

**TOUT EN
FICHES**

Danielle Baeyens-Volant
Pascal Laurent
Nathalie Warzée

EXERCICES ET MÉTHODES DE

CHIMIE ORGANIQUE

POUR LES SCIENCES DE LA VIE





LICENCE, MÉDECINE, CAPES

2^e édition

DUNOD

Mise en page : Lumina Datamatics

NOUS NOUS ENGAGEONS EN FAVEUR DE L'ENVIRONNEMENT :

-  Nos livres sont imprimés sur des papiers certifiés pour réduire notre impact sur l'environnement.
-  Le format de nos ouvrages est pensé afin d'optimiser l'utilisation du papier.
-  Depuis plus de 30 ans, nous imprimons 70 % de nos livres en France et 25 % en Europe et nous mettons tout en œuvre pour augmenter cet engagement auprès des imprimeurs français.
-  Nous limitons l'utilisation du plastique sur nos ouvrages (film sur les couvertures et les livres).

© Dunod, 2020, 2024

11, rue Paul Bert, 92240 Malakoff
www.dunod.com

ISBN 978-2-10-086406-5

Table des matières

<i>Avant-propos</i>	vi
1 Le carbone et l'organisme humain	1
Fiche 1 L'atome de carbone	2
Fiche 2 Structure électronique du carbone et hybridation.....	3
Fiche 3 Formation des liaisons σ et π	3
Fiche 4 Les notions de charge formelle et de résonance	4
Fiche 5 Les structures organiques.....	7
Fiche 6 La classification des composés organiques.....	10
Fiche 7 Représentations spatiales des molécules organiques.....	12
2 Nomenclature des composés organiques	19
Fiche 1 Nomenclature des alcanes, des alcènes, des alcynes et des composés aromatiques	19
Fiche 2 Nomenclature des dérivés oxygénés	23
Fiche 3 Nomenclature des dérivés azotés	27
Fiche 4 Nomenclature des dérivés halogénés	28
Fiche 5 Nomenclature des composés multi-fonctionnels.....	29
QCM.....	32
Vrai ou faux ?	49
Exercices	53
3 L'isomérisation et la stéréochimie	77
Fiche 1 Les isomères de constitution (ou isomères de structure).....	78
Fiche 2 Les stéréoisomères	79
Fiche 3 La stéréochimie des alcènes : la nomenclature <i>E-Z</i>	81
Fiche 4 La stéréochimie des énantiomères : la nomenclature <i>R-S</i>	83
Fiche 5 Propriétés biologiques des énantiomères	85
Fiche 6 Propriétés optiques des énantiomères	86
Fiche 7 Cas des composés possédant plus d'un atome de carbone asymétrique	88
QCM.....	92
Vrai ou faux ?	111
Exercices	115

4	La réactivité chimique et les intermédiaires de réaction	139
	Fiche 1 Sites réactionnels et intermédiaires de réaction.....	139
	Fiche 2 Les effets électroniques et stériques.....	144
	Fiche 3 Oxydants et réducteurs en chimie organique	149
	Fiche 4 Acides et bases en chimie organique.....	150
5	Les composés carbonés aliphatiques	157
	Fiche 1 Les alcanes.....	157
	Fiche 2 Les cycloalcanes	159
	Fiche 3 Les alcènes.....	162
	Fiche 4 Les terpènes	167
	Fiche 5 Les alcynes.....	168
6	Les composés aromatiques	171
	Fiche 1 L'unité aromatique fondamentale : le benzène	171
	Fiche 2 Les aromatiques (ou arènes).....	173
	Fiche 3 Effets d'orientation des substituants des composés aromatiques	177
7	Les principaux groupements fonctionnels oxygénés	181
	Fiche 1 Les alcools.....	181
	Fiche 2 Les éthers.....	191
	Fiche 3 Les aldéhydes et les cétones	194
	Fiche 4 Les acides carboxyliques.....	203
	Fiche 5 Les esters	207
8	Les principaux groupements fonctionnels	213
	Fiche 1 Les amines	213
	Fiche 2 Les imines et les énamines	217
	Fiche 3 Les amides	219
	Fiche 4 Les nitriles.....	222
	QCM.....	224
	Vrai ou faux ?	245
	Exercices	253
9	Les glucides	287
	Fiche 1 Les oses ou monosaccharides	287
	Fiche 2 Le D-glucose.....	289
	Fiche 3 La mutarotation.....	293
	Fiche 4 La représentation de Haworth des oses	294
	Fiche 5 Le D-ribose et le D-2-désoxyribose.....	297
	Fiche 6 Le D-fructose.....	299
	Fiche 7 La réactivité des oses ou monosaccharides	299
	Fiche 8 Les diholosides ou disaccharides	302

10	Les acides aminés	305
	Fiche 1 Les acides aminés.....	305
	Fiche 2 Chiralité des acides α -aminés	308
	Fiche 3 Comportement acido-basique des acides α -aminés	308
	Fiche 4 Séparation des acides α -aminés	312
	Fiche 5 Réactivité des acides α -aminés	313
	QCM	317
	Vrai ou faux ?	330
	Exercices	336
	<i>Tables de constantes</i>	358
	<i>Index</i>	361

Avant-propos

L'objectif de cet ouvrage est de partager avec le lecteur notre émerveillement face à la complexité mais aussi, à la précision, la justesse, la rigueur et l'adaptabilité que nous offre la Nature. L'être humain fait partie d'un écosystème complexe et tous les mécanismes de la vie obéissent à des lois similaires à celles que la Nature met en œuvre. La chimie qualifiée d'organique, à l'origine de la chimie des molécules biologiques, tente d'expliquer le fonctionnement des organismes vivants en systématisant les processus et les propriétés de milliers de composés qui semblent à première vue très différents.

L'étude systématique de ces composés a permis aux chimistes de concevoir le fonctionnement de l'organisme, d'en percevoir les manquements et de proposer des solutions thérapeutiques pour un grand nombre de dysfonctionnements en développant des substances bioactives dont l'activité a souvent pu être extrapolée grâce à des modélisations moléculaires et à de nombreuses expériences réalisées *in vitro* et *in vivo*.

Nous ne prétendons, à aucun moment, faire des lecteurs de ce livre, des chimistes organiciens. Nous souhaitons simplement leur fournir les principes de base de la chimie organique qui conduisent à une meilleure compréhension du fonctionnement de l'être vivant et leur faire découvrir les ressources insoupçonnables de la Nature et de ses organismes. Nous les convions à mettre tout en œuvre pour leur sauvegarde, il en va de la survie de la planète et de l'être humain.

Nous attirons l'attention du lecteur sur le contenu de ce livre qui ne reprend que les notions de base indispensables pour une bonne compréhension du fonctionnement des organismes vivants.

Cependant, certaines notions nécessitent l'utilisation de principes déjà abordés dans les ouvrages de chimie minérale :

- Baeyens-Volant D., Laurent P. & Warzée N. (2022), *Chimie générale (exercices et méthodes)*, Dunod, 416 p.
- Baeyens-Volant D., Laurent P. & Warzée N. (2024), *Chimie générale : chimie des solutions (exercices et méthodes)*, Dunod, 378 p.



Ces références sont indiquées clairement dans le texte par le sigle présent dans la marge.

Nous tenons à remercier très sincèrement tous ceux qui ont contribué à la relecture de cet ouvrage et qui, par leurs remarques ou commentaires pertinents, nous ont aidés à ne pas nous perdre dans un domaine aussi vaste.

Le carbone et l'organisme humain

1

La chimie organique s'intéresse à l'étude des composés (bio)synthétisés sur la base d'un élément, **le carbone**. Ces dérivés carbonés peuvent, par ailleurs, contenir des atomes d'hydrogène, d'oxygène, d'azote, de soufre, de phosphore, d'halogènes...

L'étymologie du terme « organique » est historique : la chimie organique était, à l'origine, consacrée à l'étude des composés qui pouvaient être isolés des *organismes vivants* (végétaux et animaux). Il était considéré à cette époque que la synthèse des composés organiques complexes à partir de composés plus simples était impossible sans l'intervention d'une mystérieuse force appelée « force vitale ». Le principe du vitalisme fut abandonné en 1828 lorsque Friedrich Wöhler réalisa, pour la première fois, la synthèse de l'urée à partir de composés minéraux. La chimie inorganique était, pour sa part, consacrée à l'étude des composés provenant de minéraux inertes, dépourvus de « force vitale ». Si la chimie organique constitue actuellement une discipline à part entière, c'est essentiellement lié au nombre de composés concernés, estimé à plus de 10 millions. Ces 10 millions de composés organiques connus sont heureusement classés en un nombre restreint de grandes catégories de molécules et les modifications que peuvent subir ces molécules sont assignées sur base d'un nombre limité de fonctions caractéristiques et d'une poignée de mécanismes réactionnels.

L'objectif de cet ouvrage n'est pas de faire de vous des chimistes organiciens, le seul souhait que nous formulons est de vous aider à comprendre les molécules et les mécanismes réactionnels qui régissent la vie.

Les notions reprises dans de ce premier chapitre ont pour objectif de faciliter :

- La reconnaissance des différents états d'hybridation des atomes dans les molécules organiques et les principales fonctions organiques
- La représentation des molécules organiques simples à l'aide des structures de Lewis, des structures développées, semi-développées et condensées (ou simplifiées)
- L'écriture en trois dimensions de manière à faire apparaître la structure spatiale des molécules organiques.

L'atome de carbone

Parmi les 118 éléments homologués du tableau périodique, seul un petit nombre d'entre eux (une vingtaine) sont vitaux pour les organismes vivants. Ceux-ci sont repris dans le tableau ci-dessous :

Composition en éléments de l'organisme humain

Éléments essentiels	% dans l'organisme humain	Éléments en trace ou oligoéléments	% dans l'organisme humain
O : Oxygène	61,0	Si : Silicium	0,026
C : Carbone	23,0	Fe : Fer	0,006
H : Hydrogène	10,0	F : Fluor	0,0037
N : Azote	2,60	Zn : Zinc	0,0033
<i>Macro-minéraux</i>		Cu : Cuivre	0,001
<i>Ca : Calcium</i>	<i>1,40</i>	Mn : Manganèse	0,0002
<i>P : Phosphore</i>	<i>1,10</i>	I : Iode	0,0002
<i>S : Soufre</i>	<i>0,20</i>	Se : Sélénium	0,0002
<i>K : Potassium</i>	<i>0,20</i>	Mo : Molybdène	0,0001
<i>Na : Sodium</i>	<i>0,14</i>	V : Vanadium	0,0001
<i>Cl : Chlore</i>	<i>0,12</i>	Cr : Chrome	0,00003
		Co : Cobalt	0,00002
		Mg : Magnésium	0,027

– Les éléments **en gras** sont les éléments structurels constitutifs des biomolécules (protéines, glucides, lipides, acides nucléiques) (éléments essentiels).

– Les éléments **en italique** sont les macro-minéraux trouvés essentiellement sous forme ionique dans les fluides cellulaires (éléments essentiels).

– Les autres éléments sont les éléments en traces ou oligoéléments. Ils se présentent sous forme ionique et sont associés à des protéines sous forme de complexes.

Parmi tous ces éléments, celui qui retient particulièrement l'attention en chimie organique, c'est le **carbone**.

Il n'y a en effet que très peu d'aspects de notre vie qui ne soient pas concernés par le carbone sous une forme ou sous une autre. Comme élément, le carbone existe dans la nature sous plusieurs combinaisons. Il se trouve sous forme de :

- Carbonate : CO_3^{2-} (dans les roches)
- Hydrogénocarbonate : HCO_3^- (dans l'eau de mer)

- Dioxyde de carbone : CO_2 (dans l'air)
- Méthane : CH_4 (dans le gaz à brûler)
- Biomolécules essentielles pour le bon fonctionnement des organismes vivants (acides α -aminés, protéines, glucides, lipides, acides nucléiques).

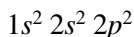
Le rôle central du carbone dans les composés biologiques tient à :

- sa valence (qui est de IV),
- la facilité avec laquelle il peut se lier à lui-même (dans un nombre d'arrangements virtuellement illimité),
- la facilité avec laquelle il peut se lier aux atomes d'oxygène, d'azote et d'hydrogène,
- l'aisance avec laquelle il peut former des liaisons multiples (double ou triple).

Fiche 2

Structure électronique du carbone et hybridation

Le carbone, élément chimique de numéro atomique $Z = 6$, possède 6 électrons qui se répartissent dans des orbitales atomiques s et p pour donner la configuration électronique suivante :



Le carbone possède quatre électrons de valence : $2s^2 2p^2$. Le carbone est donc TOUJOURS tétravalent dans les composés isolables [sauf exceptions, dans le monoxyde de carbone CO , les isonitriles R-N=C et les carbènes ($:\text{CR}_1\text{R}_2$), où il est bivalent]. Ces 4 électrons de valence se disposent dans l'espace d'une façon particulière liée à l'**hybridation** des orbitales atomiques de l'atome de carbone.

Le carbone peut subir trois types d'hybridation : sp^3 , sp^2 ou sp .



Chimie
générale

Fiche 3

Formation des liaisons σ et π

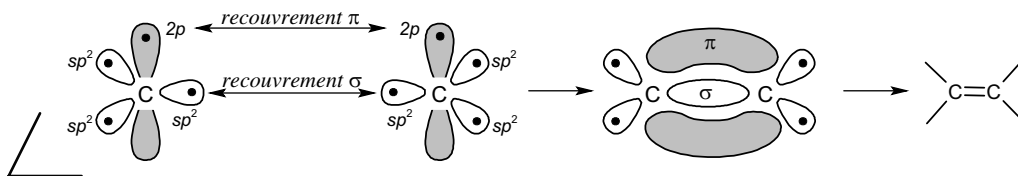
Deux atomes de carbone hybridés sp^3 qui se lient entre eux vont former une liaison simple σ .

Deux atomes de carbone hybridés sp^2 qui se lient entre eux vont former une liaison double constituée :

- d'une liaison σ : formée suite à un recouvrement axial de 2 orbitales hybrides sp^2 ou d'une orbitale hybride sp^2 et d'une orbitale s (exemple : liaison C-H),
- d'une liaison π : formée par le recouvrement latéral des deux orbitales atomiques p non hybridées.



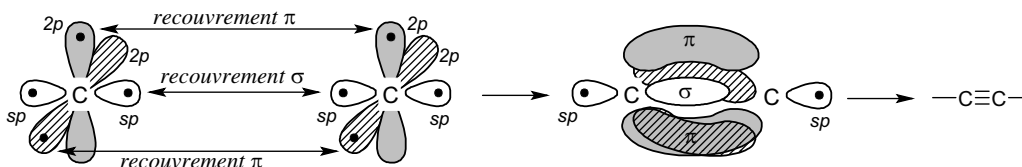
Chimie
générale



La géométrie de la liaison double implique la coplanéité de 6 atomes.

Deux atomes de carbone hybridés sp qui se lient vont former une liaison triple constituée :

- d'une liaison σ résultant du recouvrement axial de deux orbitales hybrides sp ou d'une orbitale hybride sp et d'une orbitale s (exemple : liaison C–H),
- de deux liaisons π formées chacune par le recouvrement latéral des deux orbitales atomiques p non hybridées. Les deux recouvrements sont disposés à 90° l'un de l'autre.



La liaison triple implique une géométrie linéaire et 4 atomes coplanaires.

Les liaisons multiples (double et triple) sont aussi appelées « **insaturations** ».

Outre leurs orientations spatiales différentes, les liaisons simples et multiples se distinguent par leur longueur et leur énergie :

Éléments impliqués	Hybridation des atomes de carbone	Type de liaison	Angle de liaison (degrés)	Longueur de liaison (pm)	Énergie de liaison ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
C–C	$sp^3 - sp^3$	Simple : 1 σ	109,5	154	355
C=C	$sp^2 - sp^2$	Double : 1 σ + 1 π	120	132	627
C≡C	$sp - sp$	Triple : 1 σ + 2 π	180	118	836

Fiche 4

Les notions de charge formelle et de résonance

a) Le concept de charge formelle

En chimie organique, lorsqu'un mécanisme réactionnel est décrit, il est souvent utile d'indiquer la charge portée par un atome, que ce soit dans un ion ou dans une molécule globalement neutre, car de cette charge, dépendra la réactivité du composé.



La **charge formelle (CF)** portée par un atome est obtenue en faisant la différence entre le nombre d'électrons de valence de l'atome libre et le nombre d'électrons assignés à cet atome lorsqu'il est lié à d'autres atomes dans une structure de Lewis.

De manière générale, la charge formelle d'un atome (CF) se calcule comme suit :

$$CF = ev - enl - \frac{1}{2} el$$

ev : nombre d'électrons valenciel de l'atome libre considéré

enl : nombre d'électrons dans des paires non liantes

el : nombre d'électrons dans des paires liantes (dans des liaisons)

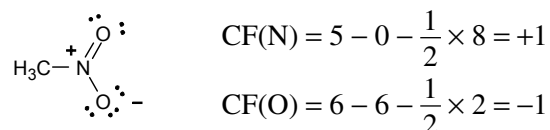
Pour une molécule neutre, $\Sigma CF = 0$; pour un ion $\Sigma CF =$ charge de cet ion.

b) Le concept de résonance

Pour écrire la structure de Lewis la plus représentative de certains composés organiques, il faut introduire le concept de **résonance**, utilisé lorsque deux ou plusieurs structures valables peuvent être écrites pour une même molécule.



Ainsi, par exemple, une structure de Lewis correcte pour le nitrométhane serait :

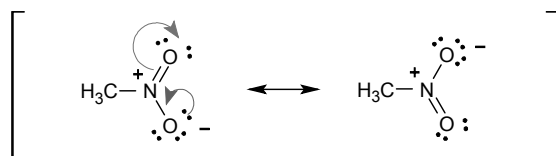


N.B. : Le calcul des charges formelles justifie la charge positive portée par l'atome d'azote et la charge négative portée par l'atome d'oxygène.

Dans le modèle de Lewis, si cette structure est correcte, cela signifie qu'il y aurait, dans le nitrométhane, une liaison N–O simple et une liaison N=O double. Toutefois, les deux liaisons azote-oxygène du nitrométhane ont en réalité la même longueur et sont identiques !

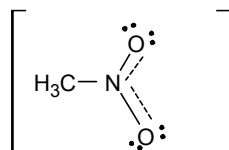
La molécule est dès lors représentée par deux structures, appelées « **structures limites de résonance** » ou « **formes limites de résonance** ». Elles sont mises entre crochets et sont séparées par une flèche double \leftrightarrow .

Chacune de ces formes contient une liaison azote–oxygène simple et une liaison azote–oxygène double ; mais la liaison simple dans l'une est la liaison double dans l'autre. Ceci signifie que les électrons se délocalisent.



Formes limites de résonance

Ces formes de résonance sont des cas extrêmes dans lesquels les électrons sont localisés ; ce qui ne correspond pas à la réalité. La structure réelle de la molécule est un intermédiaire entre les deux formes limites et est appelée « **hybride de résonance** » dans lequel les électrons sont délocalisés.

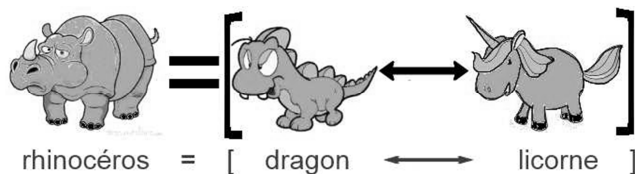


Hybride de résonance

Remarque

Les électrons délocalisés sont représentés par des traits pointillés.

L'analogie du rhinocéros peut aider à mieux comprendre la différence entre les formes limites de résonance et l'hybride de résonance. On peut en effet décrire un rhinocéros (animal réel = hybride de résonance) à un enfant n'en ayant jamais vu, comme le croisement entre une licorne et un dragon (animaux fictifs = formes limites de résonance).

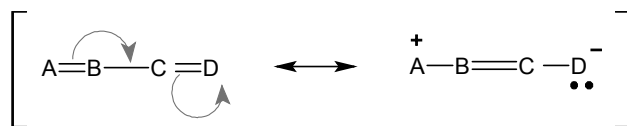


Il existe quelques règles qui aident à générer des formes limites de résonance au départ d'une structure de Lewis :

- 1) Les atomes ne se déplacent jamais.
- 2) Seuls les électrons π , les électrons des doublets non liants et les électrons libres peuvent se délocaliser ; les électrons σ ne se délocalisent jamais.
- 3) Les électrons sont toujours délocalisés vers un atome hybridé sp ou sp^2 .
- 4) Le nombre total d'électrons de la molécule ne change pas. Les formes limites de résonance d'une molécule donnée doivent donc toutes avoir la même charge nette.
- 5) Deux liaisons σ consécutives mettent fin à la délocalisation des électrons.

La contribution des formes limites de résonance à l'hybride n'est pas forcément égale. Le degré de contribution de chacune dépend de sa stabilité prédite. Certaines structures de résonance ont donc une probabilité d'existence ou un « poids » plus important que d'autres et sont, dès lors, plus probables car plus stables. Il s'agit :

- des structures qui ne font pas apparaître de séparation de charges

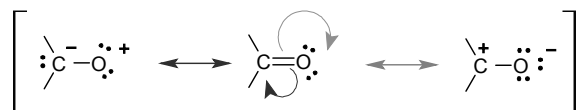


Dans cette structure conjuguée, tous les atomes (A, B, C, D) sont hybridés sp^2 . La forme non chargée a un poids statistique plus élevé.

Remarque

Lorsque deux liaisons doubles sont séparées par une et une seule liaison simple, ces liaisons doubles sont dites « **conjuguées** ».

- des structures localisant les charges selon les préférences électroniques liées à l'électronégativité des atomes.

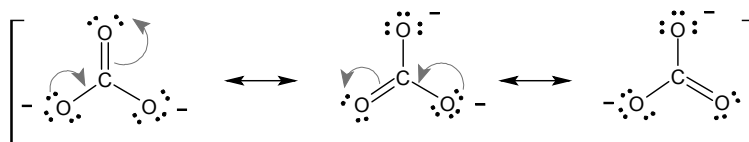


La forme de droite est compatible avec l'électronégativité de l'atome d'oxygène. Par contre, une charge positive sur l'atome d'oxygène est incompatible. La forme de gauche a donc une probabilité d'existence extrêmement faible.

La stabilité supplémentaire qu'apportent des électrons délocalisés à un composé est appelée « **énergie de délocalisation** » ou « **énergie de résonance** ».

Plus il y a de formes limites de résonance relativement stables, plus l'énergie de délocalisation est grande.

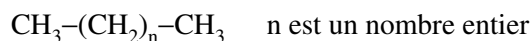
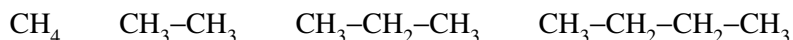
L'anion carbonate, par exemple, est particulièrement stable en raison des trois formes limites de résonance équivalentes.



Fiche 5

Les structures organiques

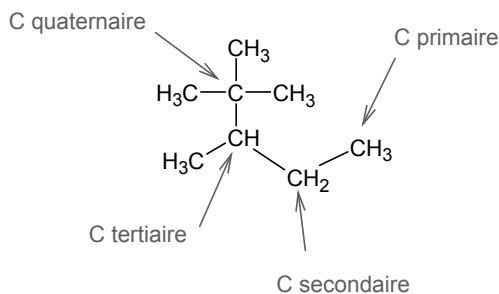
Lorsque l'atome de carbone se combine à lui-même, il peut former des chaînes hydrocarbonées de longueur infinie :



Ces chaînes constituent le squelette des molécules et peuvent être linéaires, branchées ou cycliques, saturées ou insaturées.

Dans les **chaînes hydrocarbonées saturées**, tous les atomes de carbone sont hybridés sp^3 . Les atomes de carbone peuvent néanmoins avoir un « statut » différent. Ainsi :

- Un atome de carbone lié à un seul autre atome de carbone, est dit **primaire**.
- Un atome de carbone lié à deux autres atomes de carbone, est **secondaire**.
- Un atome de carbone entouré de trois atomes de carbone, est **tertiaire**.
- Un atome de carbone entouré de quatre atomes de carbone, est **quaternaire**.



Selon leur environnement, ces atomes de carbone peuvent présenter une réactivité légèrement différente.

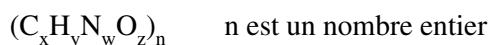
Les **molécules ne possédant que des chaînes hydrocarbonées saturées**, sont considérées comme inertes.

Dans les **molécules contenant des chaînes hydrocarbonées insaturées** (certains des atomes de carbone sont hybridés sp^2 ou sp), la réactivité de la molécule est associée à la présence des liaisons multiples et plus particulièrement à l'existence d'une ou de plusieurs liaisons π .

a) Formules des composés organiques

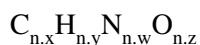
Différentes formules, visant à simplifier la représentation des molécules organiques, tout en gardant un maximum d'informations sur leur structure, ont vu le jour. Se distinguent ainsi les formules brutes, moléculaires et structurales.

La formule brute ou empirique



Cette formule indique la nature des éléments présents dans le composé et les proportions **relatives** des différents éléments. Elle n'est pas supposée donner le nombre absolu d'atomes.

La formule moléculaire



La formule moléculaire indique que la molécule est constituée de carbone, d'hydrogène, d'oxygène et d'azote, dont les proportions relatives sont données par les indices (entiers) $n.x$, $n.y$, $n.z$ et $n.w$.



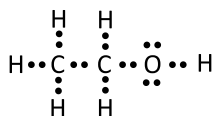
La formule moléculaire est à la base du calcul de la masse molaire du composé. Les formules moléculaires sont toujours présentées en écrivant d'abord le carbone suivi de l'hydrogène. Les autres éléments sont placés ensuite par ordre alphabétique.

La formule structurale

La formule structurale indique la connectivité des atomes, c'est-à-dire la manière dont ceux-ci sont reliés entre eux. Elle distingue quatre types de structure.

• Les structures de Lewis avec points

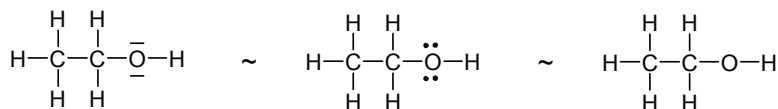
Exemple :



• Les structures développées planes

Dans une formule développée plane, chaque liaison covalente est représentée par un trait, qui symbolise deux électrons mis en commun. Un doublet non liant est représenté soit par deux points ($\bullet\bullet$) soit par un trait. Ceux-ci peuvent éventuellement être omis. Cette représentation (2D ou bidimensionnelle) fait apparaître la façon dont les atomes sont liés entre eux dans la molécule, sans cependant préciser la structure tridimensionnelle (3D), c'est-à-dire la disposition des atomes dans l'espace.

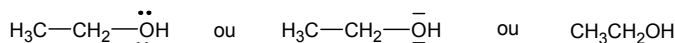
Exemple :



• Les structures semi-développées

Ces structures condensent les liaisons carbone–hydrogène, les liaisons carbone–hétéro-élément, les liaisons hétéro-élément–hydrogène et parfois même les liaisons carbone–carbone ; les autres liaisons sont symbolisées par des traits et dans certains cas, les doublets non liants sont représentés par deux points ou un trait.

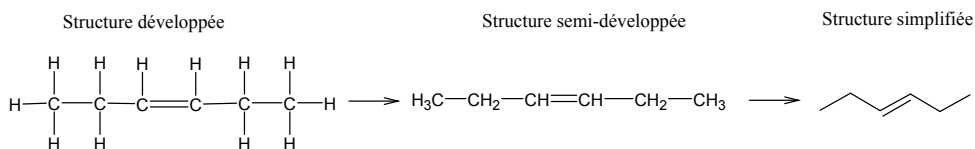
Exemple :



• Les structures condensées (ou simplifiées)

Une simplification supplémentaire apparaît dans cette représentation : les traits horizontaux représentent le squelette carboné. À chaque brisure de trait ou à une extrémité se trouve un atome de carbone. Le nombre d'atomes d'hydrogène attachés au squelette est implicite (le nombre d'atomes d'hydrogène étant de quatre moins le nombre de liaisons représentées).

Exemple :



Les structures simplifiées sont particulièrement avantageuses dans la représentation des composés cycliques.

Remarque

Les écritures $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$ et CH_3-CH_3 sont équivalentes. Ce sont, dans les deux cas, les deux atomes de carbone qui se lient entre eux par une liaison simple σ .

b) Classification des composés organiques

Un premier système de classification des millions de composés organiques ne prend en compte que les squelettes (la charpente) moléculaires. Il permet de classer ces composés en deux catégories :

Les composés aliphatiques

Ce sont des composés constitués de carbone et d'hydrogène et dans lesquels se trouvent les composés acycliques et cycliques.

• Les composés acycliques

Les composés acycliques sont des composés possédant un squelette linéaire ou ramifié contenant exclusivement des atomes de carbone et d'hydrogène. Ces composés sont aussi appelés **hydrocarbures**.

Se regroupent dans cette catégorie, les alcanes (tous les atomes de carbone sont hybridés sp^3 ; pas d'insaturation), les alcènes (certains atomes de carbone sont hybridés sp^2 ; présence d'une ou plusieurs liaisons doubles) et les alcynes (certains atomes de carbone sont hybridés sp ; présence d'une ou plusieurs liaisons triples).

• Les composés cycliques

Les composés cycliques contiennent exclusivement des atomes de carbone et d'hydrogène mais les chaînes hydrocarbonées se referment sur elles-mêmes pour former un ou plusieurs cycles.

Se regroupent dans cette catégorie : les cycloalcanes, les cycloalcènes et les cycloalcynes.

Les composés aromatiques

Chapitre 6

Les composés aromatiques sont des composés dont les atomes forment des structures cycliques, planes et particulièrement stables. Ces composés peuvent avoir une odeur prononcée, d'où le terme « aromatique ». L'aromaticité d'un composé est fixée par la règle de Hückel, qui précise qu'un hydrocarbure est aromatique s'il est plan et s'il possède $(4n+2)$ électrons délocalisables dans un système cyclique, n étant un nombre entier naturel. Les atomes de carbone d'un cycle aromatique sont tous hybridés sp^2 .

Les hétérocycles

Les hétérocycles sont des composés cycliques dont le squelette peut contenir un ou plusieurs hétéroatomes (oxygène, soufre, azote, phosphore...).

N.B. : Certains hétérocycles sont aromatiques.

Un second système de classification considère les composés comme saturés ou insaturés.

Les composés saturés

Les composés saturés impliquent, dans un composé acyclique, que tous les atomes de carbone sont hybridés sp^3 et sont entourés de quatre liaisons σ .

Les composés insaturés

Les composés insaturés contiennent des atomes de carbone qui possèdent des hybridations différentes (soit sp^2 , soit sp) et donnent des liaisons multiples. La présence d'un cycle dans la molécule génère également une insaturation.

Fiche 6

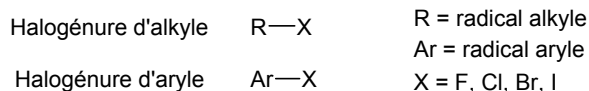
La classification des composés organiques

La classification des composés organiques la plus pertinente est celle qui se base sur des groupes caractéristiques aussi appelés **fonctions organiques**, qui permettent de définir des **familles**.

Une fonction, ou groupement fonctionnel, est liée à la présence d'atomes [O, N, S, P, X (Cl, Br, I)...] ou groupe d'atomes particuliers qui vont conférer à chaque famille sa réactivité chimique.

La liste des principales fonctions organiques est présentée ci-dessous :

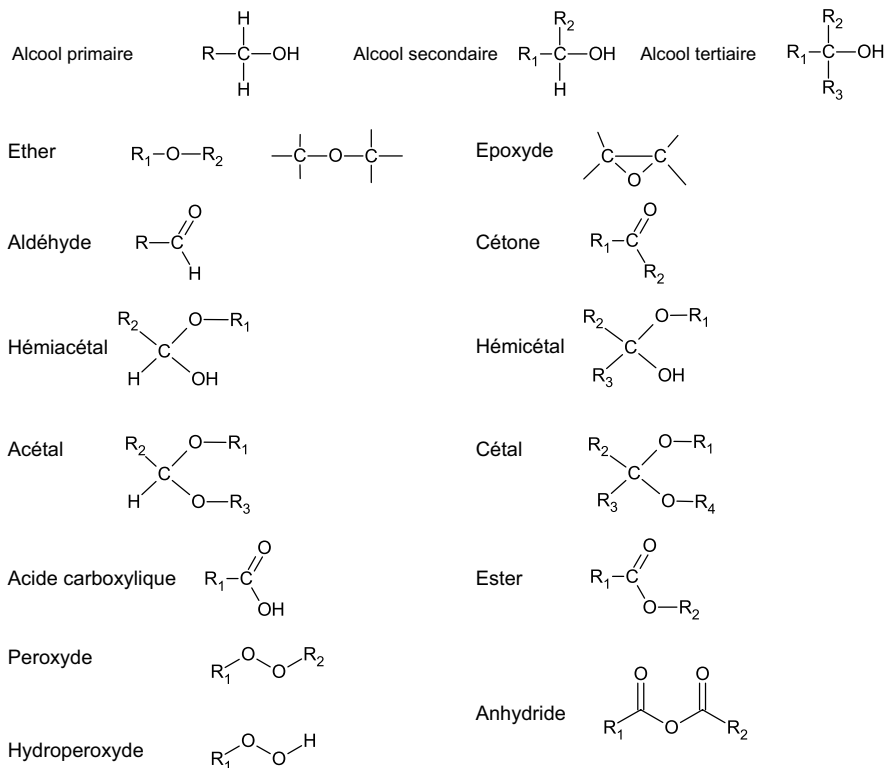
a) Fonctions organiques halogénées



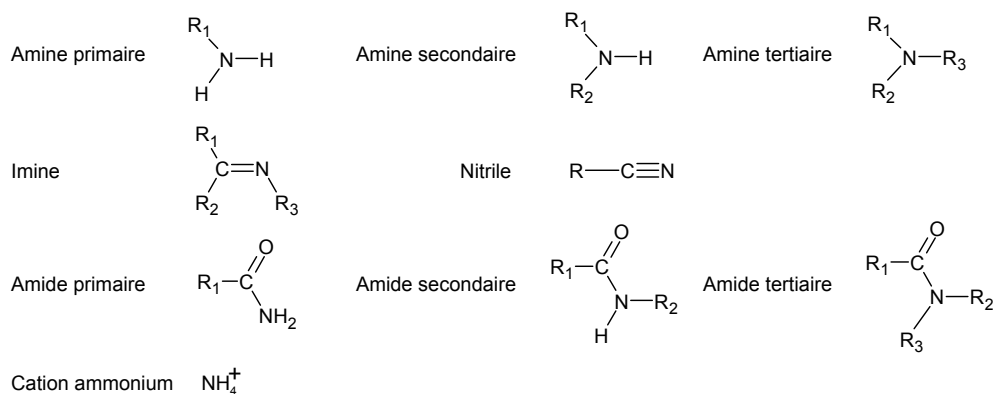
Chapitre 2
Fiche 1

N.B. : Un radical alkyle est une chaîne hydrocarbonée dont un hydrogène a été enlevé.
Un radical aryle est un cycle aromatique dont un hydrogène a été enlevé.

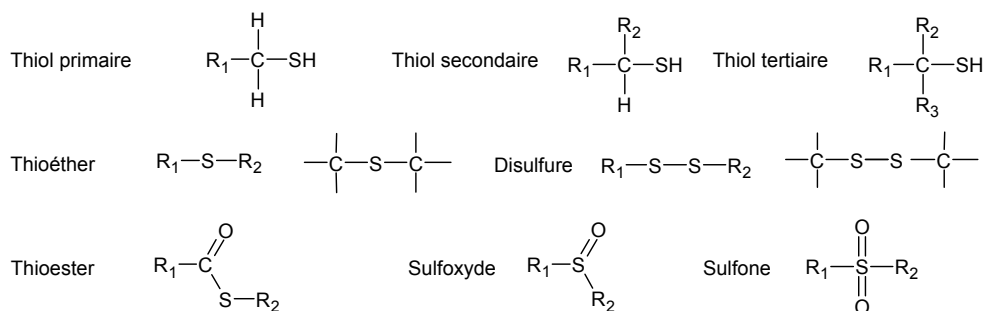
b) Fonctions organiques oxygénées



c) Fonctions organiques azotées

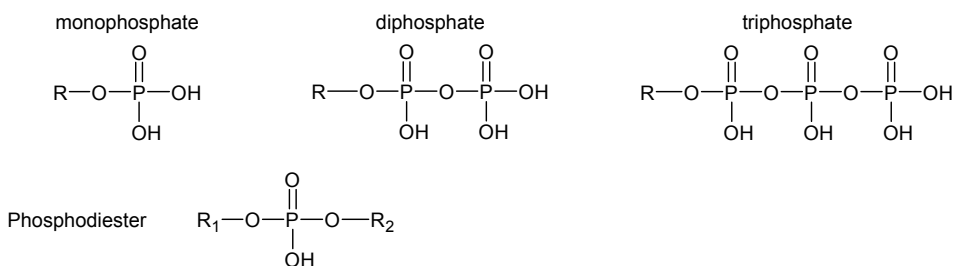


d) Fonctions organiques sulfurées



e) Fonctions organiques phosphorées

Phosphoester



Remarque

Les diphosphates étaient anciennement appelés pyrophosphates. Ce terme est toujours utilisé en biochimie.

Fiche 7

Représentations spatiales des molécules organiques

L'hybridation de l'atome de carbone, selon qu'il est engagé dans des liaisons covalentes simples, doubles ou triples, impose des formes tridimensionnelles (3D) spécifiques pour les molécules formées. Il est donc souhaitable que celles-ci soient représentées avec un maximum d'informations en deux dimensions (2D), c'est-à-dire sur un support papier. Cette fiche répondra donc à la question : comment représenter une molécule tridimensionnelle (3D) dans le plan de la feuille (2D) ?

Il existe quatre types de représentations, chacune utilisée dans un but précis : il s'agit des représentations de Cram, de Newman, de Fischer et de Haworth.

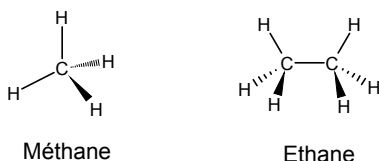
a) La représentation de Cram

La représentation (ou projection) de Cram est, sans aucun doute, la plus utilisée en chimie organique. Elle permet de représenter facilement et efficacement toutes les molécules organiques.

Il s'agit d'une **représentation en perspective** basée sur les conventions suivantes :

- les **traits pleins** représentent des liaisons situées dans le plan de la feuille de papier,
- les **traits** ou **triangles en pointillés** représentent les liaisons dirigées vers l'arrière du plan de la feuille (elles s'éloignent de l'observateur),
- les **traits** ou **triangles en gras** représentent des liaisons qui pointent en avant du plan de la feuille (elles pointent vers l'observateur).

Les structures 3D des molécules de CH_4 et d'éthane ($\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$) peuvent donc se représenter de la façon suivante :



Dans certains cas, les modèles éclatés (« boules-bâtonnets ») et les modèles « compacts » sont utilisés :

- Le **modèle « boules-bâtonnets »** définit correctement le squelette de la molécule ainsi que les angles de liaison.
- Le **modèle « compact »** précise le volume spatial de la molécule.

Exemple : dans le cas de l'éthane

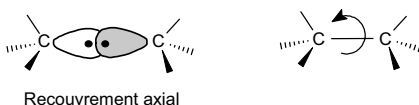


Modèle « boules-bâtonnets » Modèle « compact »

b) La représentation de Newman

La projection de Newman est le plus souvent utilisée pour comprendre certains mécanismes réactionnels.

Rappelons qu'une liaison C–C simple (liaison σ) se forme par exemple lorsque deux orbitales hybrides sp^3 de deux atomes de carbone se recouvrent axialement, avec mise en commun de leurs électrons. Une rotation autour d'une liaison C–C simple peut se produire sans changer le degré de recouvrement des orbitales. Il y a dans ce cas « **libre rotation** » autour de la liaison simple C–C.



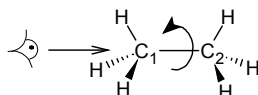
Remarque

De manière générale, il y a libre rotation autour de toutes les liaisons simples σ .

On appelle **conformations**, les différentes dispositions spatiales des atomes résultant de la libre rotation autour de la liaison simple σ (C–C).

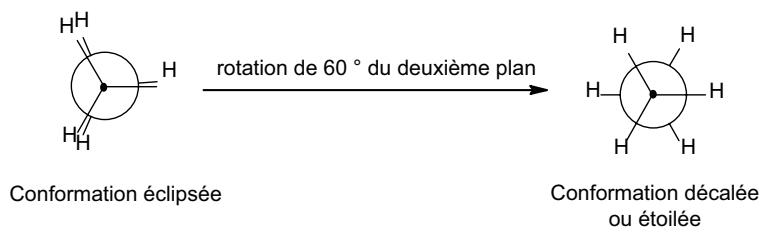
Les différentes formes des molécules obtenues par rotation autour des liaisons σ sont appelées « **conformères** » ou « **rotamères** ».

Pour représenter les conformères, c'est généralement le système de **projection de Newman** qui est utilisé. Cette projection permet d'observer une liaison C–C, comme si elle était vue dans le prolongement de l'axe longitudinal de la liaison simple.



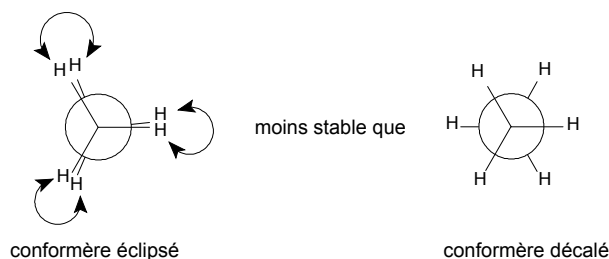
Le premier carbone observé C_1 est représenté par un point et le deuxième carbone C_2 , masqué par C_1 , est représenté par un cercle.

Lors d'une libre rotation autour de la liaison C–C de l'éthane, une infinité de conformations peuvent être considérées. Cependant, deux d'entre elles sont particulières : la conformation **éclipsée** et la conformation **décalée** ou **étoilée**.



Si les liaisons du premier carbone « occultent » les liaisons du deuxième carbone, la conformation est dite **éclipsée**. Si les liaisons du premier carbone sont placées à équidistance des liaisons du deuxième carbone, la conformation est dite **décalée**.

Un conformère décalé a une plus grande stabilité (environ $12,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) qu'un conformère éclipsé en raison des tensions que subit la molécule lorsque les atomes (ou groupes d'atomes) sont si proches que leurs nuages électroniques se repoussent. Cette tension est appelée **tension stérique**, interaction stérique ou **encombrement stérique**.



La rotation autour de la liaison σ étant continue, si la position des substituants est intermédiaire entre celle d'un conformère éclipsé et celle d'un conformère décalé, la conformation obtenue est dite **quelconque** et est d'énergie intermédiaire.

Remarque

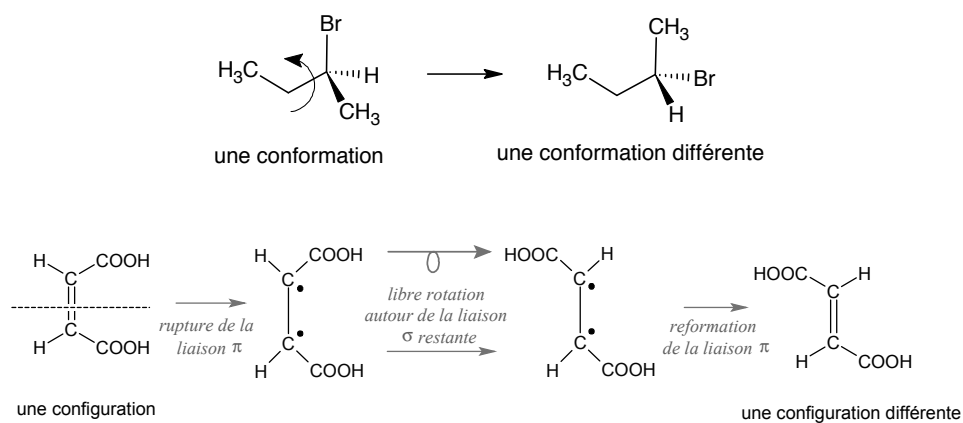
Il est important de distinguer une **conformation** d'une **configuration**.

La **conformation** d'une molécule définit les diverses dispositions de ses atomes dans l'espace qui ne diffèrent que par une rotation autour d'une ou plusieurs liaisons σ .

La **configuration** d'une molécule définit la disposition de ses atomes dans l'espace, indépendamment des rotations autour des liaisons simples σ . Ce terme est propre aux stéréoisomères.

On distingue deux types de stéréoisoméries, appelés isomérisie de configuration : l'isomérisie géométrique et l'isomérisie optique.

Pour passer d'une conformation à une autre, il suffit d'effectuer une rotation autour d'une liaison σ . Par contre, pour passer d'une configuration à une autre, et préalablement à toute rotation, il faut rompre soit une liaison π (isomérisie géométrique), soit une liaison σ (isomérisie optique).

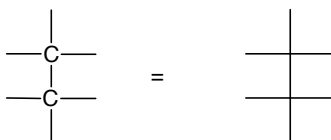


c) La représentation de Fischer

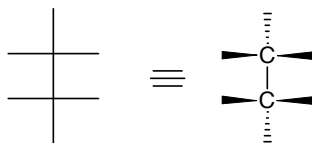
La projection de Fischer est une description particulièrement utilisée pour représenter les glucides et les acides α -aminés en chimie organique et en biochimie.

Pour les composés à chaîne ouverte, cette représentation est basée sur les conventions suivantes :

- La molécule est construite en forme de croix avec l'atome de carbone situé au point d'intersection.
- Les quatre liaisons d'un carbone sp^3 sont représentées en traits pleins :

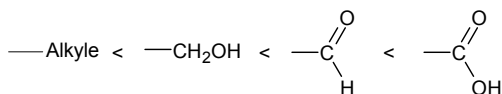


- un trait vertical correspond à une liaison *en arrière* ou *dans* le plan de la feuille
- un trait horizontal représente une liaison située *en avant* du plan de la feuille.



Chapitre 4
Fiche 3

- La fonction la plus oxydée est placée en haut de la chaîne carbonée.

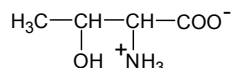


Groupement le moins oxydé

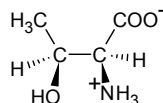
Groupement le plus oxydé

Exemple

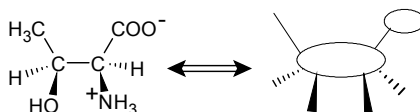
La thréonine est un acide α -aminé dont la structure est :



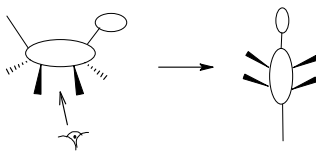
Une possibilité pour représenter cette molécule en projection de Cram est de garder les atomes de carbone des groupes —CH_3 et le —COO^- dans le plan de la feuille, de placer les groupements —OH et —NH_3^+ vers l'avant du plan de la feuille, les atomes d'hydrogène restant en arrière du plan de la feuille :



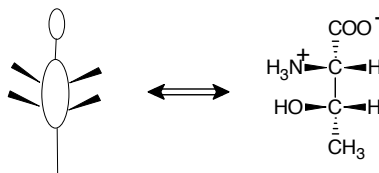
Pour passer à la projection de Fischer de cette molécule, imaginons que cette molécule est un petit animal : le groupement —COO^- correspond à la tête, le —CH_3 à la queue, le —NH_3^+ à l'antérieur droit, un atome d'hydrogène à l'antérieur gauche, le groupement —OH au postérieur droit et l'autre atome H au postérieur gauche (droite et gauche sont définis lorsqu'à cheval sur l'animal, le regard suit la tête de l'animal).



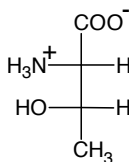
En projection de Fischer le groupement le plus oxydé (ici, le $-\text{COO}^-$) doit être en haut de la chaîne carbonée. La tête du petit animal est placée vers le haut de la feuille. En regardant par le dessous de notre petit animal :



Les atomes H, les groupements $-\text{NH}_3^+$ (attention, dans cette écriture, c'est bien l'atome d'azote qui porte la charge positive) et $-\text{OH}$ pointent vers l'observateur ; le $-\text{COO}^-$ et le $-\text{CH}_3$ pointent vers l'arrière.



En projection de Fischer, la molécule se représente donc comme :



Ces représentations sont le plus souvent utilisées pour différencier les diastéréoisomères et énantiomères de molécules chirales et attribuer la configuration absolue *R* et *S* des stéréocentres.

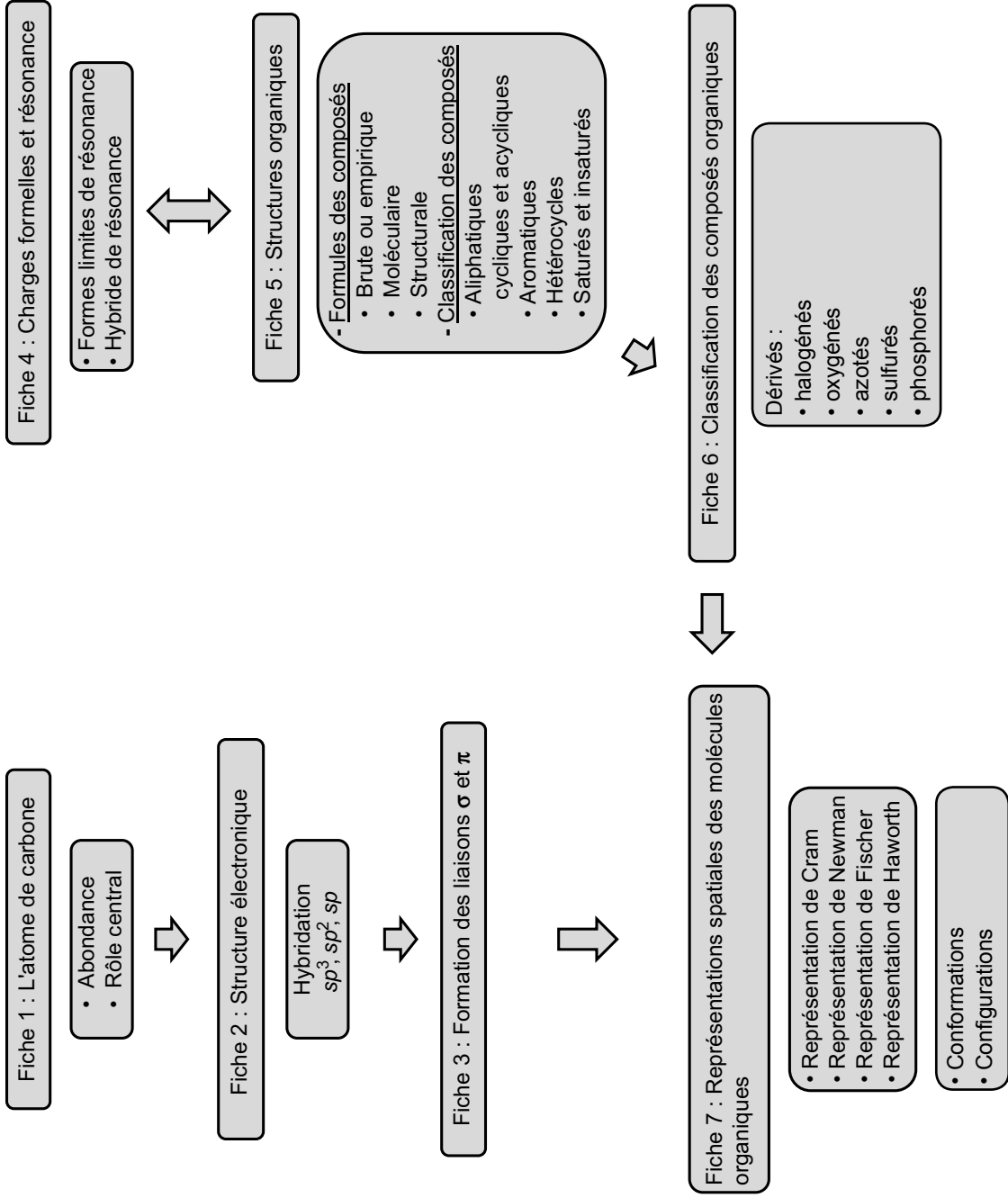
Chapitre 3
Fiche 4

d) La représentation de Haworth

La projection de Haworth est utilisée principalement en chimie des glucides pour représenter ceux-ci sous forme d'hémiacétals cycliques.

Elle est abordée dans le chapitre consacré aux glucides.

Chapitre 9
Fiche 4



Nomenclature des composés organiques

2

La nomenclature est l'attribution systématique de noms uniques aux composés chimiques, même s'il existe une nomenclature triviale correspondant à des noms d'usage courants, à des noms génériques et à des noms commerciaux ou pharmaceutiques. Le système de nomenclature utilisé actuellement a été élaboré et est régulièrement mis à jour par l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry).

Pour nommer sans ambiguïté les composés organiques, quelques règles simples ont été proposées et adoptées par la communauté internationale. Elles reposent essentiellement sur une nomenclature de base se rapportant aux composés hydrocarbonés ou hydrocarbures.

Fiche 1

Nomenclature des alcanes, des alcènes, des alcyne et des composés aromatiques

Les alcanes sont des composés dans lesquels toutes les liaisons C–C sont des liaisons simples σ . Les alcanes ne comportent aucun hétéroélément et ne contiennent donc que des atomes de carbone et d'hydrogène. La formule générale des alcanes linéaires est $C_nH_{(2n+2)}$ où n est un nombre entier.

a) Nomenclature des alcanes linéaires

La nomenclature des alcanes sert de base à la nomenclature de presque tous les composés organiques.

Le nom des alcanes linéaires est constitué d'un **suffixe « -ane »**, précédé d'un préfixe indiquant le nombre d'atomes de carbone du composé.

Les noms des 12 premiers composés de cette série homologue sont présentés dans le tableau ci-dessous. Un alcane qui perd un atome d'hydrogène pour s'attacher à une chaîne carbonée devient un **substituant** ou **radical alkyle**. Son nom est formé en supprimant le suffixe « -ane » du nom de l'alcane pour le remplacer par le **suffixe « -yle »**.