

1. Introduction : définition et but

↳ Chimie organique

C'est la chimie principalement des composés du **Carbone**, de l'Hydrogène, de l'Oxygène, de l'Azote, du Phosphore et du Soufre à laquelle est associée celle des halogènes (Fluor, Chlore, Brome et Iode)

- Etude des structures des composants des substances organiques naturelles
- Reproduction par synthèse de produits naturels (*synthèse totale*) et extension à des dérivés analogues :
 - Synthèse à grande échelle comparée à l'extraction
 - Amélioration des propriétés
- Synthèse de produits nouveaux
 - Matériaux
 - Médicaments
 - Arômes, parfums...

↳ LA définition

Chimie organique = Chimie des composés du carbone d'origine naturelle ou produits par synthèse

3

2. Représentation des molécules / 2.1 Ecriture des molécules

↳ Formule brute



avec $X = \text{halogène}$

On respecte au mieux cet ordre

Elle donne la composition atomique de l'espèce considérée

- Nature des atomes et leur nombre respectif
- Dans certains cas on note aussi la charge

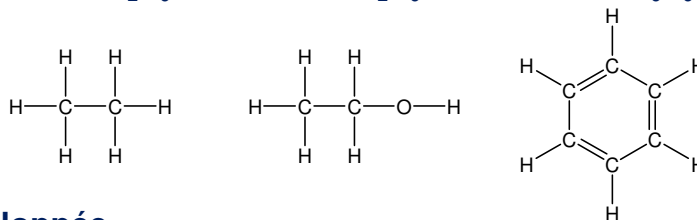
Exemples : Ethane C_2H_6 Ethanol C_2H_6O Benzène C_6H_6 Ethanoate $C_2H_5O^-$

➡ Pas forcément un composé unique

↳ Formule développée

Elle montre toutes les liaisons, simples, doubles ou triples de la molécule

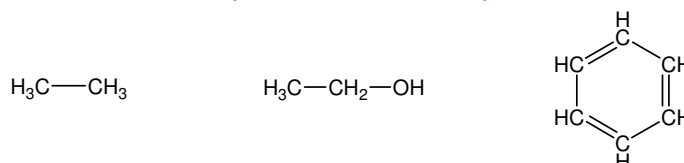
Exemples : Ethane C_2H_6 Ethanol C_2H_6O Benzène C_6H_6



↳ Formule semi développée

Ne fait apparaître que les liaisons entre les atomes de carbone et les atomes \neq de H

Exemples : Ethane C_2H_6 Ethanol C_2H_6O Benzène C_6H_6



4

2.1 Ecriture des molécules

↳ Formule compacte

Ne fait pas apparaître de liaison mais conserve les groupements

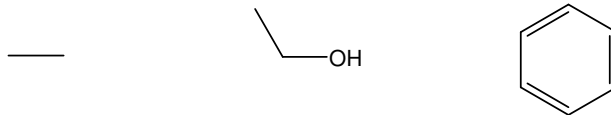
Exemples : Ethane CH_3CH_3 Ethanol $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ Benzène C_6H_6

Cas d'un substituant : parenthèse : $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3$

↳ Formule topologique

On omet l'écriture (le symbole) des atomes de carbone et d'hydrogène uniquement

Exemples : Ethane C_2H_6 Ethanol $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ Benzène C_6H_6



⇒ Un carbone se situe à chaque jonction de deux traits représentant une liaison

⇒ Une appréciation des angles est alors importante

↳ Dans tous ces types d'écriture, on ne spécifie que l'enchaînement des atomes, l'aspect géométrique n'apparaît pas, ou dans certains cas, reste très succinct

5

2.2 Représentation plane des structures spatiales

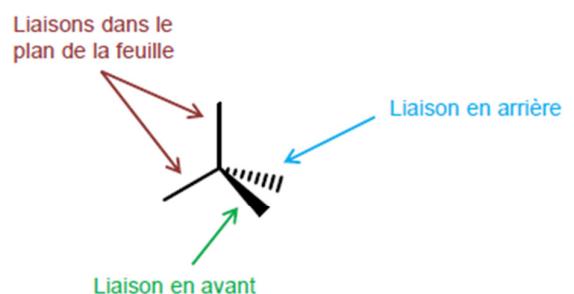
↳ A) Représentation conventionnelle de Cram

Elle permet de spécifier la géométrie d'une molécule en faisant apparaître les liaisons en perspective

✓ **Trait plein** : liaison dans le plan de la feuille.

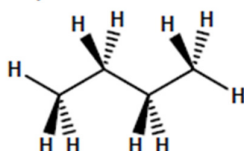
✓ **Trait gras ou en triangle plein** (la pointe étant du côté de l'atome dans le plan) : liaison hors du plan et en avant.

✓ **Trait pointillé ou triangle hachuré** (la pointe étant du côté de l'atome dans le plan) : liaison hors du plan et en arrière.

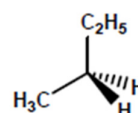


Exemple : Cas du butane

Pour représenter toute la molécule



Pour mettre en évidence un seul des carbones (ici, le carbone 2)



Remarque : toutes les liaisons à l'avant sont du même côté.

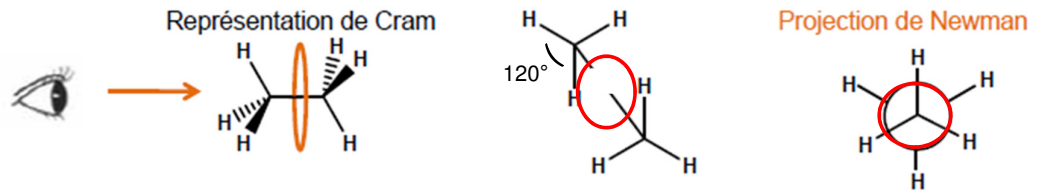
6

2. Nomenclature / 2.2 représentation plane des structures spatiales

B) Représentation en projection de Newman

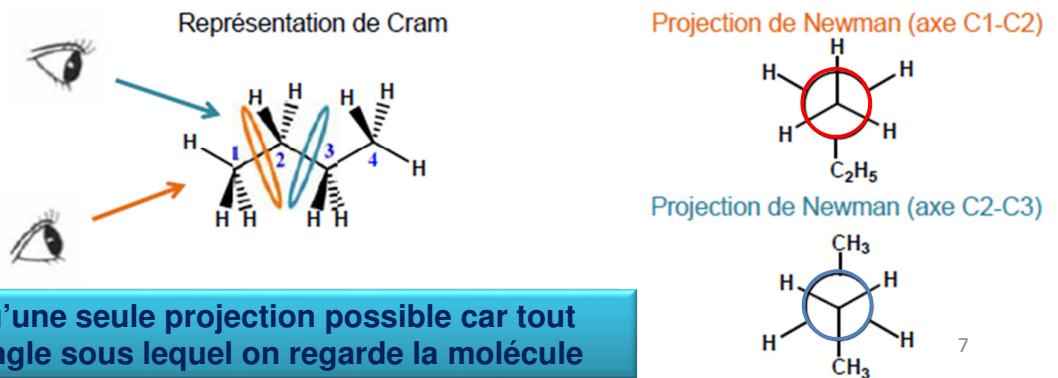
- Utilisée pour les molécules possédant au moins 2 atomes de C. Elle consiste à représenter ce que l'on observe lorsque l'on regarde la molécule suivant un axe C-C.
- Permet de visualiser les effets d'interaction / répulsion entre les groupements portés par 2 atomes de carbone adjacents.

Cas de l'éthane



1. On imagine que l'on place un disque au milieu de la liaison C-C.
2. On dessine ce que l'on voit lorsqu'on regarde la molécule selon l'axe C-C.

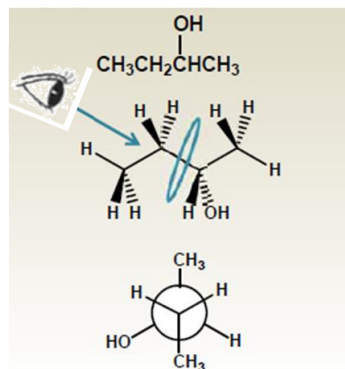
Cas du butane



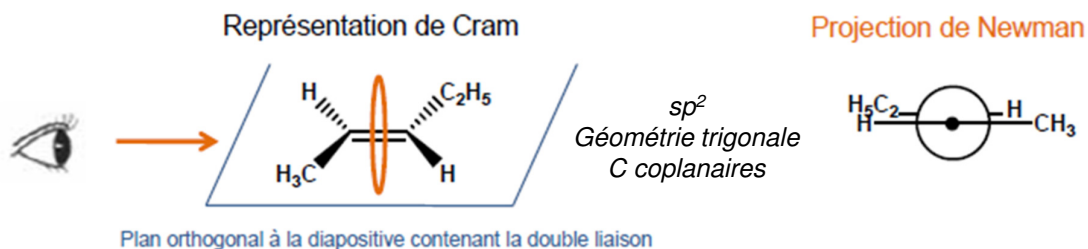
2. Nomenclature / 2.2 représentation plane des structures spatiales

B) Représentation en projection de Newman

■ Exemple de molécule



■ Cas des doubles liaisons

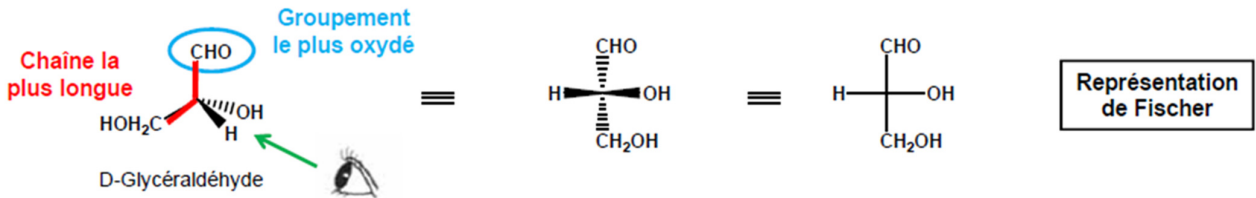


2. Nomenclature / 2.2 représentation plane des structures spatiales

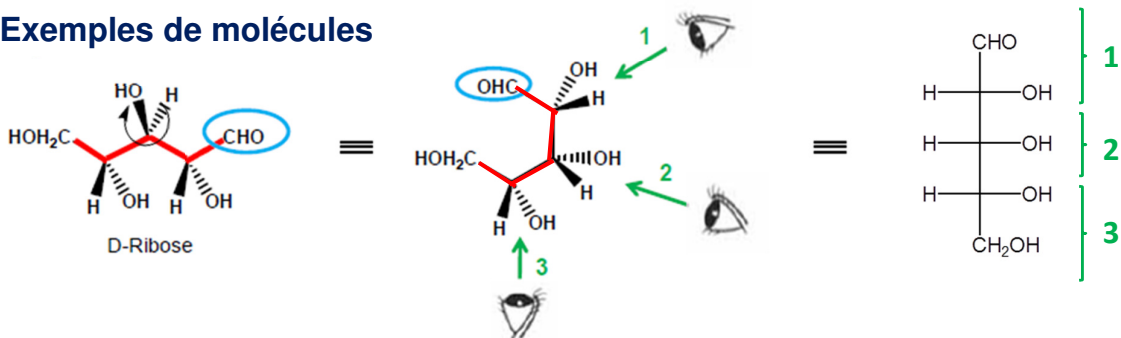
C) Représentation de Fischer

■ Règles

1. La chaîne carbonée la plus longue est verticale et en arrière du plan
2. L'atome de carbone placé en haut de la chaîne verticale est celui qui est engagé dans le groupement fonctionnel dont **l'état d'oxydation est le plus élevé**
soit : $R-CO-OH > R-CO-H > R-CH_2-OH$ (cf fonctions organiques plus loin)
3. Les deux autres substituants du Carbone situé dans le plan du support graphique (votre feuille) sont en avant du plan de projection



■ Exemples de molécules



9



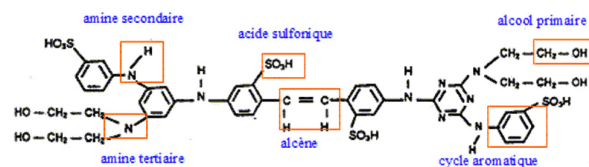
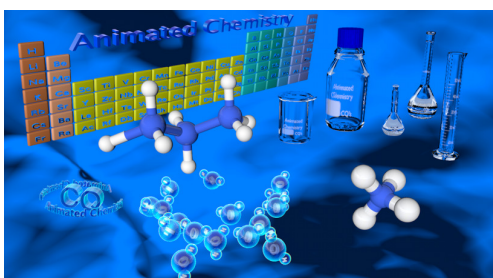
FACULTÉ
DE MÉDECINE &
SCIENCES DE LA SANTÉ



Biochimie, LAS, UBO

Chapitre 2 :

Composés organiques Fonctions organiques



10

1. Les hydrocarbures : définition

↪ 3 points importants

- Formés de C et H, composés organiques fondamentaux
- Aucune fonction, mais sont à l'origine d'un grand nombre de composés organiques par substitution sur 1 ou plusieurs atomes d'H ou de radicaux différents
- Se différencient par leur structure linéaire ou cyclique et **le degré de saturation des C**

Les hydrocarbures saturés :

Les alcanes

Les hydrocarbures insaturés :

Les alcènes

Les alcynes

Les hydrocarbures insaturés et cycliques:

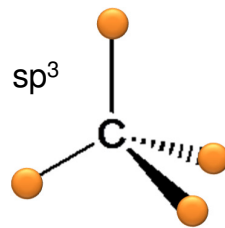
Les composés aromatiques

11

2. Les hydrocarbures : les différentes familles

↪ 2.1 Les Alcanes

↪ A. Les Alcanes acycliques



- C_nH_{2n+2} : succession linéaire ou ramifiée de C sp^3
- **Saturés** : ni double ni triple liaison
- **C sp^3** : géométrie tétragonale et libre rotation
- **Libre rotation de la liaison σ**

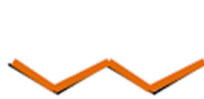
12

2. Les hydrocarbures : les différentes familles

2.1 Les Alcanes

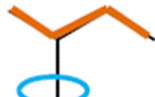
A. Les Alcanes acycliques (linéaires) : $H-(CH_2)_n-H$

- Différents isomères : tous en C_5H_{12}



pentane

Alcane linéaire



méthylbutane

Alcane ramifié



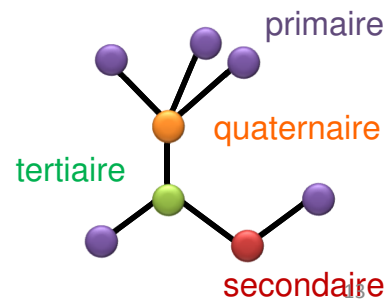
diméthylpropane

Chaînes principales
Ramifications

Un alcane ramifié reste un alcane linéaire (on remplace un H par un groupement alkyle)

- Différentiation des atomes de carbone

- Carbone primaire : lié à 1 seul autre C
- Carbone secondaire : relié à 2 C
- Carbone tertiaire : relié à 3 C
- Carbone quaternaire : relié à 4 C



2. Les hydrocarbures : les différentes familles

2.1 Les Alcanes

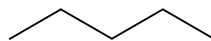
A. Les Alcanes acycliques

- Quelques propriétés

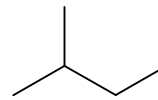
- L'état physique à température ambiante, varie avec leur taille :
 - C_1 à C_4 : gazeux
 - C_5 à C_{16} : liquides
 - C_{17} et plus : solides

- Effet de la ramification

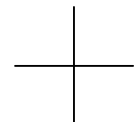
Augmentation du volume de la molécule



Eb = 35°C



Eb = 25°C



Eb = 9°C

- La plupart des **alcanes à longue chaîne** ont des textures cireuses :

- $C_{27}H_{56}$: cire de la peau des pommes
- $C_{31}H_{64}$: cire présente dans le tabac

- **Moins denses** que l'eau \Rightarrow les essences et les produits pétroliers flottent à la surface de la mer

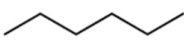
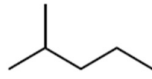

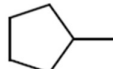
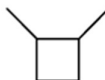
- Très peu réactifs !!!! (différence d'électronégativité très faible entre H et C)

2. Les hydrocarbures : les différentes familles

2.1 Les Alcanes

B. Les Alcanes cycliques : cycloalcanes C_nH_{2n+2}

Alcanes où des C sont liés par liaison simple pour former un cycle

alcanes <i>Composés saturés</i>		hexane	C_6H_{14}	5 doublets liants C-C
		2-méthylpentane	C_6H_{14}	5 doublets liants C-C
cycloalcanes <i>1 doublet liant C-C supplémentaire</i> <i>2 atomes d'hydrogène en moins</i>		cyclohexane	C_6H_{12}	6 doublets liants C-C
		méthylcyclopentane	C_6H_{12}	6 doublets liants C-C
		1,2-diméthylcyclobutane	C_6H_{12}	6 doublets liants C-C

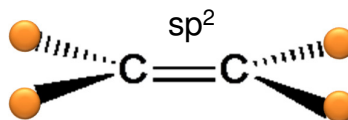
Attention : les cycloalcanes n'ont que des atomes de carbone saturés !!!!!

La présence du cycle correspond tout de même à une insaturation (insaturation = manque de 2 H; cf plus loin)

15

2. Les hydrocarbures : les différentes familles

2.2 Les Alcènes (ou oléfines)



- C_nH_{2n} : Géométrie trigonale autour des C hybridés sp^2 **double liaison**
↳ Pas de rotation autour de la liaison C=C : géométrie plane
- $L_{C=C} < L_{C-C}$ et $E_{C=C} > E_{C-C}$: Liaison C=C plus difficile à rompre qu'une C-C
- Les électrons π sont plus mobiles et plus polarisables que les électrons σ : **ce sont eux qui vont conférer à la molécule ses propriétés chimiques (réactivité etc...)**

Attention : les alcènes possèdent une insaturation

Le nombre d'insaturation(s) correspond au nombre de doublets σ ou π que comporte l'hydrocarbure étudié, en plus, par rapport à son homologue alcane.
Insaturation = manque de 2 H

16

2. Les hydrocarbures : les différentes familles

↳ 2.2 Les Alcènes (ou oléfines)

$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$	éthane	C_2H_6	⇒ Composé saturé
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	éthène (éthylène)	C_2H_4	⇒ 1 insaturation (2 H en moins)

■ Propriétés Physiques

- Les termes légers ($n\text{C} = 2, 3, 4$) sont gazeux.
- Les termes suivants sont liquides et leur température d'ébullition croit avec la masse moléculaire. La T_{Eb} d'un alcène est comparable à celle d'un alcane.
- Les composés les plus lourds ($n > 18$) sont solides

Les alcènes sont très peu solubles dans l'eau (mais plus que les alcanes) mais solubles dans les hydrocarbures.

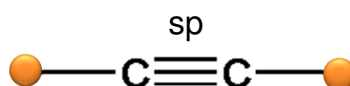
La principale source d'alcènes naturels est aujourd'hui le vapocraquage des pétroles.

Importante ≠ avec les alcanes : absorption en UV

17

2. Les hydrocarbures : les différentes familles

↳ 2.3 Les Alcynes



$\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$: Géométrie linéaire sur l'axe des C hybridés sp **triple liaison**

$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$	éthane	C_2H_6	⇒ Composé saturé
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	éthène (éthylène)	C_2H_4	⇒ 1 insaturation
$\text{HC}\equiv\text{CH}$	éthyne (acétylène)	C_2H_2	⇒ 2 insaturations 4 H en moins

■ Propriétés Physiques

- L'acétylène, le propyne et le but-1-yne sont gazeux (jusqu'à $n=4$); ensuite liquides puis solides au fur et à mesure que leur masse moléculaire augmente.

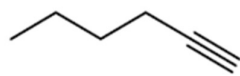
- absorption en UV

18

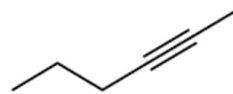
2. Les hydrocarbures : les différentes familles

2.3 Les Alcynes

■ Exemples d'alcynes



Hex-1-yne



Hex-2-yne

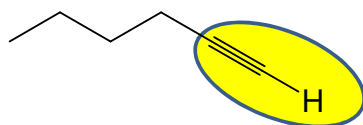
Attention !!!!

Alcynes terminal = *alcyne vrai*

Alcynes interne

H lié au carbone
de la triple liaison

Propriétés acides

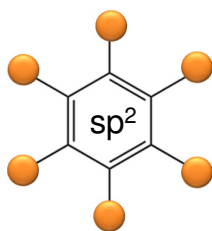


19

2. Les hydrocarbures : les différentes familles

2.4 Les composés aromatiques

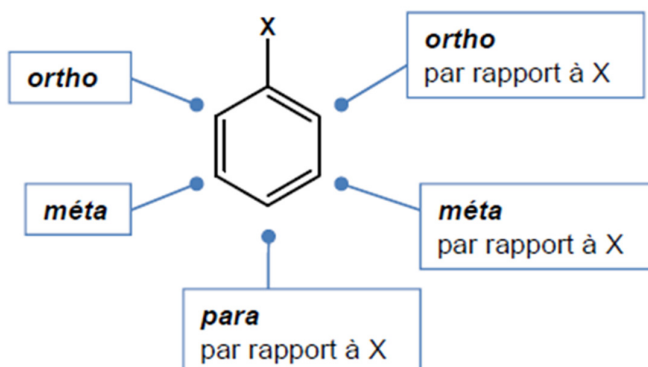
Famille des composés insaturés cycliques particuliers (C_{sp^2})
Le plus connu : le benzène et ses dérivés



■ Pour le benzène (cycle benzénique ci-contre avec $\bullet = H$)
Nombre d'insaturations : 8 atomes d'H en moins par rapport à l'analogue alcane

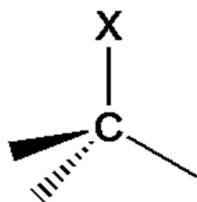
↳ 4 insaturations : 1 cycle + 3 doublets π (doubles liaisons)

↳ Cas du benzène et de ses dérivés



20

4. Les fonctions halogénées; les halogénoalcanes



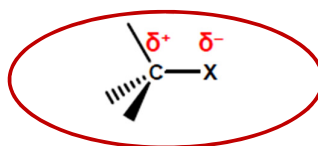
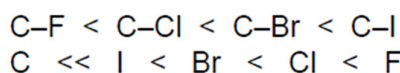
■ Halogénoalcanes = halogénures d'alkyle

Ce sont des alcanes dont au moins un des atomes d'H a été remplacé par un halogène (X = F, Cl, Br ou I)

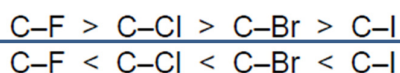
■ Propriété de la liaison C-X

Longueur de liaison :
Électronégativité :

Liaison C-X polarisée :



Force de liaison :
Réactivité relative :

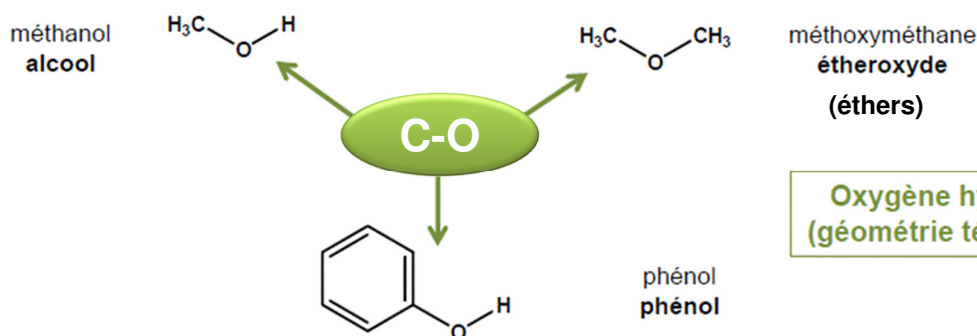


21

5. Les fonctions oxygénées

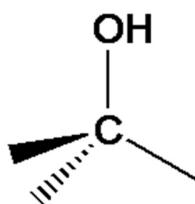
↳ A. La liaison C-O (simple)

C-O présente dans 3 classes de composés : alcools, phénols et étheroxydes

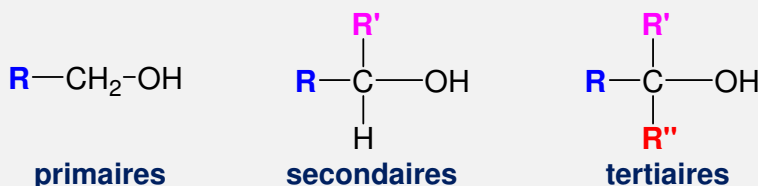


Oxygène hybridé sp^3
(géométrie tétraédrique)

■ Les alcools



- ♦ Ce sont des hydrocarbures dont un H a été remplacé par un groupe **-OH (hydroxyle)**
- ♦ Attention : Atome de carbone portant l'hydroxyle doit être hybridé sp^3
- ♦ **3 classes** d'alcools selon la nature du C lié à l'hydroxyle



22

5. Les fonctions oxygénées

↳ Les alcools / propriétés (suite)

Usage :

Utilisation des premiers éléments (méthanol – éthanol) due à leur saveur brûlante et leur odeur caractéristique

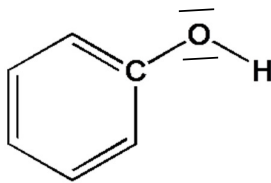
Toxicité :

Ils sont toxiques !!!

Méthanol $\text{CH}_3\text{-OH}$: névrites

Ethanol $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$: ivresse

■ Les phénols



■ Phénol

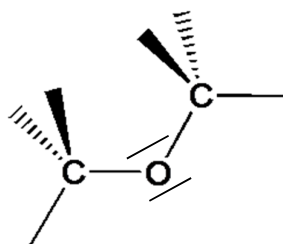
Composé aromatique portant un groupe -OH (hydroxyle)
plusieurs -OH = polyphénols

↳ Propriétés : **les phénols sont plus acides que les alcools (stabilisation)**

23

5. Les fonctions oxygénées

■ Les étheroxydes



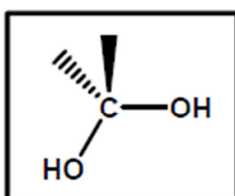
■ Etheroxydes

Appelés aussi éthers

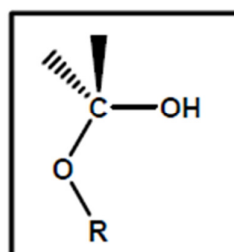
Propriétés proches des alcools (doublets libres sur O)
mais aucun groupe hydroxyle

■ **Attention !!!!** Ne pas confondre avec d'autres fonctions présentant aussi la liaison C-O

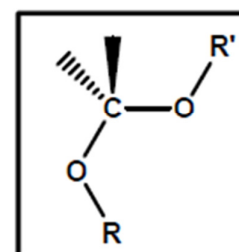
Hydrates



Hémiacétals



Acétals

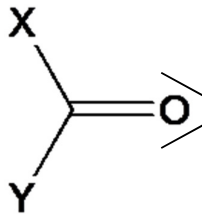


R, R' = chaînes carbonées

24

5. Les fonctions oxygénées

B. La liaison C=O (double)



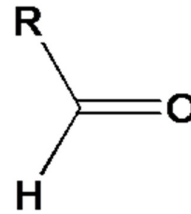
■ C=O appelé groupement carbonyle

Attention : Atome de carbone et d'oxygène hybridés sp^2

Selon X et Y \Rightarrow obtention de différentes fonctions

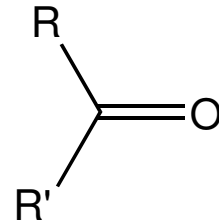
■ Les aldéhydes

Attention : R = H ou chaîne carbonée



■ Les cétones

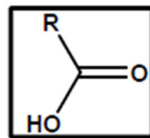
Attention : R et R' = chaîne carbonée uniquement



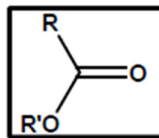
25

5. Les fonctions oxygénées

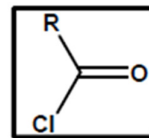
■ Les autres fonctions possédant un groupe carbonyle C=O



Acide
carboxylique

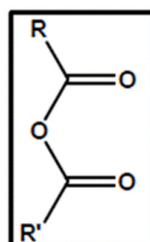


Ester

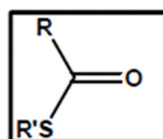


Chlorure d'acide
(ou d'acyle)

R, R' = chaînes carbonées

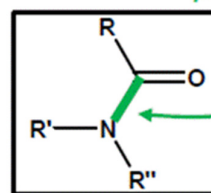


Anhydride
d'acide



Thioester

'Thio' :
présence
de soufre



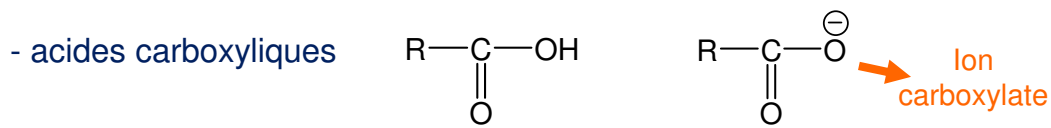
Amide

R', R'' = H ou chaînes carbonées

26

5. Les fonctions oxygénées

■ Les autres fonctions possédant un groupe carbonyle C=O



Les acides carboxyliques usuels portent des noms triviaux : acides formique (n=1), acétique (n=2), propionique (n=3), butyrique (n=4), etc.... Il existe des diacides carboxyliques de grande importance tels les acides oxalique (n=2), malonique (n=3), adipique (n=6) (n= nombre d'atome de C)

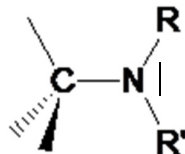
↳ **Totalement solubles dans l'eau.**

Les acides à longue chaîne linéaire (n >12) sont appelés **acides gras**. Ils sont souvent présents sous forme de triesters du glycérol, nommés triglycérides. Les triglycérides sont les principaux représentants de la famille des lipides. (ex : $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$ acide oléique (insaturé) $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$ acide stéarique)

27

6. Les fonctions azotées

↳ A. La liaison C-N (simple) : fonction amine



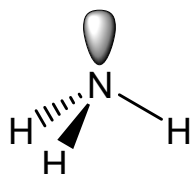
■ Amines

R, R' = H ou chaîne carbonée

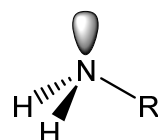
L'atome d'azote est hybridé sp^3

■ Classement des amines

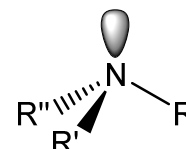
Attention : ≠ des alcools



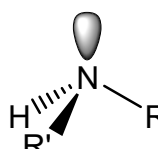
NH_3
ammoniac



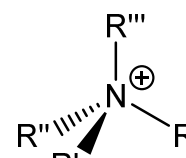
Amine
primaire



Amine
tertiaire



Amine
secondaire



Ammonium
quaternaire
(ionique = sel)

■ Propriétés

A température ordinaire :

Les amines légères (CH_3NH_2 , $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$, $(\text{CH}_3)_3\text{N}$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$) sont gazeuses.

Les autres sont liquides ou solides selon leur masse moléculaire.

28

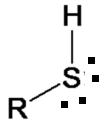
7. Les autres hétéroatomes

A. Le soufre

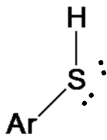
■ Soufre

Atome de S hybridé sp^3

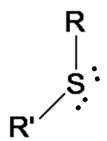
Donc tétraédrique !!



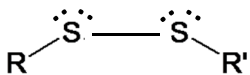
Thiol
(mercaptan)



Thiophénol
Ar = $C_6H_5^-$



Thioéther



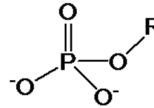
Disulfure

B. Le Phosphore

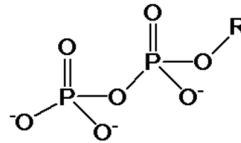
■ Phosphore / ion phosphate

Surtout connu pour ses propriétés acido-basiques
ion phosphate $PO_4^{3-} \rightleftharpoons$ Acide phosphonique H_3PO_4

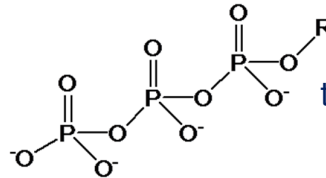
■ Phosphoester



monophosphate



diphosphate



triphosphate

29



FACULTÉ
DE MÉDECINE &
SCIENCES DE LA SANTÉ



Biochimie, LAS, UBO

Chapitre 3 : Nomenclature

C9H13NO3

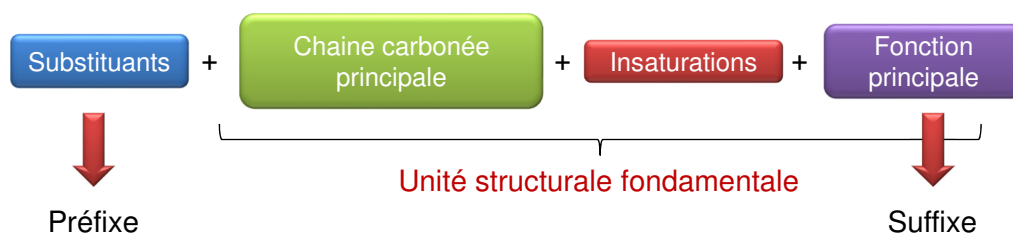
Cette molécule est l'adrénaline le (R)-4-(1-hydroxy-2-(méthylamino)éthyl)benzène-1,2-diol
 Cette molécule est l'adrénaline le (R)-4-(1-hydroxy-2-(méthylamino)éthyl)benzène-1,2-diol
 Cette molécule est l'adrénaline le (R)-4-(1-hydroxy-2-(méthylamino)éthyl)benzène-1,2-diol
 Cette molécule est l'adrénaline le (R)-4-(1-hydroxy-2-(méthylamino)éthyl)benzène-1,2-diol
 Cette molécule est l'adrénaline le (R)-4-(1-hydroxy-2-(méthylamino)éthyl)benzène-1,2-di-

30

1. Méthodologie

↳ Généralité

Le **nom** d'un composé organique peut généralement se décomposer de la manière suivante :



La formation d'un nom pour un composé organique, implique généralement le respect rigoureux d'un ordre de priorité.

Les opérations doivent être effectuées dans l'ordre indiqué dans les diapositives suivantes

31

1. Méthodologie

■ Opération 1

On recherche la fonction principale qui sera désignée par un suffixe.

Tous les substituants (y compris les autres fonctions) seront désignés par des préfixes.

Un ordre de priorité a été établi pour classer les fonctions dans le cas d'un composé polyfonctionnel :

**Acide > Anhydride > Ester >
Halogénure d'acide > Amide >
Aldéhyde > Cétone > Alcool > Phénol >
Amine > Ether-oxyde**

Certaines fonctions sont toujours désignées par un préfixe : chloro (Cl), nitro (NO₂), nitroso (NO)

32

1. Méthodologie

* considérés comme substituants, l'atome de C de cette fonction ne doit pas être pris en compte dans la numérotation de la chaîne principale.

Nomenclature des fonctions

** l'oxygène doit dans ce cas être compté dans la chaîne principale.

+ prioritaire



Fonction	Formule		Nomenclature	
			Préfixe	Suffixe
Acide carboxylique	-CO ₂ H			Acide ...oïque
Ester	-CO ₂ R			oate d'alkyle (R)
Amide	-CONH ₂			-amide
Aldéhyde	-CHO		-formyl*	-al
Cétone	-CO-		-oxo	-one
Alcool	-OH		-hydroxy	-ol
Amine	-NR ₂		-amino	-amine
Ether-oxyde	R-O-R'		-oxa** ou Alkyl(R)-oxy	Ne peut pas être en position terminale d'une chaîne sinon alcool!!!!

- prioritaire

33

1. Méthodologie

■ Opération 2

On recherche l'unité structurale fondamentale qui comporte **obligatoirement dans l'ordre** :

- la fonction principale
- le maximum possible de liaisons multiples
- la chaîne carbonée la plus longue
- le maximum possible de substituants

■ Opération 3

On nomme la chaîne carbonée principale et les insaturations selon la nomenclature des hydrocarbures (alcanes, alcènes, alcynes.)

Nomenclature des premiers hydrocarbures :

	C1	C2	C3	C4	C5
Alcane	méthane	éthane	propane	butane	pentane
Alcène		éthène (éthylène)	propène	butène	pentène
Alcyne		éthyne (acétylène)	propyne	butyne	pentyne

Etc... savoir jusqu'à 12 (dodéca)

34

1. Méthodologie

■ Opération 4

On y accole le suffixe correspondant à la fonction principale (cf. tableau Nomenclature des fonctions)

■ Opération 5

On détermine et on nomme les substituants (préfixes : [cf. tableau Nomenclature des fonctions](#))

Nomenclature des **groupements alkyles** :

Alcane	Groupe ment alkyle
CH ₄ : méthane	-CH ₃ : méthyle
CH ₃ -CH ₃ : éthane	-CH ₂ CH ₃ : éthyle
C _n H _{2n+2} : alcane	-C _n H _{2n+1} : alkyle

■ Opération 6

On complète la numérotation (cf. point suivant : § numérotation)

■ Opération 7

On assemble les noms partiels en un nom complet en rangeant les préfixes (précédés de leurs indices) dans l'ordre alphabétique.

35

1. Méthodologie

↳ Numérotation

Les différents points seront considérés dans l'ordre indiqué :

■ Point 1

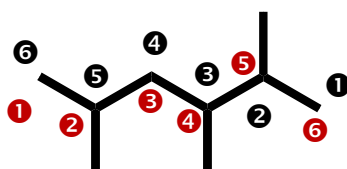
La fonction principale a la priorité pour l'attribution de l'indice le plus bas.

■ Point 2

Dans le cas des alcènes et des alcynes ne possédant pas de groupement fonctionnel, la chaîne carbonée est numérotée de manière à donner les indices les plus bas possibles aux insaturations. **En cas de position équivalente entre une double et une triple liaison, c'est l'ordre alphabétique qui donne la priorité tant sur les indices que sur l'ordre énoncé dans la nom de la molécule.**

■ Point 3

Pour les alcanes ne possédant pas de groupement fonctionnel, la plus longue chaîne est numérotée dans une direction telle que l'ensemble des indices des chaînes latérales soit le plus bas possible. Ces indices sont placés avant la partie du nom à laquelle ils se réfèrent.



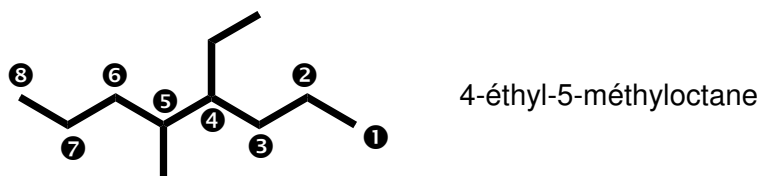
2,3,5-triméthylhexane
et **non** 2,4,5-triméthylhexane

36

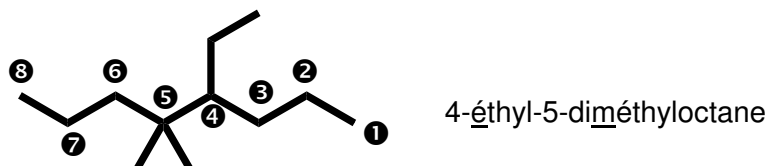
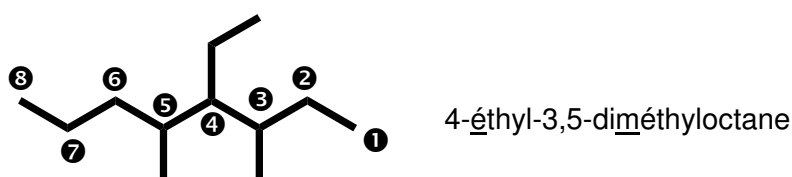
1. Méthodologie

↳ Numérotation (suite)

Si plusieurs chaînes latérales occupent des positions équivalentes, celle qui recevra l'indice le plus bas, sera celle qui est énoncée la première selon l'ordre alphabétique :



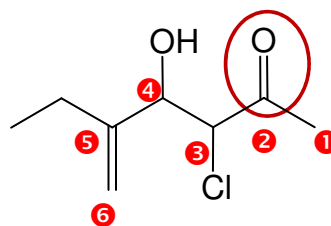
Les préfixes multiplicateurs ne sont pas pris en compte dans cet ordre alphabétique :



37

2. Etablissement du nom d'une molécule avec fonction et substituants

Exemple:



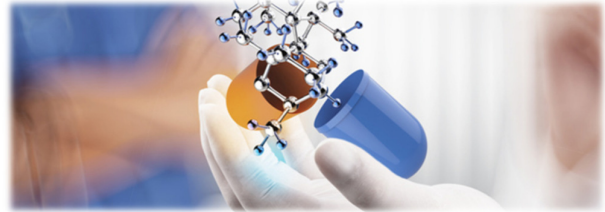
- Fonction principale : **cétone**
- L'unité structurale fondamentale comporte :
 - la fonction cétone
 - la double liaison
 - la chaîne carbonée principale contenant **6 atomes de carbone**
- Il s'agit donc d'une « **hexénone** »
- Il reste à préciser la numérotation ainsi que les divers substituants :
 - Cl : chloro
 - OH : hydroxy
 - CH₂CH₃ : éthyl

Numérotation : la fonction cétone a priorité pour l'attribution de l'indice le plus bas : l'atome de carbone de cette fonction porte donc le numéro 2.

D'où le nom complet : **3-chloro-5-éthyl-4-hydroxyhex-5-én-2-one**

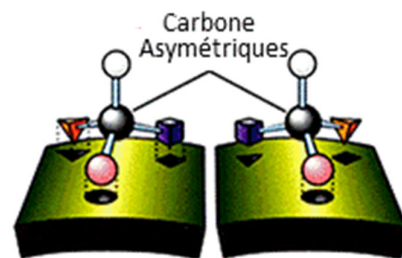
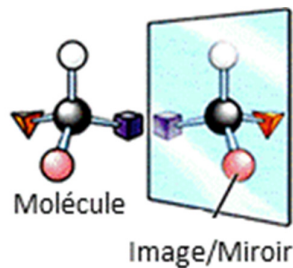
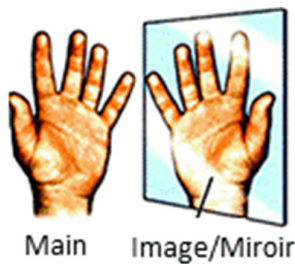
Au centre d'un nom
én et non pas **ène**
Accent aigu / Accent grave

38



Biochimie, LAS, UBO

Chapitre 4 : Eléments de Stéréochimie



33

1. Isomérisation plane

1.1 Définition: 2 notions

Composés Isomères : Ils ont la même formule brute mais sont différents

- ou
- ⇒ Par leur formule développée : isomérisation plane – isomérisation de constitution
 - ⇒ Par leur représentation dans l'espace (stéréoisomérisation)

■ Isomérisation plane – isomérisation de constitution

- ↔ *Isomérisation de chaîne*
- ↔ *Isomérisation de position*
- ↔ *Isomérisation de fonction*
- ↔ *Isomérisation d'insaturations*

■ Stéréoisomérisation :

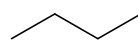
Lorsque deux composés ont la même formule semi-développée et ne diffèrent que par leur représentation dans l'espace (géométrie spatiale)

- Attention** : on distinguera 2 types de stéréoisomérisations
- stéréoisomérisation de **configuration**
 - stéréoisomérisation de **conformation**

1. Isomérisation plane

1.2 Isomérisation de chaîne

- Modification des ramifications de la chaîne principale



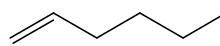
butane



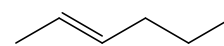
méthylpropane

1.3 Isomérisation de position

- Position des insaturations

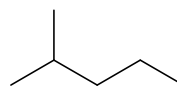


Hex-1-ène

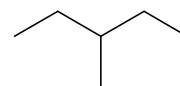


Hex-2-ène

- Position des ramifications

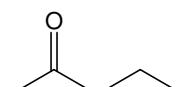
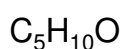


2-méthylpentane

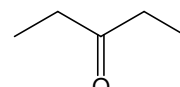


3-méthylpentane

- Position des fonctions
⇒ sur une chaîne linéaire

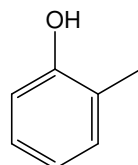
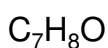


pentan-2-one

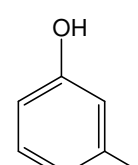


pentan-3-one

- ⇒ Sur un cycle aromatique



2-méthylphénol



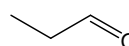
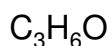
3-méthylphénol

1. Isomérisation plane

1.4 Isomérisation de fonction

- Modification d'une fonction

Aldéhydes et cétones

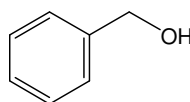
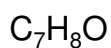


propanal

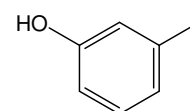


propanone

Alcools et phénols

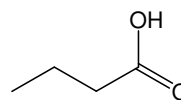
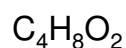


Alcool benzylique

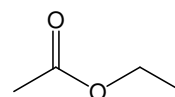


Méta-crésol

Acides et esters



Acide butyrique



Acétate d'éthyle

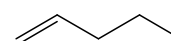
1.5 Isomérisation d'insaturation

- Modification cycle / 1 insaturation

Alcènes et cycloalcane



Cyclopentane



Pent-1-ène

2. Stéréoisomérisation de configuration : Premières notions de chiralité

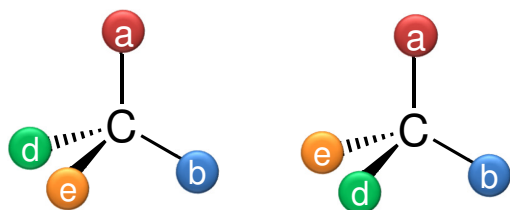
↪ 2.1 Introduction

Stéréoisomérisation :

Lorsque deux composés ont la même formule semi-développée et ne diffèrent que par leur représentation dans l'espace (géométrie spatiale)

■ On distingue 2 types de stéréoisomérisations

- stéréoisomérisation de configuration : nécessite une rupture de liaison
- stéréoisomérisation de conformation : sans rupture de liaison



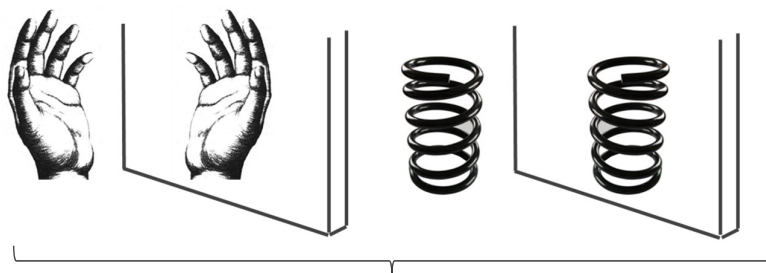
Stéréoisomères de configuration: Même formule semi-développée et structures spatiales différentes mais il est nécessaire de casser une liaison pour passer d'une structure à une autre.

43

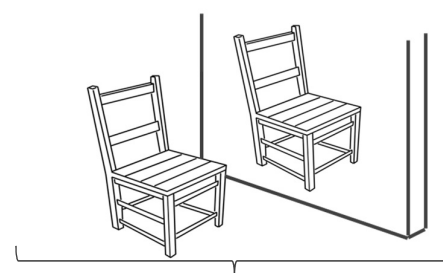
2. Stéréoisomérisation de configuration : Premières notions de chiralité

↪ 2.2 La Chiralité

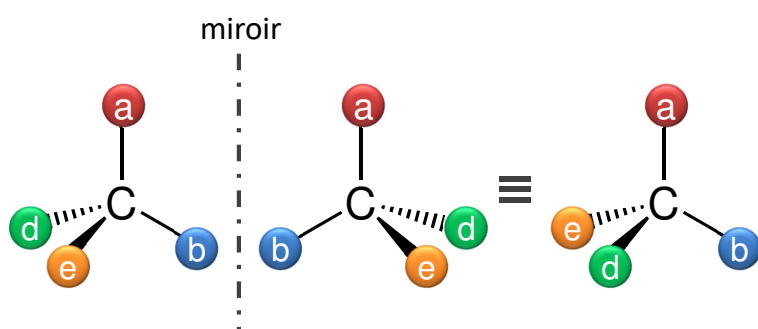
- Une molécule est dite chirale si et seulement si elle n'est pas superposable à son image dans un miroir plan



Objets chiraux



Objet achiral



Les deux molécules non superposables sont dites **chirales**. La chiralité est ici due à la présence d'un **carbone asymétrique** noté **C*** : comporte 4 substituants différents

44

2. Stéréoisomérisation de configuration : Premières notions de chiralité

↳ 2.2 La Chiralité

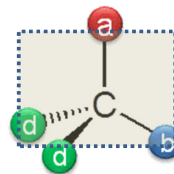
Conditions nécessaires et suffisantes :

■ Condition nécessaire et non suffisante :

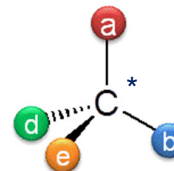
Une molécule chirale ne possède ni plan ni centre de symétrie

■ Condition suffisante :

Une molécule possédant un seul C* est une molécule chirale



Plan de symétrie
Molécule achirale



1 carbone C*
Molécule chirale

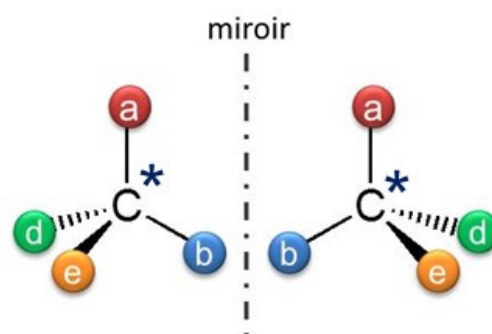
ATTENTION

- Une molécule chirale ne possède pas forcément de carbone asymétrique C*
- Un C* n'est pas l'unique centre de chiralité possible d'une molécule
- Une molécule possédant plusieurs C* peut ne pas être chirale

45

2. Stéréoisomérisation de configuration : Premières notions de chiralité

↳ 2.3 Les énantiomères et diastéréoisomères



Enantiomères:

Ce sont deux molécules images l'une de l'autre dans un miroir plan (non superposables)

(Quand 50% de chaque énantiomère: on parle de **racémique**)

Diastéréoisomères:

Ce sont deux molécules stéréoisomères qui ne sont pas énantiomères

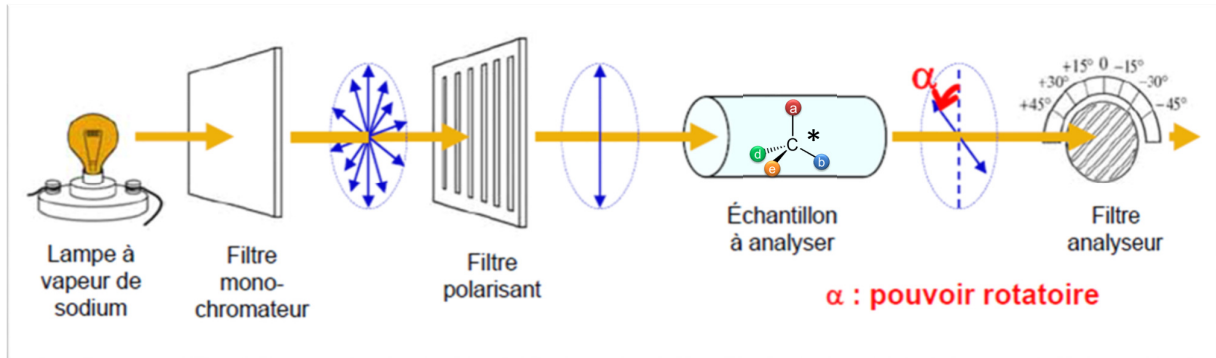
46

2. Stéréoisométrie de configuration : Premières notions de chiralité

↳ 2.4 Les énantiomères : propriétés physiques

Diastéréoisomères: Propriétés physiques différentes (température de fusion, densité, polarité...)

Enantiomères : Propriétés physiques identiques SAUF la capacité à dévier la lumière polarisée : **pouvoir rotatoire**



Molécule optiquement active: capable de changer la direction d'une onde plane polarisée rectilignement

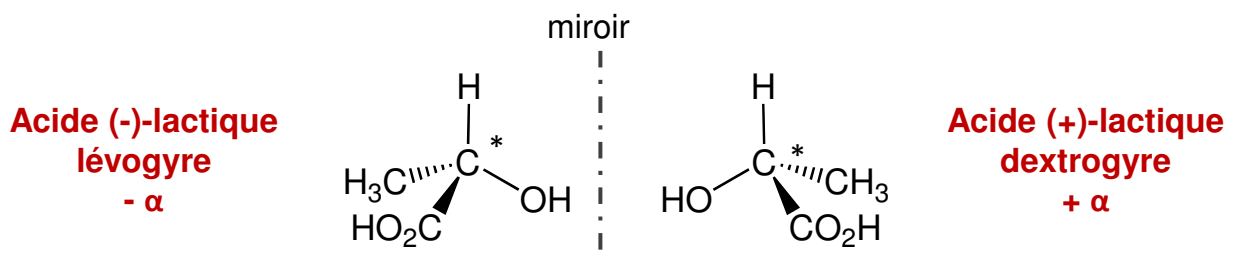
Molécule optiquement active : DOIT être chirale

47

2. Stéréoisométrie de configuration : Premières notions de chiralité

↳ 2.4 Les énantiomères : propriétés physiques

Molécule dextrogyre	↔	Déviaton vers la droite	↔	Noté (+)
Molécule lévogyre	↔	Déviaton vers la gauche	↔	Noté (-)



Attention :

2 énantiomères dévient la lumière et ce sera à des α opposés (α et $-\alpha$)!!!

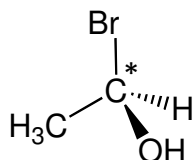
Si pouvoir rotatoire nul ($\alpha = 0$) :

- soit la molécule est achirale

- soit il s'agit d'un mélange 50/50 des deux énantiomères : **mélange racémique**⁴⁸

2. Stéréoisomérisation de configuration : Premières notions de chiralité

↳ 2.5 Les énantiomères : notation R et S / Règles de Cahn-Ingold-Prelog (CIP)



■ Etape 1

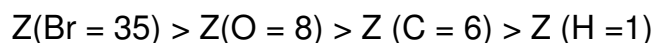
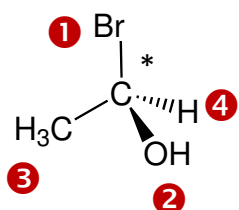
On classe les quatre substituants du carbone asymétrique considéré par ordre de priorité décroissante

Règle 1 :

Le substituant prioritaire est celui dont l'atome directement lié (une liaison) au centre stéréogène (noté C* dans le cas du Carbone) possède le numéro atomique Z le plus grand.



Règle 1bis : Dans le cas d'isotopes : l'isotope de nombre de masse supérieur est prioritaire.



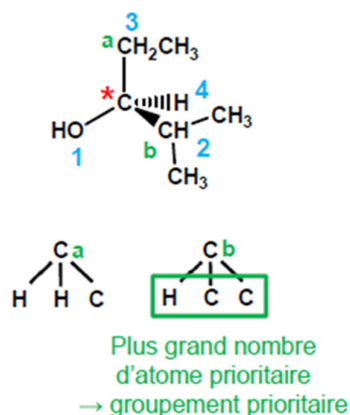
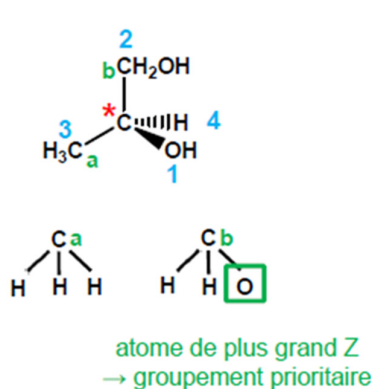
49

2. Stéréoisomérisation de configuration : Premières notions de chiralité

↳ 2.5 Les énantiomères : notation R et S / Règles de Cahn-Ingold-Prelog (CIP)

Règle 2 :

Quand deux substituants sont liés au centre stéréogène par des atomes identiques, on compare entre eux les atomes situés à la proximité suivante (deux liaisons) et on applique la règle 1 à cette proximité. S'ils sont identiques, on poursuit la comparaison dans les proximités suivantes de la ramification prioritaire.



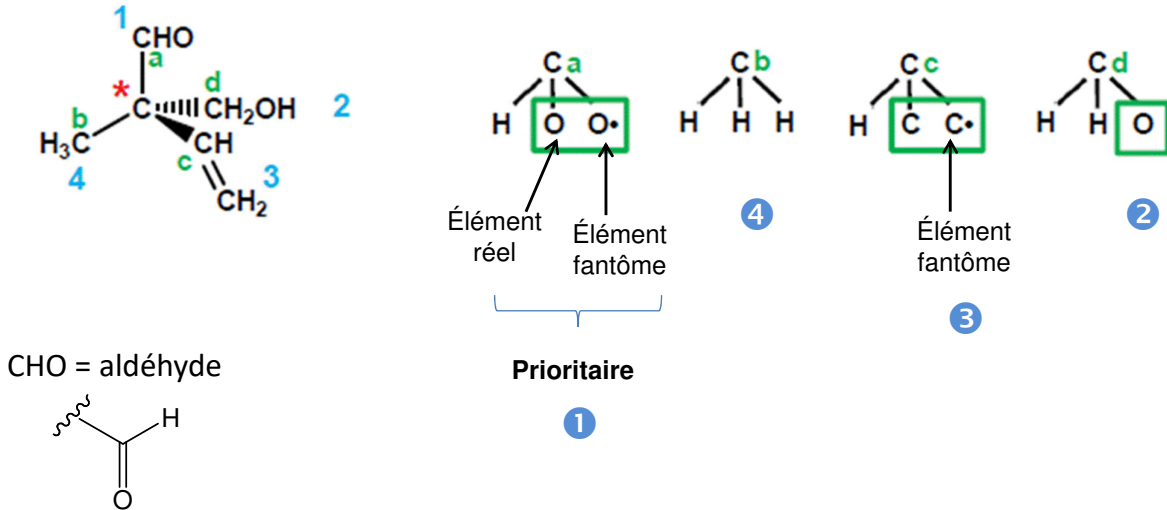
50

2. Stéréoisométrie de configuration : Premières notions de chiralité

↳ 2.5 Les énantiomères : notation R et S / Règles de Cahn-Ingold-Prelog (CIP)

Règle 3 :

Les **liaisons multiples** sont comptées comme autant de liaisons simples, et chaque atome engagé dans une liaison multiple est répété autant de fois qu'il est lié dans cette liaison. Cependant, on ne poursuivra l'arborescence qu'à partir d'un seul de ces atomes s'il est nécessaire de regarder la proximité suivante.



2. Stéréoisométrie de configuration : Premières notions de chiralité

↳ 2.5 Les énantiomères : notation R et S / Règles de Cahn-Ingold-Prelog (CIP)

■ Etape 2

Pour obtenir la **configuration absolue** du C*, on place la molécule tel qu'on la regarde selon l'axe C-4 avec le groupement **en arrière**.

On regarde alors le sens de rotation passant dans l'ordre par 1, 2 puis 3.

- Si on tourne dans le **sens** des aiguilles d'une montre le carbone asymétrique est noté **R** (rectus)



- Si on tourne dans le **sens inverse** des aiguilles d'une montre le carbone asymétrique est noté **S** (sinister)

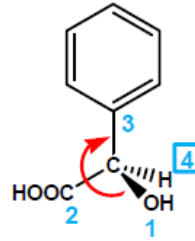
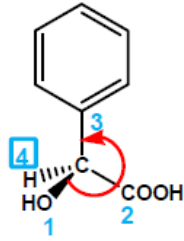


2. Stéréoisomérisation de configuration : Premières notions de chiralité

↳ 2.5 Les énantiomères : notation R et S / Règles de Cahn-Ingold-Prelog (CIP)

■ Exemple : 1 atome de carbone asymétrique

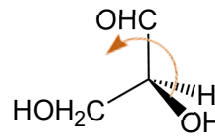
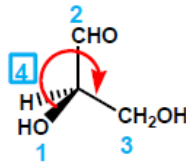
Acide (+)-mandélique
ou
Acide (S)-mandélique



Acide (-)-mandélique
ou
Acide (R)-mandélique

Attention
Aucun rapport entre (-)
et R ou S

D-(+)-glycéraldéhyde
ou
(R)-glycéraldéhyde



L-(-)-glycéraldéhyde
ou
(S)-glycéraldéhyde

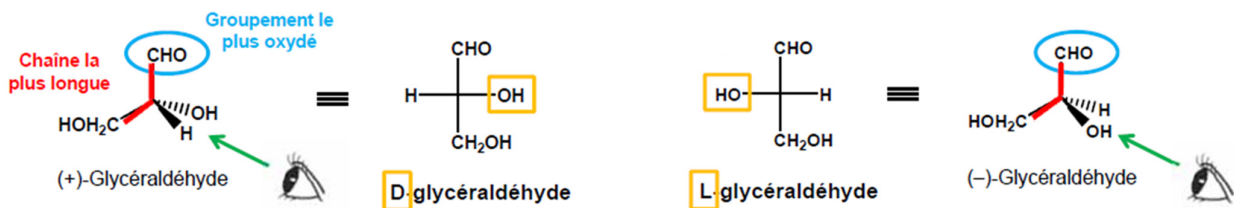
L'image dans un miroir d'un C* de configuration R est un C* de configuration S

53

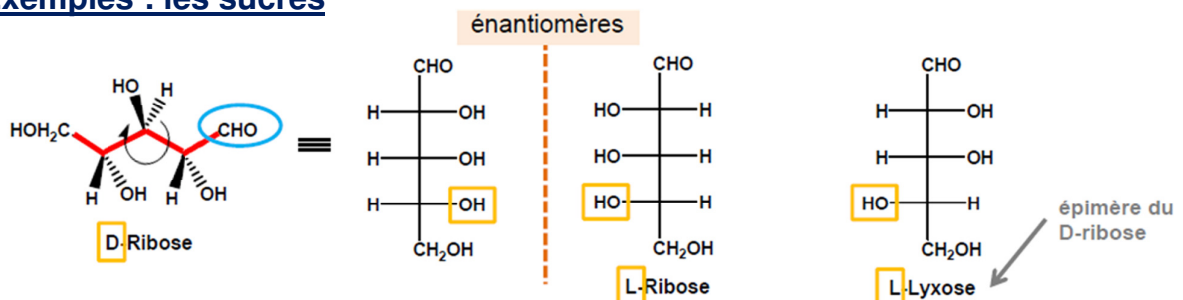
2. Stéréoisomérisation de configuration : Premières notions de chiralité

↳ 2.6 Les énantiomères : notation L et D

La nomenclature L et D est définie par rapport à la position du substituant (autre que H : ici OH) porté par le C* le plus éloigné de la fonction la plus oxydée, les molécules étant représentées en notation de Fisher.



■ Exemples : les sucres



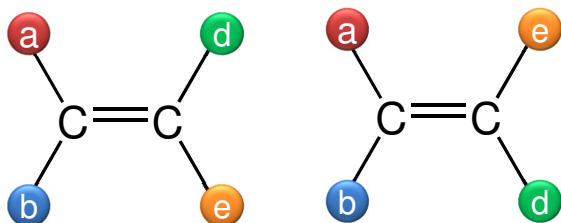
Excepté pour le glycéraldéhyde, il n'y a pas de relation entre les notations L, D et le signe de α

Epimères : 2 diastéréoisomères qui ne diffèrent que par la configuration d'un seul C*

3. Stéréoisomérisation de configuration : Z/E et cis/trans

↪ 3.1 Introduction

Lorsque, sur chacun des deux côtés d'une double liaison, on trouve deux groupes différents, on distingue deux configurations (*Z* et *E* : voir plus loin). La libre rotation autour de la double liaison n'est pas possible, du fait de la présence d'une liaison π : il en résulte une molécule plane ayant deux configurations possibles.



Stéréoisomères de configuration: Même formule semi-développée et structures spatiales différentes mais il est nécessaire de casser une liaison pour passer d'une structure à une autre.

ATTENTION

Ces deux isomères ne sont pas images l'un de l'autre par un miroir plan
Ce sont des diastéréoisomères

55

3. Stéréoisomérisation de configuration : Z/E et cis/trans

↪ 3.2 La diastéréoisomérisation Z/E

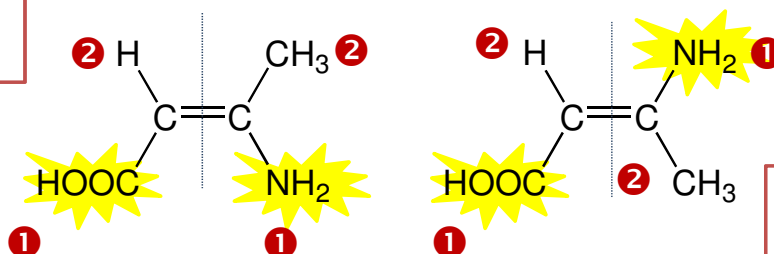
Selon l'ordre de priorité de la convention CIP on définit les deux isomérisations ainsi :

La configuration *Z* caractérise les diastéréoisomères dont les groupes prioritaires sont du même côté du plan formé par la double liaison (et perpendiculaire au plan de la molécule). L'abréviation *Z* vient de l'allemand *zusammen* qui signifie « ensemble ».

La configuration *E* (la plus stable) caractérise les diastéréoisomères dont les groupes prioritaires sont du côté opposé l'un de l'autre par le plan formé par la double liaison. Le terme *E* vient de l'allemand *entgegen* qui signifie « opposé »

- **Etape 1** : On classe les groupes sur chaque carbone, 2 à 2, selon les règles CIP
- **Etape 2** : On compare la position relative des 2 groupes prioritaires

configuration
Z



configuration
E
La plus stable

56

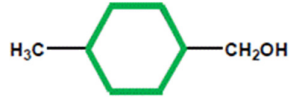
3. Stéréoisomérisation de configuration : Z/E et cis/trans

↪ 3.2 La diastéréoisomérisation cis/trans

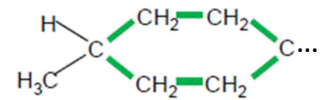
La diastéréoisomérisation Z/E est parfois confondue avec la diastéréoisomérisation cis/trans qui est utilisée pour la substitution des cycles.

« cis/trans » est souvent utilisé à tort pour les isomères autour des C=C

Exemples :

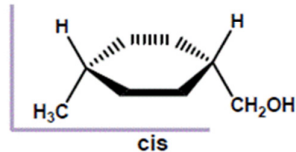


Pas de C* dans cette molécule
→ molécule achirale

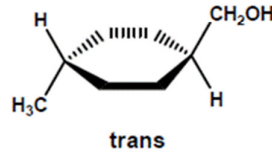


Pourtant deux représentations spatiales...

Plan de symétrie
(plan de la diapositive
passant par les
substituants du cycle)

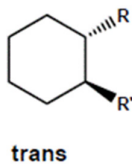


cis

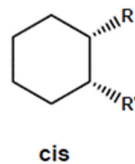


trans

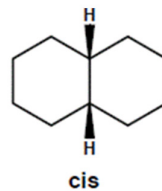
L'origine de cette stéréoisomérisation est la présence du cycle.



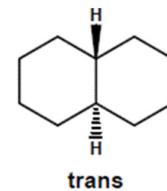
trans



cis



cis

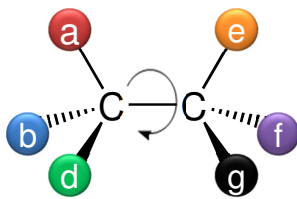


trans

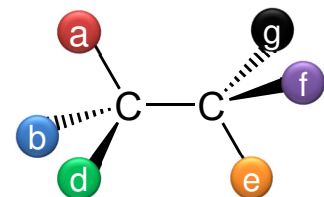
57

4. Stéréoisomérisation de conformation

↪ 4.1 Introduction



Il y a libre rotation autour
de la liaison C-C
⇒ Possibilité de
différents **conformères**



- ⇒ Chaque **conformère** présentera une énergie qui lui sera propre en fonction
- de la **gène stérique** (encombrement engendré par les substituants dans l'espace)
 - des **répulsions** électroniques entre doublets de liaisons ou doublets non-liants.

Configuration : Il faut casser une liaison (besoin de beaucoup d'énergie) pour passer d'une configuration à une autre. Des composés de configurations différentes sont donc séparables car distincts.

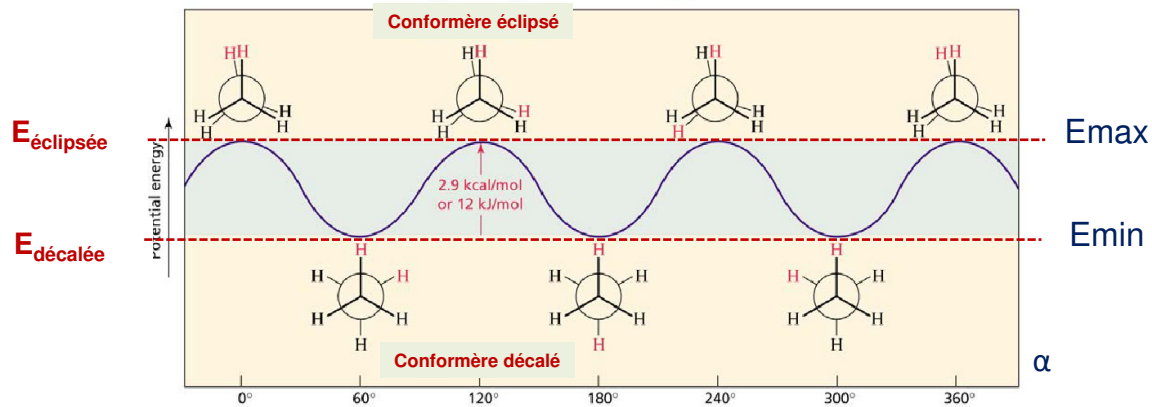
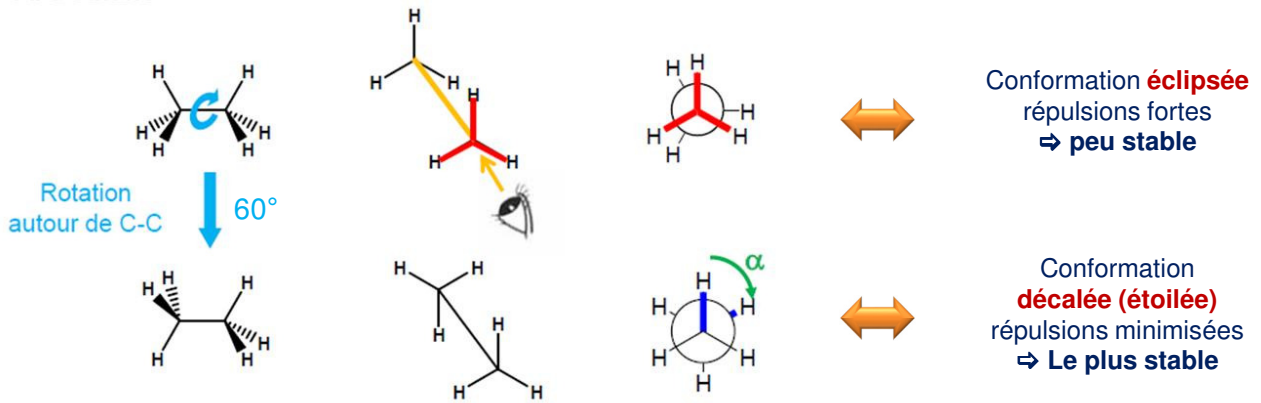
Conformation : Une simple rotation suffit (faible énergie) pour passer d'un conformère à un autre. Il s'agit de la même molécule qui peut donc présenter une infinité de conformations.

58

4. Stéréoisomérisation de conformation. Stabilité relative des conformères

↳ 4.2 Cas des composés acycliques (composés cycliques non vus cette année)

■ Cas simple de l'éthane / Représentation de Newman

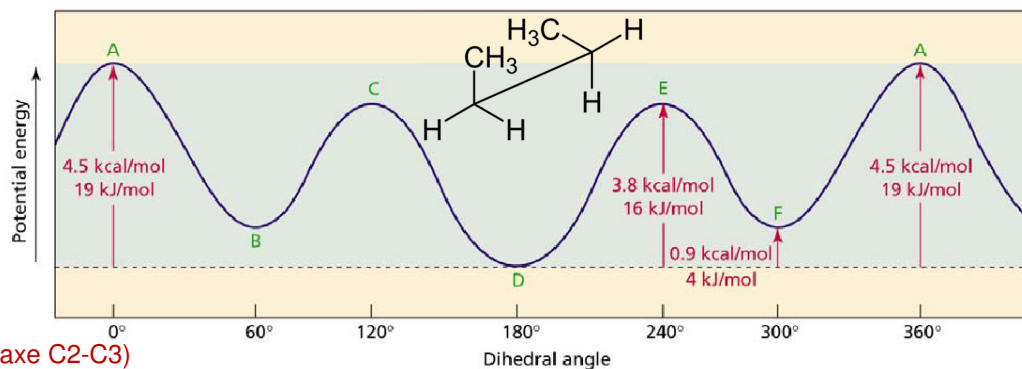


59

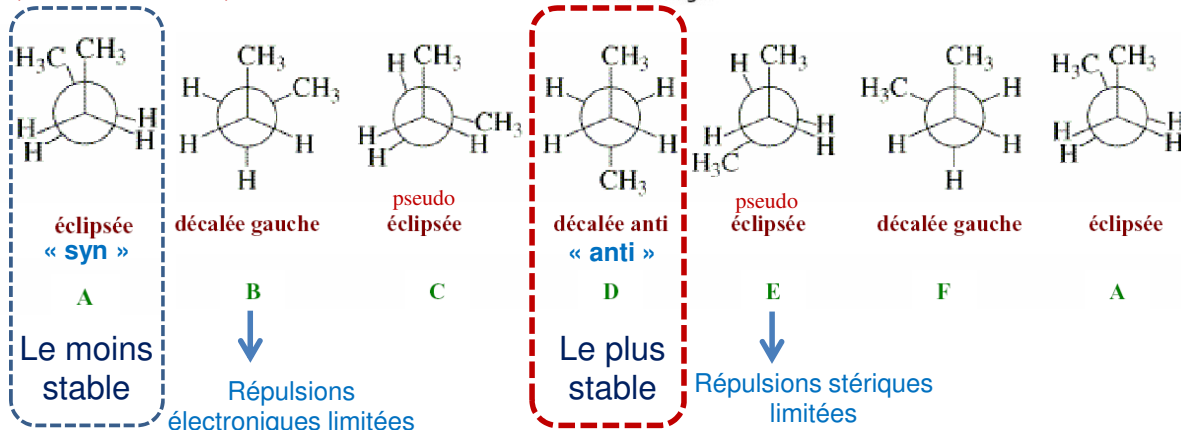
4. Stéréoisomérisation de conformation. Stabilité relative des conformères

↳ 4.2 Cas des composés acycliques (composés cycliques non vus cette année)

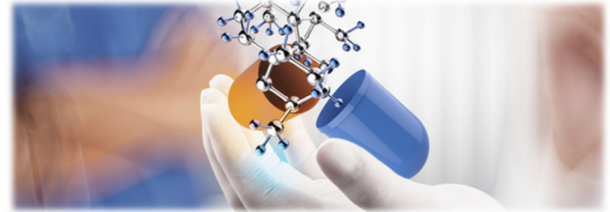
■ Cas plus complexe du butane / Représentation de Newman



(selon l'axe C2-C3)

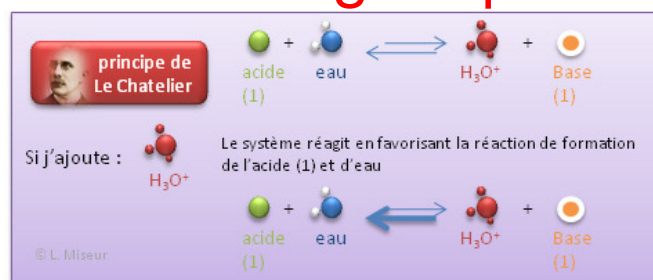


60



Biochimie, LAS, UBO

Chapitre 5 : Notions de réactivité en chimie organique



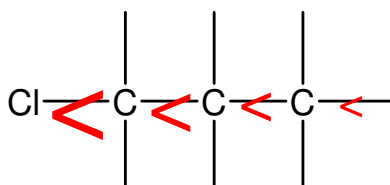
61

1. Effets électroniques intramoléculaires

1.1 Effet inductif

C'est la **déformation d'un nuage π ou σ** sous l'effet d'une **différence d'électronégativité**

La polarisation d'une liaison est due à une attraction préférentielle exercée sur le doublet commun par le noyau de l'un des 2 atomes. Cette attraction s'exerce à plus grande distance mais décroît rapidement avec la distance et est pratiquement nulle au delà de 3 à 4 liaisons. Cette influence exercée le long d'une chaîne de liaisons covalentes est **l'effet inductif**.



flèches de + en + petites : l'effet s'estompe au bout de qq liaisons

« attire la densité électronique vers lui »

Dans le cas d'un **effet attracteur** (comme Cl), on note **-I**. Dans le cas contraire, l'**effet** est dit **donneur** et noté **+I**.

On met en avant l'effet inductif surtout quand il est **attracteur -I** (on ne parle pas beaucoup de l'effet +I).

62

1. Effets électroniques intramoléculaires

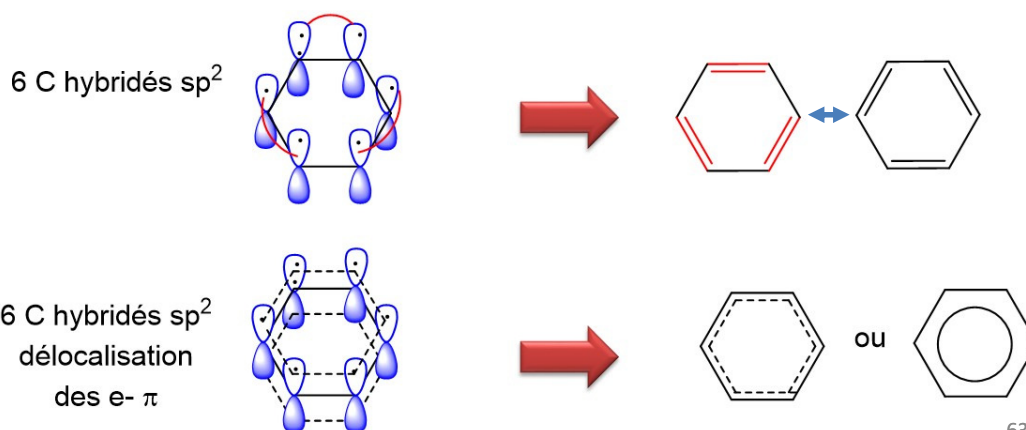
1.2 L'effet mésomère

■ **Mésomérie** : Procédé artificiel permettant de décrire la délocalisation des e^- dans une molécule en utilisant des schémas de Lewis classiques.

Une molécule qui comporte des e^- délocalisés peut-être décrite par un ensemble de plusieurs formules de Lewis qu'on appelle **formes limites** ou **formes mésomères** : il y a entre eux une **mésomérie** ou **résonance**.

Ces formes sont **purement formelles** et aucune ne représente une espèce physiquement existante. La molécule réelle est un **hybride de résonance** de l'ensemble de ces formes limites.

Exemple :



2. Les réactions en chimie organique

2.1 Types de réaction

■ Réaction totale

Le réactif minoritaire est totalement consommé en fin de réaction



■ Réaction équilibrée

Le réactif minoritaire n'est pas totalement consommé en fin de réaction



⇒ On définit la constante d'équilibre **K**

$$K = \frac{[C]_{\text{éq}}^c [D]_{\text{éq}}^d}{[A]_{\text{éq}}^a [B]_{\text{éq}}^b}$$

Loi de Le Châtelier (déplacement de l'équilibre)

« Lorsque les modifications extérieures apportées à un système physico-chimique en équilibre provoquent une évolution vers un nouvel état d'équilibre, l'évolution s'oppose aux perturbations qui l'ont engendré et en modère l'effet. »

Changement apporté	équilibre	Déplacement de l'équilibre
Ajout de réactif A	$A + B \rightleftharpoons C + D$	DROITE
Ajout de produit C	$A + B \rightleftharpoons C + D$	GAUCHE
Retrait de réactif A	$A + B \rightleftharpoons C + D$	GAUCHE
Retrait de produit D	$A + B \rightleftharpoons C + D$	DROITE

2. Les réactions en chimie organique

↳ 2.2 Intermédiaires réactionnels et états de transition

Une réaction chimique (totale ou équilibre) se résume généralement par une équation du type :

Réactifs → Produits

Réactifs ⇌ Produits

Cette équation est appelée **équation bilan** qui ne fait apparaître qu'un bilan général de la réaction : son point de départ et son point d'arrivée

En réalité, cette équation se décompose en une succession d'actes élémentaires / étapes intermédiaires faisant apparaître **des intermédiaires réactionnels** : espèces très réactives ne figurant pas dans l'équation bilan

65

2. Les réactions en chimie organique

↳ 2.2 Intermédiaires réactionnels et états de transition

■ Réaction élémentaire et réaction multi étapes

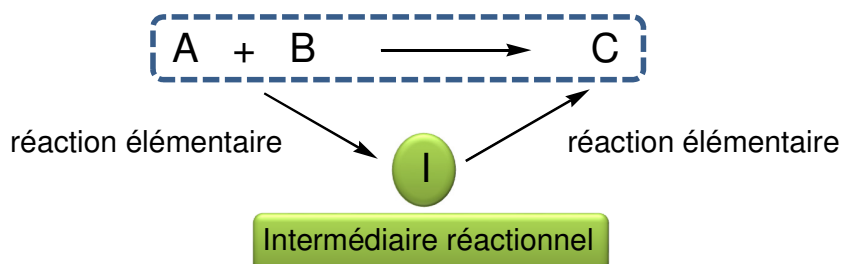
Au cours d'une réaction chimique, les molécules qui se transforment sont appelées **réactifs** (ou substrats) et les composés obtenus les **produits**.

La réaction peut avoir lieu en une seule étape ou en plusieurs avec passage par **un (ou des) intermédiaire(s) réactionnel(s)** isolable(s).

■ Réaction élémentaire



■ Réaction multi étapes



Attention, toute réaction élémentaire passe par **un état de transition** qui lui n'est pas isolable

66

2. Les réactions en chimie organique

↳ 2.2 Intermédiaires réactionnels et états de transition

Attention : Il existe plusieurs type de réactions et donc plusieurs types d'intermédiaires

■ Les réactions Homolytiques

Elles entraînent le partage de façon symétrique du doublet électronique de la liaison covalente qui est en jeu

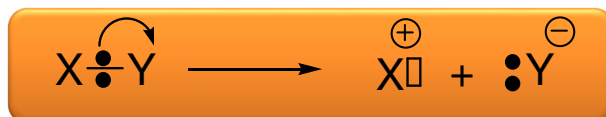
↳ Formation de radicaux (radical = espèce non chargée)



■ Les réactions Hétérolytiques

Lorsque la liaison est rompue, le doublet électronique sera conservé par **l'atome le plus électronégatif**.

↳ Il y aura une déficience électronique sur l'autre atome (l'un sera dit électrophile et l'autre nucléophile)

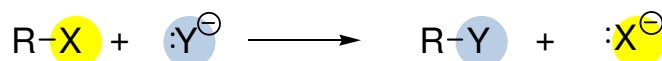


67

3. Les grandes catégorie de réactions

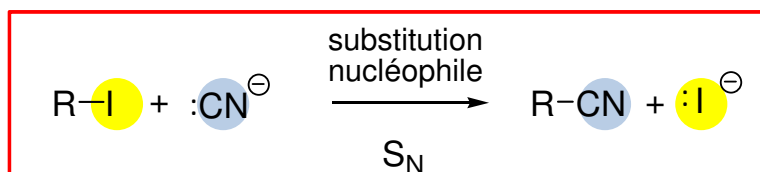
↳ 3.1 Les réactions de substitution

■ Un atome (ou groupe d'atomes) en remplace un autre dans la molécule initiale :



La substitution sur un C peut être induite par une espèce **nucléophile**, **électrophile** ou **radicalaire** :

Cas de la **substitution nucléophile**



68

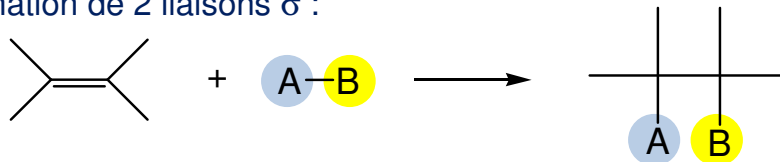
3. Les grandes catégorie de réactions

↪ 3.2 Les réactions d'addition

Elles permettent la création d'un seul produit à partir de 2 réactifs.

L'addition peut être effectuée avec un **électrophile**, un **nucléophile** ou un **radical libre**.

Exemple de l'addition électrophile sur un alcène qui implique la rupture de la liaison π et la formation de 2 liaisons σ :



↪ 3.3 Les réactions d'élimination

Une molécule perd certains de ses atomes et il en résulte la création d'une liaison supplémentaire (liaison multiple ou cyclisation) :

