3 orbitales atomiques  $1 \times s + 2 \times p$



3 orbitales hybridées  
(orbitale p restante  $\perp$ )

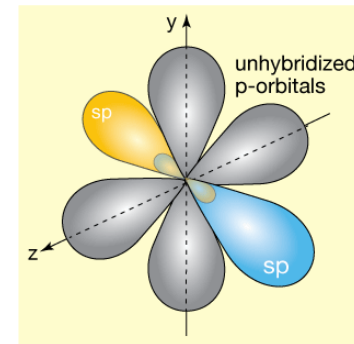


# Rappel : Hybridation sp



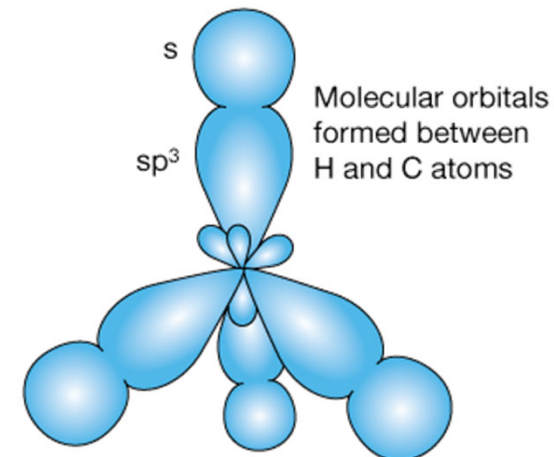
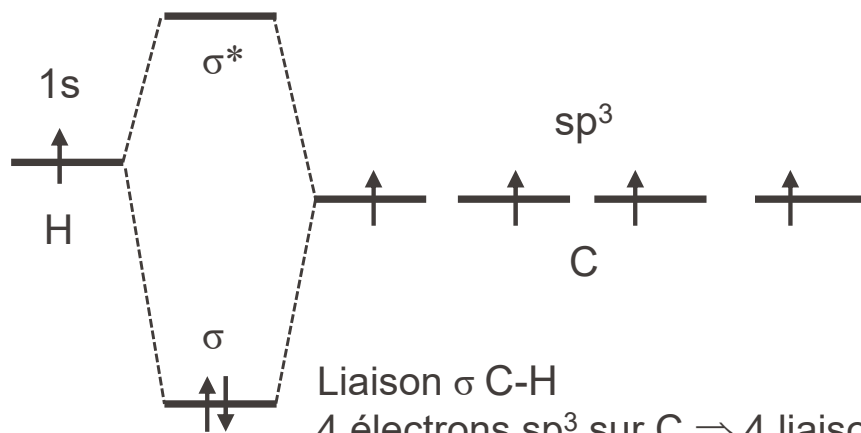
2 orbitales atomiques  $1 \times s + 1 \times p$

2 orbitales hybridées  
(orbitales p restantes  $\perp$ )

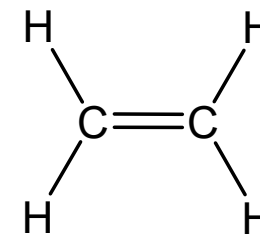


# Rappel : Liaison simple

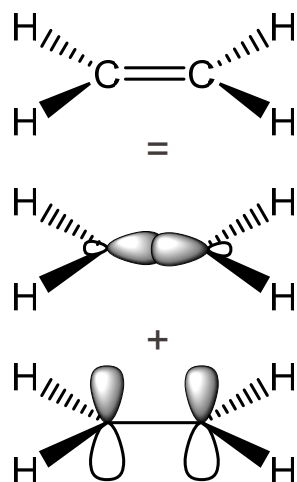
- Liaison  $\sigma$  dont la densité électronique est située dans l'axe entre les deux atomes liés.
- Dû aux recouvrements d'orbitale s, p, d,  $sp^3$ ,  $sp^2$  ou sp le long de leur axe principal.
- L'énergie de l'orbitale moléculaire résultante est plus basse que l'énergie des deux orbitales séparées.



# Rappel : Liaison double



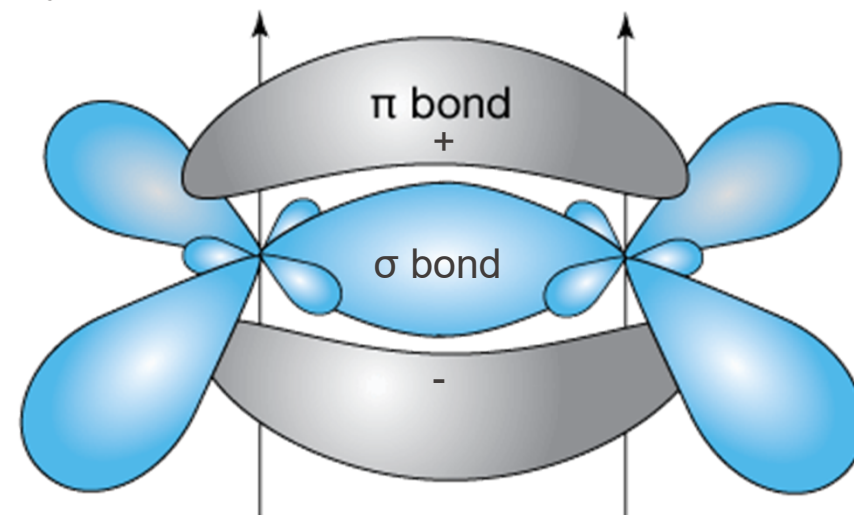
- Hybridation du carbone :  $sp^2$
- Chaque atome de carbone forme 4 liaisons : 3  $\sigma$  (avec orbitales  $sp^2$ ) et 1  $\pi$  (avec orbitale  $p$ ).
- Les 4 liaisons C-H et la liaison C-C sont dans le même plan (géométrie plane).
- La liaison  $\pi$  supprime la rotation (molécule rigide).



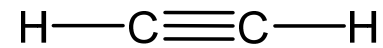
Liaisons double

Liaisons  $\sigma$   $sp^2$ - $sp^2$

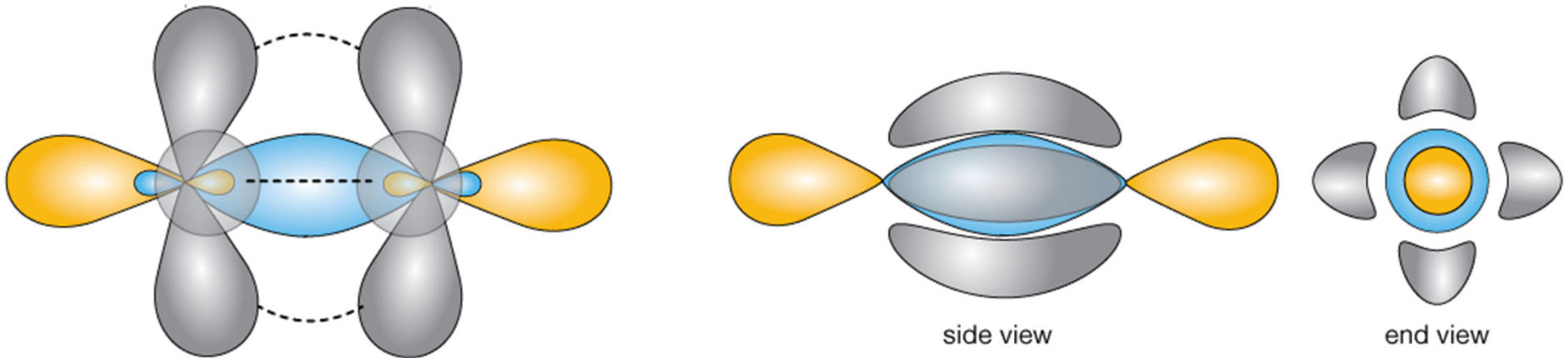
Liaison  $\pi$   $p$ - $p$



# Rappel : Liaison triple

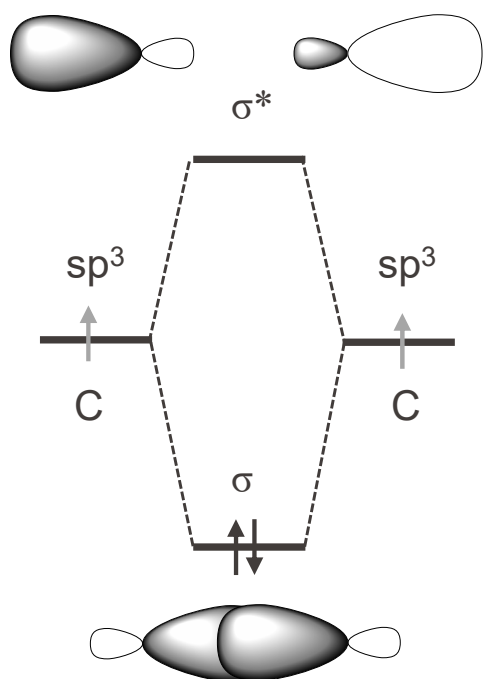


- Hybridation du carbone :  $sp$
- 2 orbitales  $sp$  par atome de carbone; 1 liaison ( $\sigma$ ) C-H + 1 liaison ( $\sigma$ ) C-C
- 2 orbitales  $p$  non hybridées , 2 liaisons  $\pi$
- Molécule linéaire
- Les 2 liaisons  $\pi$  suppriment la rotation (molécule rigide).

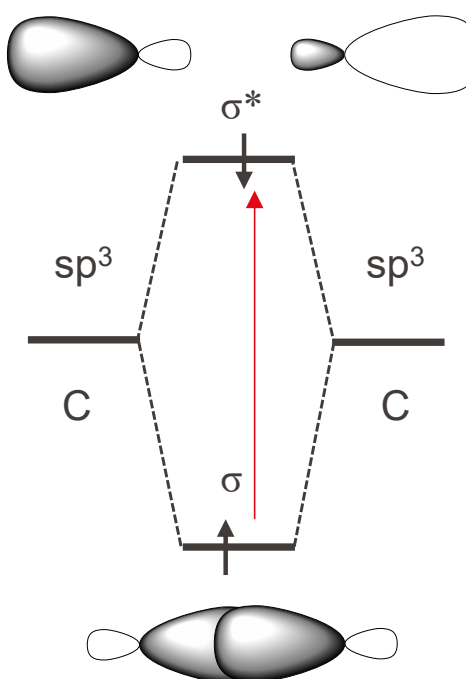


# Formation et rupture de liaisons dans le modèle des OM

Formation d'une liaison  $\sigma_{C-C}$



Rupture d'une liaison  $\sigma_{C-C}$

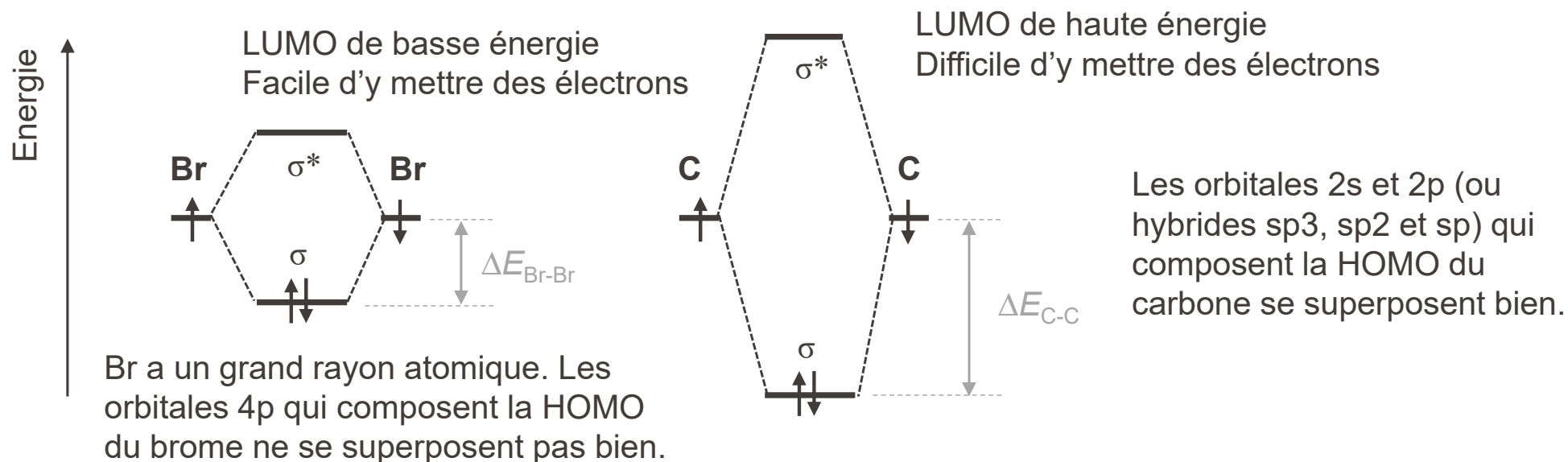


Promotion d'un électron dans l'OM anti-liante correspondante.

Le partage d'électron dans  $\sigma^*$  depuis une autre molécule rompt aussi la liaison  $\sigma$ .

Le même principe s'applique aux liaisons multiples (OM  $\pi$  et  $\pi^*$ ).

# Superposition et énergie de liaison

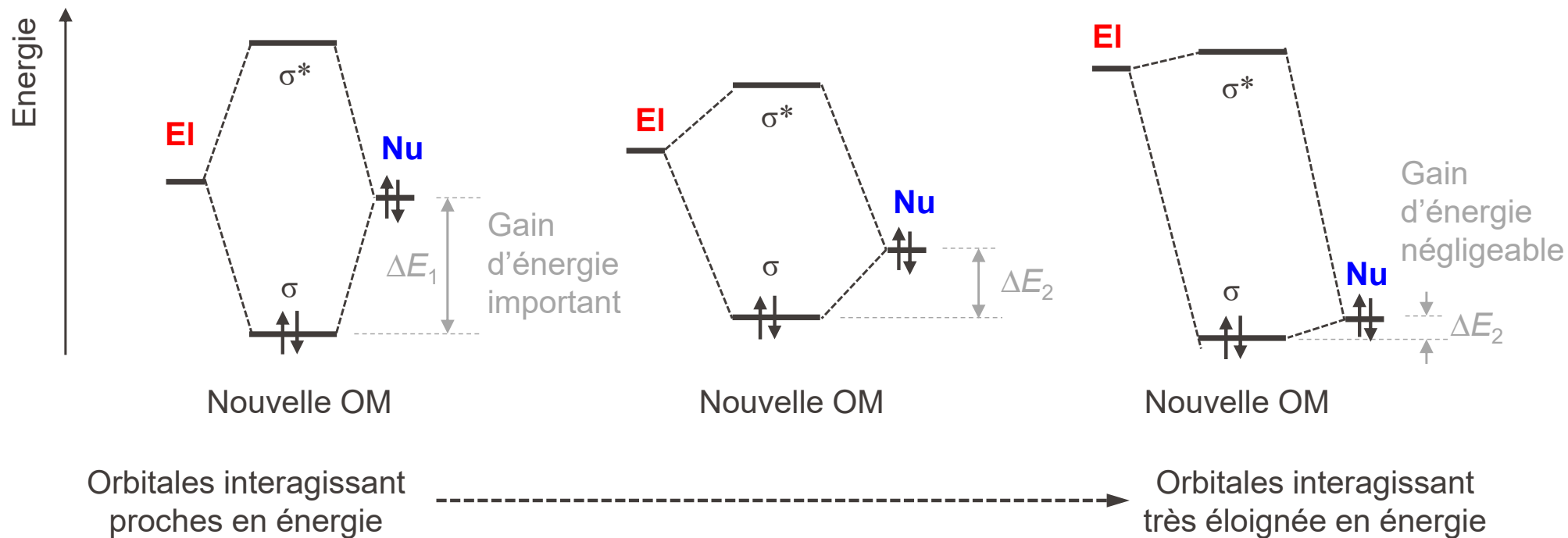


La superposition des orbitales affecte le gain d'énergie. Une mauvaise superposition stabilise peu les orbitales liantes et déstabilise peu les orbitales anti-liantes, ce qui conduit à une liaison faible.

## Définitions importantes:

- **HOMO** (Higher Occupied Molecular Orbital) : L'orbitale la plus haute en énergie qui contient des électrons. Cette position réagira comme nucléophile.
- **LUMO** (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) : L'orbitale vide la plus basse en énergie. Cette position réagira comme électrophile.

# Différence d'énergie électrophile-nucléophile et formation d'une nouvelle liaison



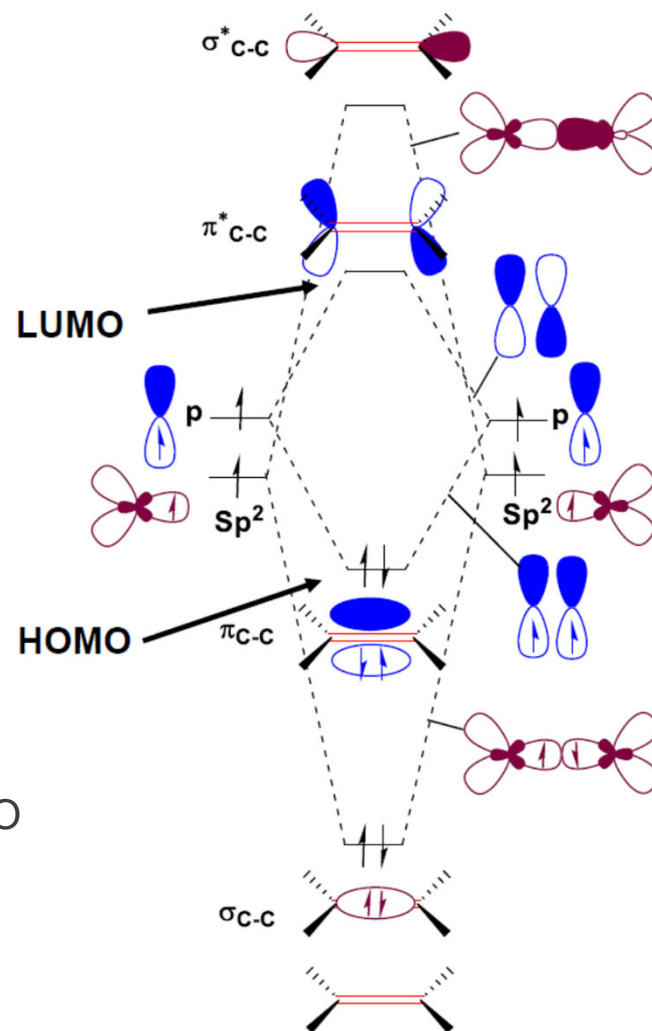
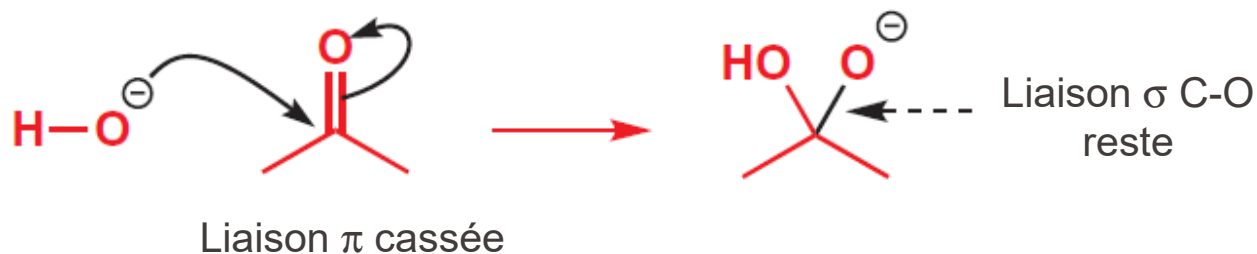
L'énergie de la liaison covalente est maximale lorsque les orbitales se superposent bien et sont proches en énergie. L'électronégativité stabilise les orbitales (plus basses en énergie). Cela explique les règles sur l'électronégativité qui affecte le caractère électrophile et nucléophile d'un groupe fonctionnel.

# Orbitales moléculaires de la double liaison

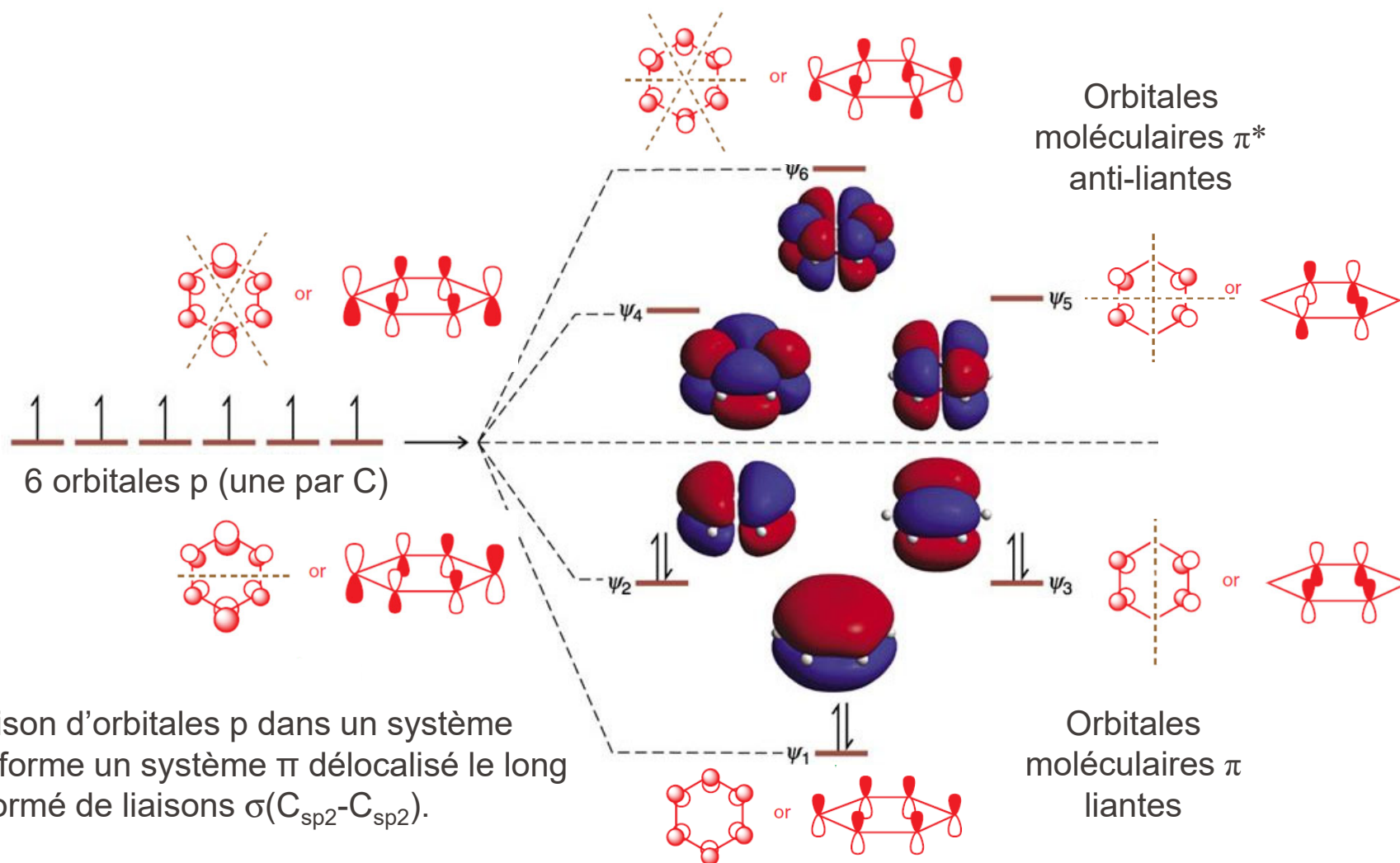
## Exemple : Ethylène (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)

Le différence d'énergie entre l'orbitale moléculaire liante et anti-liante est plus important pour les liaisons sigma que les liaisons pi. Cela nous donne l'ordre d'énergie :  
 $\sigma_{C-C} < \pi_{C-C} < \pi^*_{C-C} < \sigma^*_{C-C}$ .

Lors d'une réaction avec une double liaison, la LUMO de plus basse énergie est la  $\pi^*$ . Un nucléophile qui attaque une double liaison casse donc la liaison  $\pi$  mais laisse la liaison  $\sigma$  intacte :



# Orbitales moléculaires du benzène

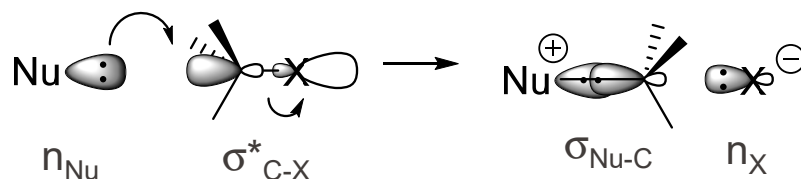


- La combinaison d'orbitales p dans un système aromatique forme un système  $\pi$  délocalisé le long d'un cycle formé de liaisons  $\sigma(\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-C}_{\text{sp}^2})$ .

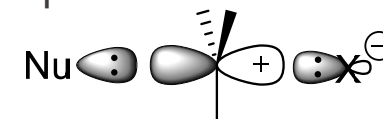
Pour réagir, les molécules doivent :

- Surmonter leur répulsion électronique par une attraction de charge, dipôles et/ou une superposition d'orbitales.
- Avoir des orbitales aux bonnes énergies pour interagir – une orbitale pleine (HOMO) sur **Nu** et une vide (LUMO) sur **EI**.
- S'approcher l'une par rapport à l'autre de telle sorte que les orbitales peuvent se superposer et former une interaction liante.

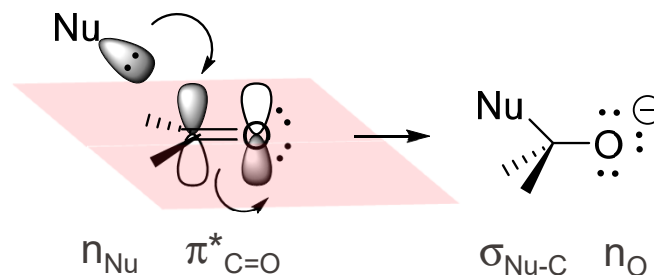
Exemple  $S_N2$



Inversion des substituants. Passage par un état de transition  $sp^2$ .

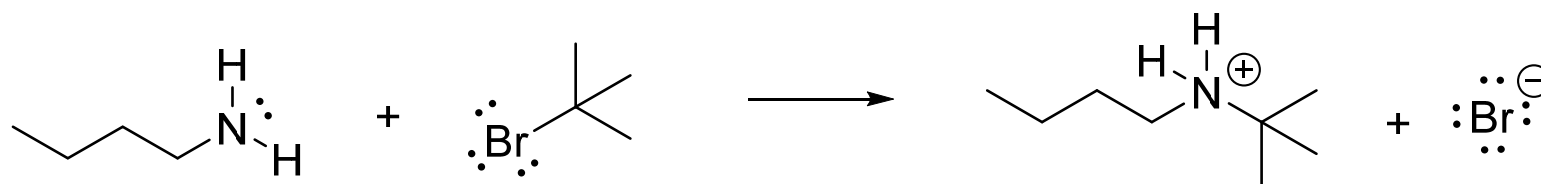


Exemple sur doubles liaisons



Attaque possible depuis dessus ou dessous le plan de la liaison  $\pi$ .

- Identifier la HOMO et la LUMO qui réagissent dans la réaction suivante :



- De quel type de réaction s'agit-il ?

# Ce qu'il faut savoir... (organique)

- Lecture des structures topologiques et déduction des formules brutes.
- Isomères structuraux vs spatiaux
- Chiralité et énantiomères : reconnaître une molécule chirale et un carbone asymétrique, savoir dessiner l'image miroir d'une molécule.
- Identification des groupes fonctionnels principaux : savoir reconnaître un hydrocarbure, si une molécule est aromatique et les groupements contenant de l'oxygène (alcool, acide carboxylique, éther, aldéhyde, cétone, ester), ainsi que les groupes amine, amide et nitro.
- Dessiner une molécule à partir de son nom systématique.
- Comprendre une réaction acide-base avec un acide carboxylique, une fonction amine ou amide. Savoir si une fonction est acide ou basique en fonction du  $pK_a$ .
- Déterminer si une réaction est une addition ou une substitution et connaître la différence entre une réaction  $S_N1$  et  $S_N2$ .
- Expliquer une réaction donnée ou un mécanisme réactionnel à partir des notions de nucléophiles, d'électrophiles et des flèches montrant le mouvement des électrons.
- Liaisons  $\sigma$  et  $\pi$  : géométries et réactivités HOMO-LUMO