

PCSI

Chimie Organique

Cours

Travaux Dirigés

Partie 1

STRUCTURE ET FORME DES MOLÉCULES ORGANIQUES

ISOMÉRIE CHIMIQUE

- 1) Représentation simplifiées d'une molécule organique
- 2) Notion d'insaturation
- 3) Isomérisation de fonction
- 4) Isomérisation de position et de squelette

STÉRÉOISOMÉRIE CONFIGURATIONNELLE

- 5) Stéréoisomérisation géométrique : nomenclature absolue **Z**, **E**
- 6) Représentation de **Cram** et **Newman**
- 7) Chiralité, stéréoisomérisation optique, éléments de symétrie (plan (σ) et centre d'inversion (i))
- 8) Nomenclature absolue **R**, **S**

STÉRÉOISOMÉRIE CONFORMATIONNELLE

- 9) Systèmes acycliques : éthane, butane
- 10) Cyclohexane et cycles substitués, nomenclatures relatives : **cis** et **trans**.
- 11) Equilibre conformationnel

ISOMÉRIE CHIMIQUE

Définition : des isomères sont des composés qui ont la même formule brute.

Rappel des principales fonctions en chimie organique :

Groupe caractéristique	
	Alcène
	Alcyne
	Halogénure (F, Cl, Br, I)
	Alcool
	Aldéhyde
	Cétone
	Acide carboxylique
	Amide
	Amine
	Nitrile

- 1) **Représentation simplifiées d'une molécule organique : Ethanol**
Formule brute : C₂H₆O

Formule de Lewis ou développée	Formule semi-développée	Formule simplifiée
	CH ₃ -CH ₂ -OH	

- 2) **Notion d'insaturation :** Composés organiques saturés et insaturés.

La première information relative à un composé organique est sa **formule brute**. Il est possible d'en déduire certains renseignements, notamment son **degré d'insaturation DI**.

Les insaturations sont de deux sortes : **liaisons multiples** doubles ($C=C$, $C=O$, $C=N$, etc...) ou triples ($C\equiv C$, $C\equiv N$, etc...) et une liaison triple est équivalente à deux liaisons doubles, **cycles**.

Exemples :

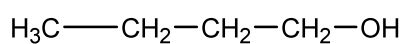
	$H_2C=CH-CH_2-CH_3$	$HC\equiv C-CH_2-CH_3$
$H_3C-CH_2-CH_2-CH_3$	$\begin{array}{c} H_2C-CH_2 \\ \quad \\ H_2C-CH_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} H_2C=CH-CH=CH_2 \\ \quad \\ HC=CH \\ \quad \\ H_2C-CH_2 \end{array}$
0 insaturation	1 insaturation * 1 double liaison * 1 cycle	2 insaturations * 1 triple liaison * 2 doubles liaisons * 1 double liaison + 1 cycle

Comment calculer son Degré d'Insaturation (DI) ?

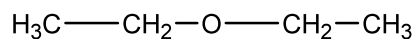
$$DI = 1 + \text{nombre d'atome tétravalents} + \frac{1}{2} \text{nombre d'atome trivalents} - \frac{1}{2} \text{nombre d'atome monovalents}$$

3) **Isomérisation de fonction** : Produits ayant la même formule brute mais avec des fonctions différentes.

Formule brute : $C_4H_{10}O$



Butan-1-ol

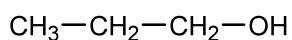


Diéthyléther

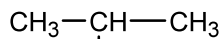
4) **Isomérisation de position et de squelette** :

Position : Produits ayant les mêmes fonctions mais positionnées pas aux mêmes endroits.

Formule brute : C_3H_8O



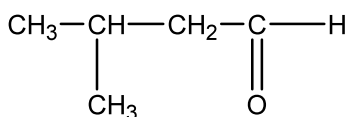
Propan-1-ol



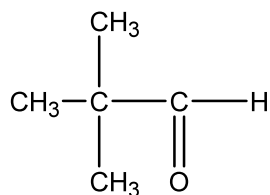
Propan-2-ol

Squelette : Produits ayant les mêmes fonctions mais avec un squelette différent.

Formule brute : $C_5H_{10}O$



3-méthylbutanal



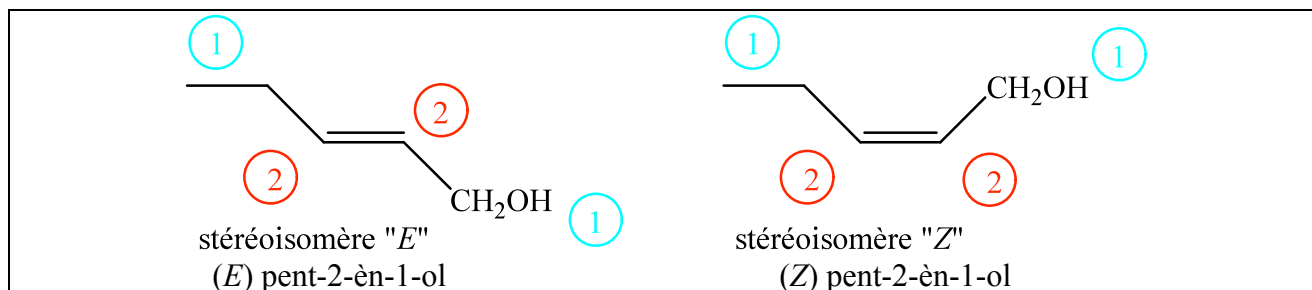
2,2-diméthylpropanal

STÉRÉOISOMÉRIE CONFIGURATIONNELLE

1) Stéréoisomérisme géométrique : nomenclature absolue **Z, E**

La configuration absolue est dite « **E** » (Entgegen) lorsque les masses ou numéros atomiques des substituants de part et d'autre de la double liaison sont plus importantes.

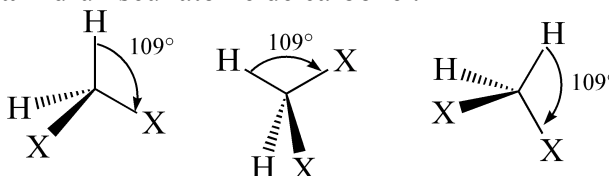
La configuration est dite « **Z** » (Zusammen) lorsque les masses ou numéros atomiques les plus importantes des substituants sont du même côté par rapport à la double liaison.



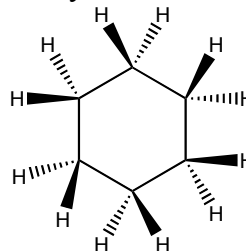
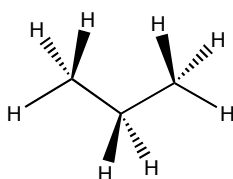
2) Représentations de **Cram** et **Newman** :

Représentation de **Cram** d'un seul atome de carbone :

* la plus courante :

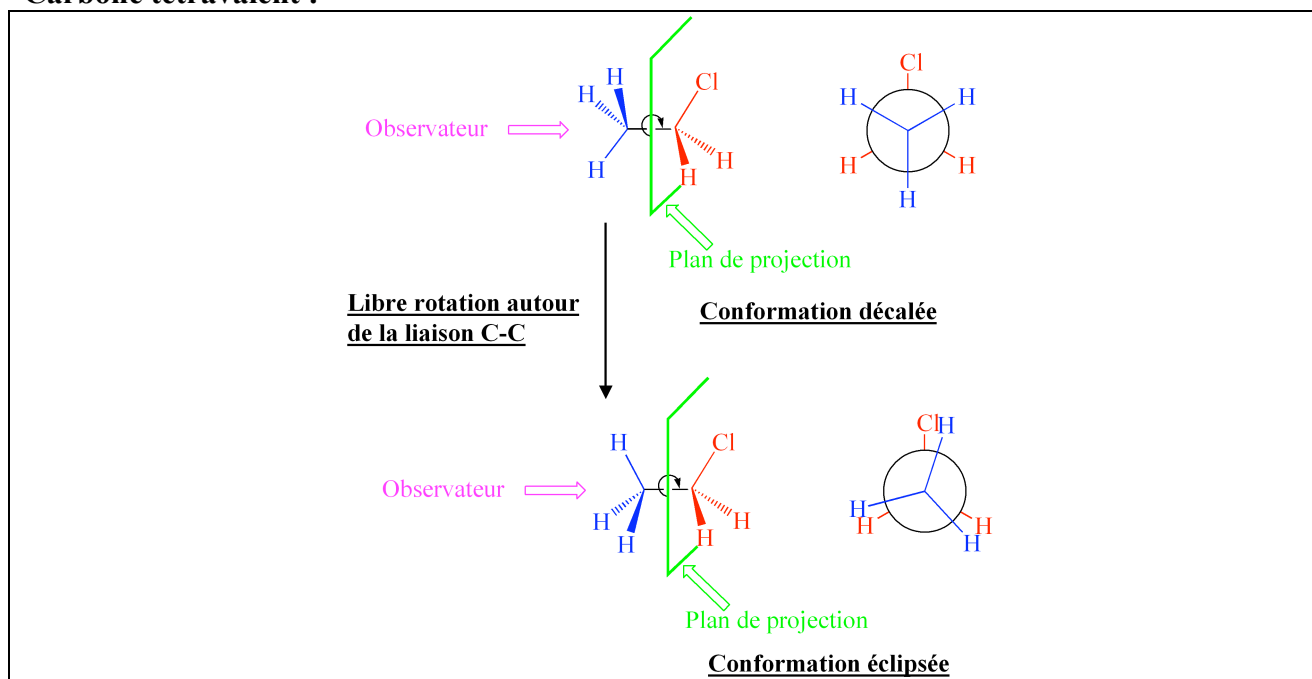


Représentation de plusieurs atomes de carbone : Ethane et cyclohexane

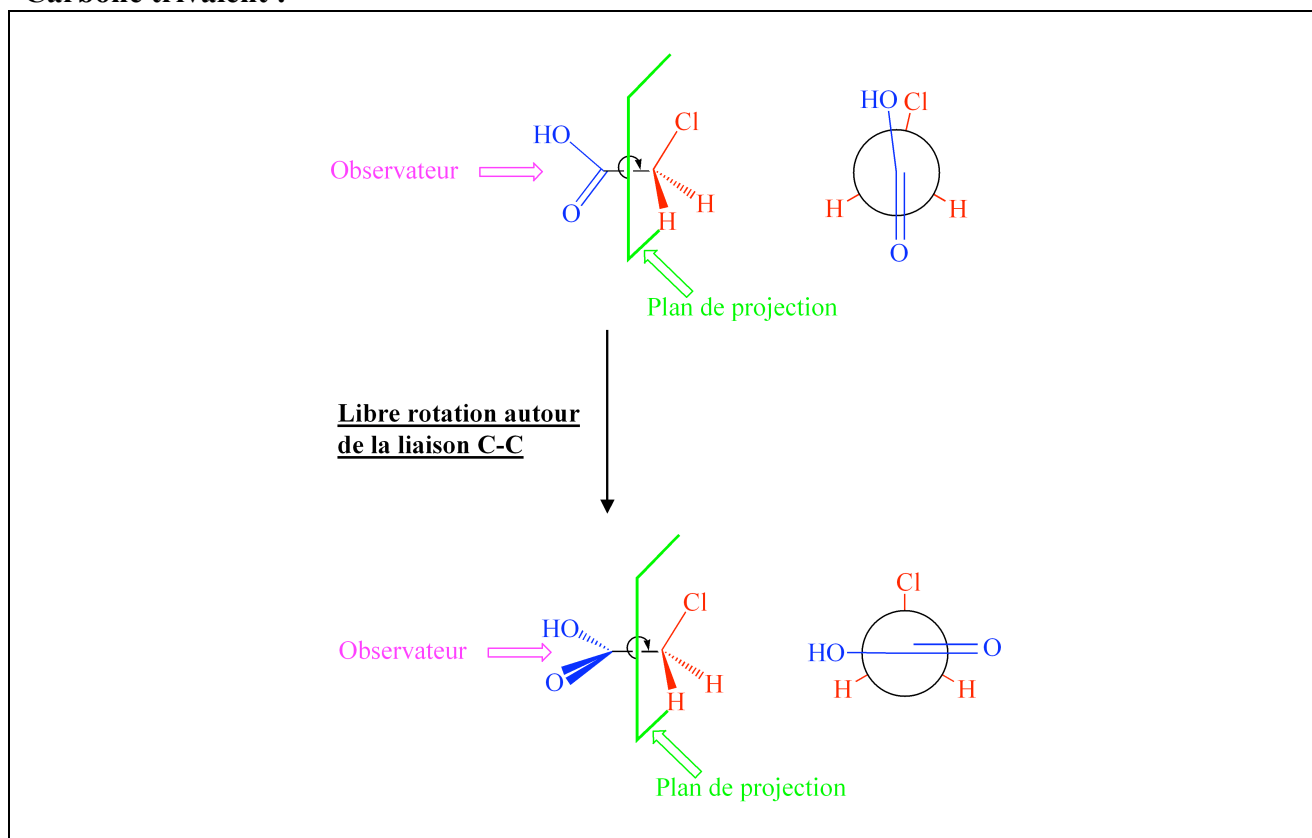


Représentation de **Newman** :

Carbone tétravalent :

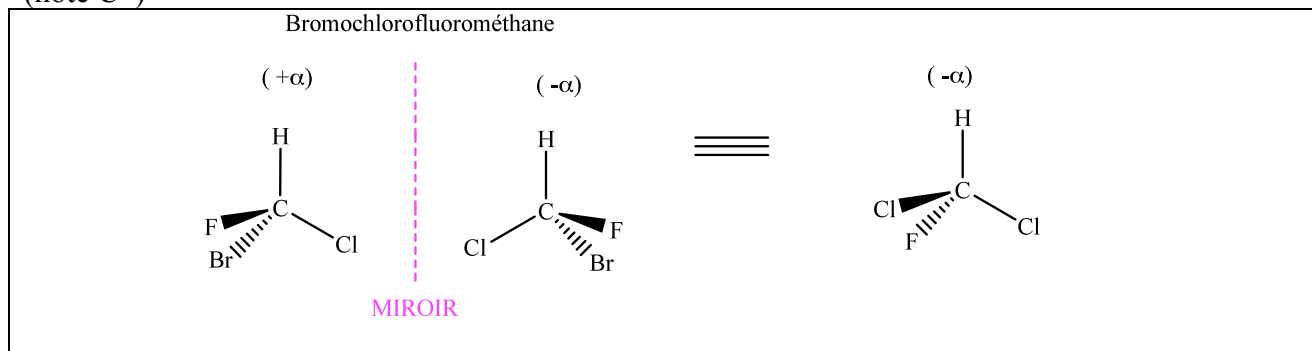


Carbone trivalent :



Asymétrie dans les molécules organiques :

Un atome de carbone asymétrique est atome tétraédrique qui porte quatre substituants différents (noté C*)



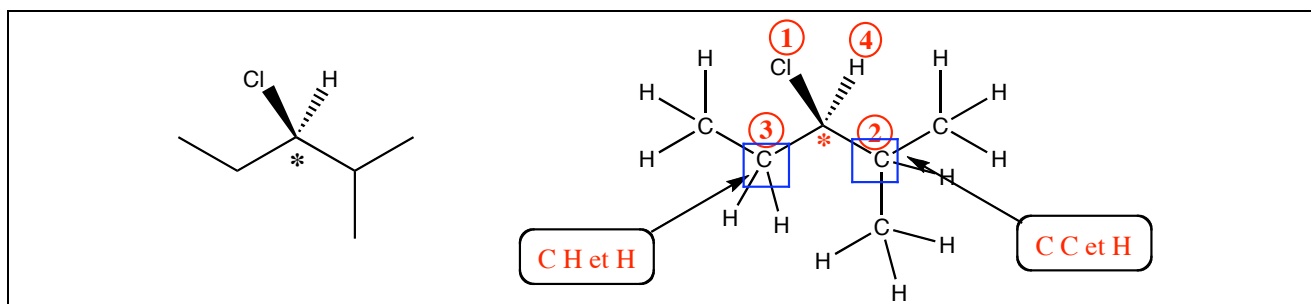
Ces deux isomères optiques ne sont pas superposables, c'est ce que l'on appelle des **énantiomères**, ils ont exactement les mêmes propriétés chimiques et physiques, la seule chose qui les distingue c'est la déviance de la lumière dans un polarimètre.

Attention : Une molécule qui a plusieurs atomes de carbone asymétriques n'est pas toujours asymétrique.

3) Nomenclature absolue *R, S*

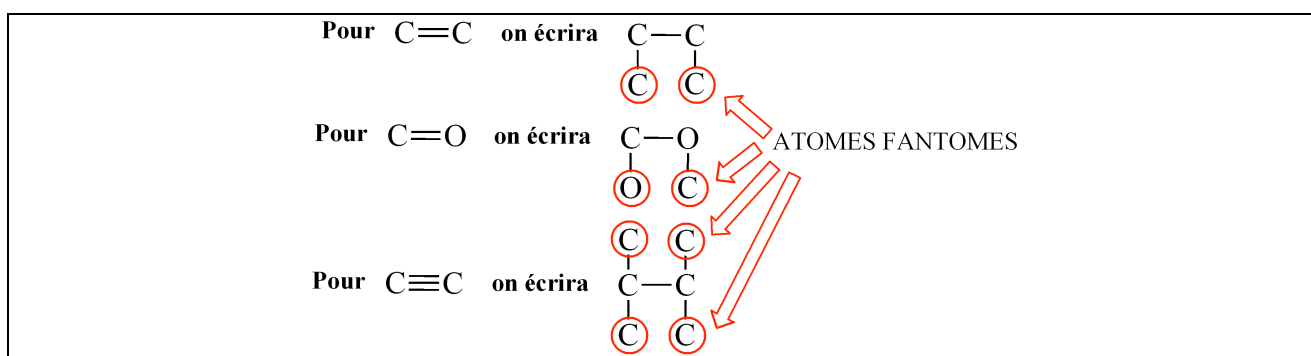
Règles de préséance : Cahn, Ingold et Prélog (CIP) ont déterminé une méthode pour classer ces isomères optiques.

- 1- Les atomes sont classés par numéro atomique décroissant. Le substituant prioritaire est celui qui a le plus grand numéro atomique :
 $I > Br > Cl > S > P > F > O > N > C > H$
- 2- Si le carbone est lié à 2 atomes identiques, alors on examine les atomes du rang suivant :
L'atome prioritaire est celui qui porte l'atome de plus grand numéro atomique :

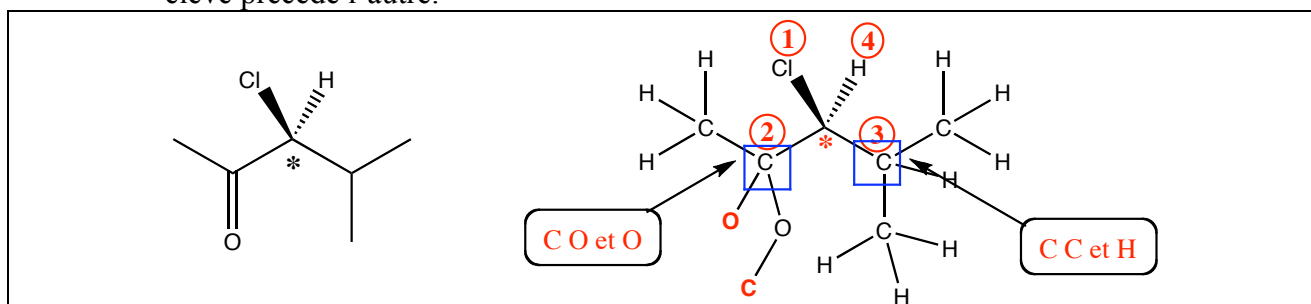


3- Cas des liaisons multiples :

Chacun des atomes d'une liaison multiple est formellement supposé être rattaché à l'autre

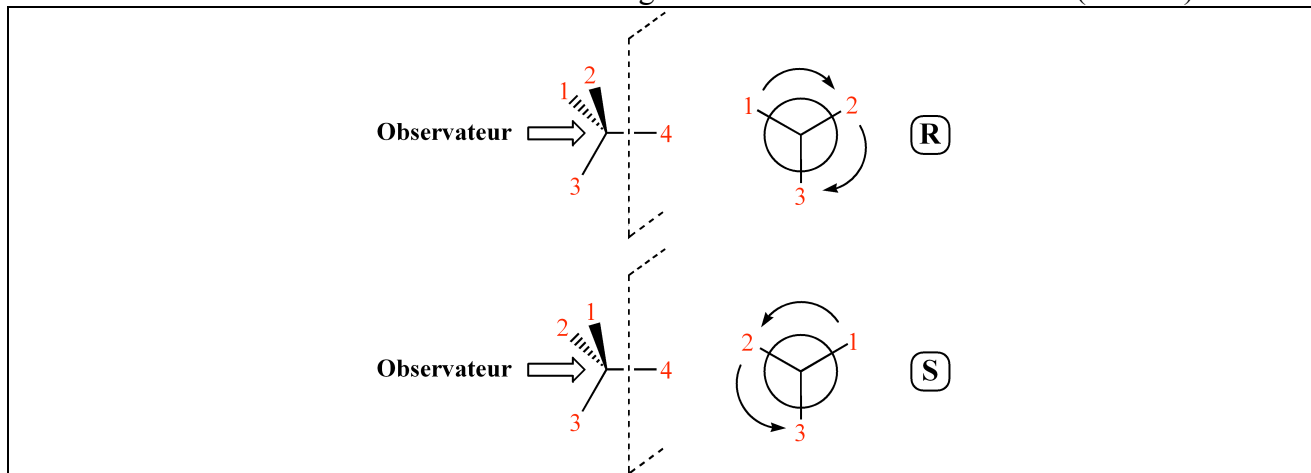


4- Si 2 atomes ont le même numéro atomique, celui qui possède le nombre de masse le plus élevé précède l'autre.



Observer et conclure :

- Viser dans la direction où l'atome le plus léger se situe derrière le C^*
- Si le sens de rotation 1, 2, 3 tourne dans le sens des aiguilles d'une montre, il est *R* (Rectus) ; si la rotation se fait dans le sens inverse des aiguilles d'une montre alors il est *S* (Sinister)



4) Diastéréoisomérisie :

Avec 1 carbone asymétrique : 1 C* : **R**, **S** : 1 couple d'énantiomère, 2 stéréoisomères

Que se passe-t-il s'il y a plusieurs atomes de carbone asymétriques ? Quelles sont les différentes combinaisons ?

2 C* : **RR**, **SS**, **RS**, **SR**, 2 couples d'énantiomères, 4 stéréoisomères

Couples d'énantiomères : **RR** avec **SS**, puis éventuellement **RS** avec **SR**

Quelle est la relation entre par exemple **RR** et **RS** ?

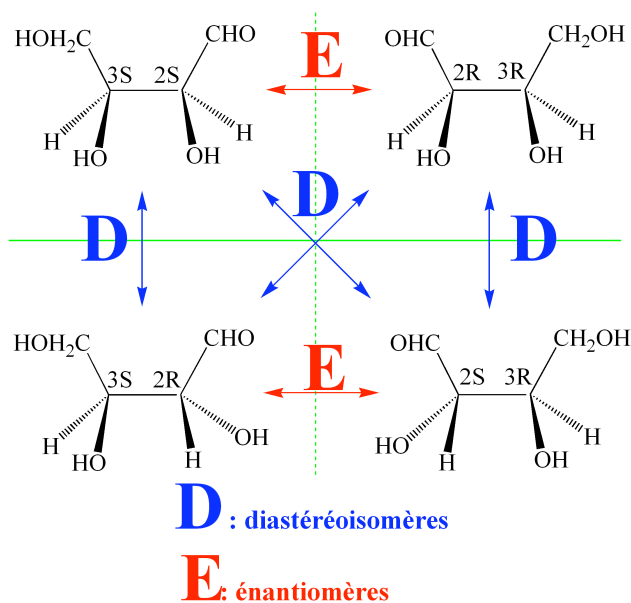
On va dire qu'ils sont diastéréoisomères. Ce sont des produits différents.

3 C* : **RRR**, **RRS**, **RSR**, **RSS**, **SRR**, **SRS**, **SSR**, **SSS**

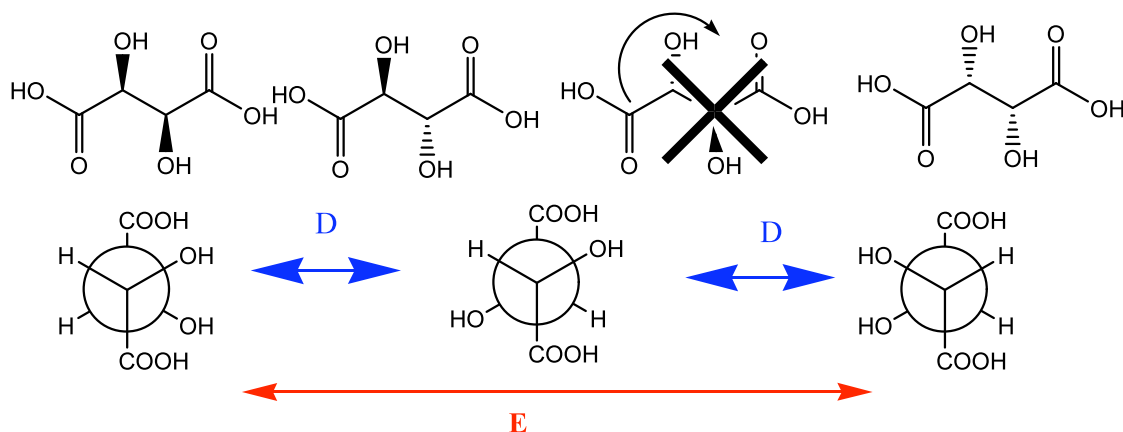
Au total, il y a 8 stéréoisomères : Quatre couples d'énantiomères (chaque produit a un énantiomère et six diastéréoisomères).

$$n\text{C}^* = 2^n \text{ stéréoisomères au maximum.}$$

Exemple du 2,3,4-trihydroxybutanal :



Exemple des acides tartriques de Pasteur (HOOC-CHOH-CHOH-COOH) : 2C* mais seulement 3 stéréoisomères.



Remarque importante : Si on mélange 50% de chaque énantiomère, on obtient un mélange racémique

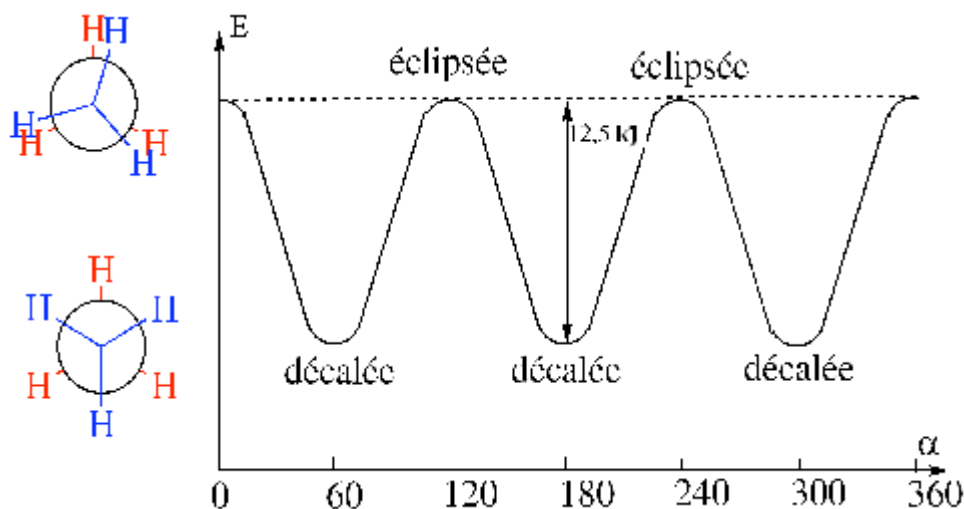
STÉRÉOISOMÉRIE CONFORMATIONNELLE

1) Systèmes acycliques : éthane, butane

Pour passer d'une configuration à une autre, on prend des molécules, on casse les liaisons pour en refaire.

Pour passer d'une conformation à une autre, on fait tourner les liaisons.

Le produit le plus simple est l'éthane $\text{CH}_3\text{-CH}_3$



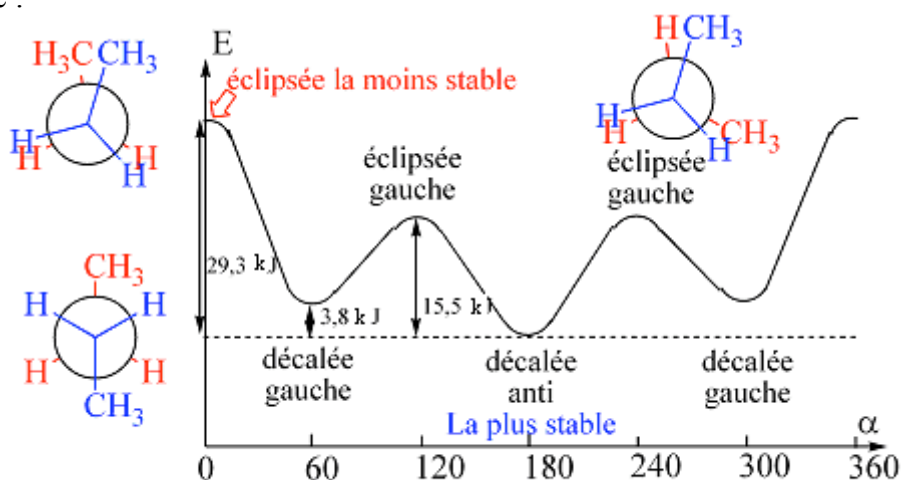
Comment varie l'énergie de ce système en fonction de α ? (enthalpie, enthalpie libre)

A quoi est due cette différence d'énergie ?

* Interaction de liaisons (quand on a une conformation éclipsée, 4 électrons se trouvent pratiquement au même endroit, il y a accumulation de charges négatives, les deux atomes d'hydrogène vont avoir tendance à s'éloigner. Interaction électrostatique)

* Interaction stérique : liée à la taille des atomes. Plus ils sont volumineux, plus il vont avoir tendance à s'écarter. Exemple avec le diiodoéthane.

Cas du butane :

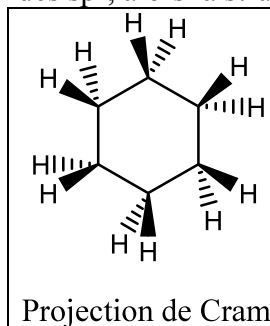


Compte tenu de la différence d'énergie de l'agitation thermique à température ambiante, on peut montrer qu'aucune molécule ne sera dans la conformation de forte énergie ; si on chauffe, il y a apport d'énergie donc plus d'espèces présentes.

2) Cyclohexane et cycles substitués, nomenclatures relatives : *cis* et *trans*.

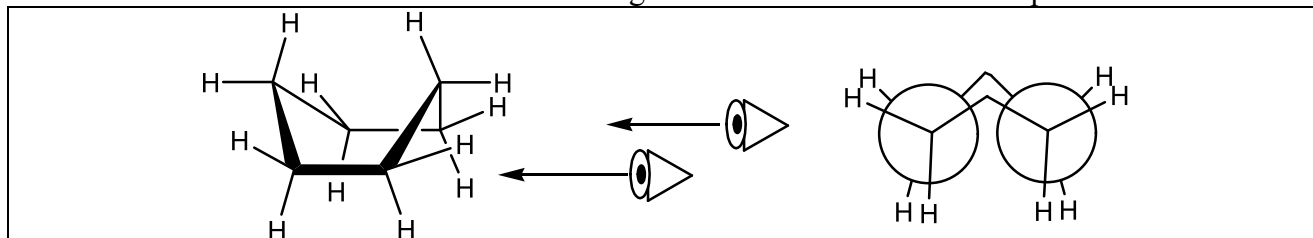
Cycles à 6 : cas du cyclohexane

Tous les atomes de carbone étant hybridés sp^3 , alors la structure ne peut pas être plane.

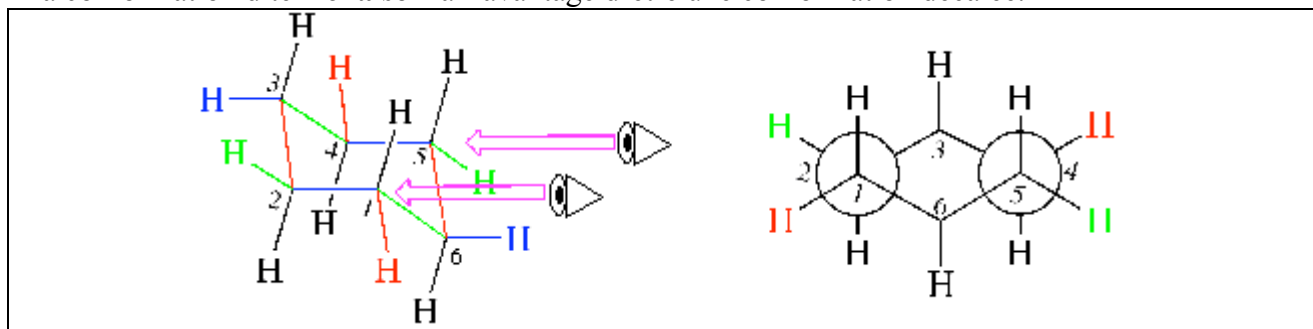


Le cyclohexane peut prendre plusieurs conformations :

La conformation dite « **bateau** » a le désavantage d'être une conformation éclipsée.



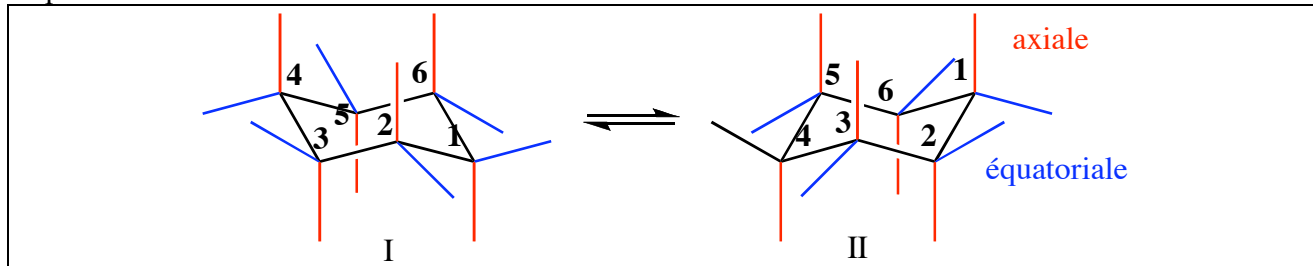
La conformation dite « **chaïse** » a l'avantage d'être une conformation décalée.



La conformation la plus stable du cyclohexane est la chaïse.

3) **Equilibre conformationnel**

Pour le cyclohexane (C_6H_{12}), il y a 6 substituants en position axiales et 6 substituants en position équatoriales.



Ces deux conformations sont en équilibre chimique.

Pour passer de **I** à **II**, d'un point de vue mécanique, il faut abaisser le C4 et remonter le C1.

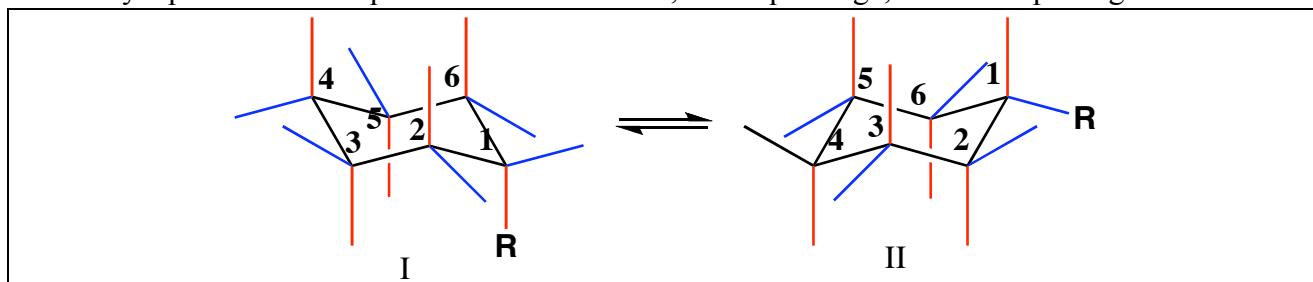
Il y a une situation intermédiaire = la conformation bateau. C'est un état de transition intermédiaire à haute énergie.

De **I** à **II** tout ce qui est axial devient équatorial et *vice versa*.

Si c'est un vrai équilibre chimique, on établit une constante d'équilibre.

$$K_{\text{eq.}} = \frac{[\text{chaïse II}]}{[\text{chaïse I}]} = 1$$

Si on remplace un H du cyclohexane par quelque chose la constante d'équilibre n'est plus égale à 1 car il n'y a pas les mêmes quantités de **I** et **II** donc, si K_{eq} change, ΔG° n'est plus égal à 0.



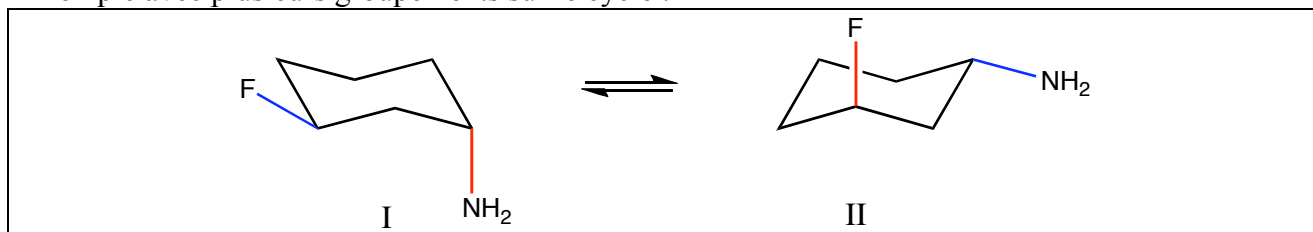
Les deux chaises ne sont plus équivalentes \Rightarrow différences d'énergies.

Dans **I** il y a des interactions stériques entre 2H et R, on appelle ça des interactions 1,3 diaxiales.

Dans **II**, R pointe vers l'extérieur \Rightarrow il ne gêne pas ses voisins \Rightarrow pas d'interactions stériques \Rightarrow chaise II plus stable. L'équilibre est déplacé vers la **II**.

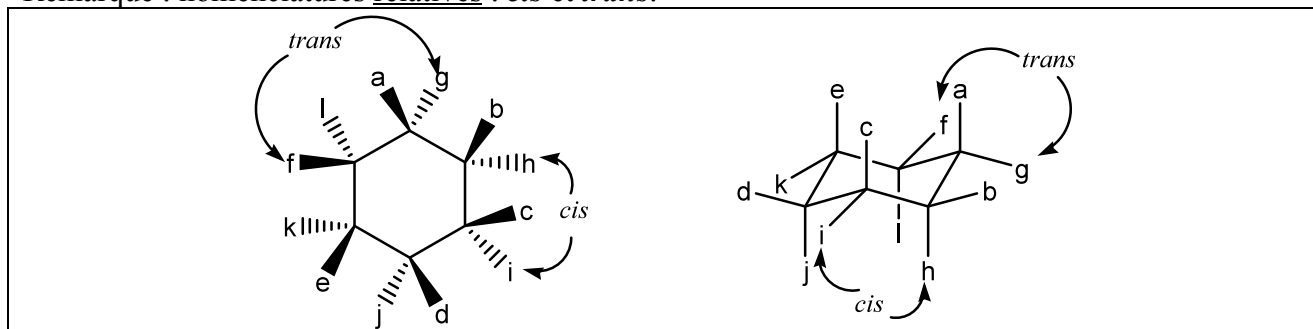
En règle générale, la conformation pour laquelle le substituant le plus encombrant est **axial est moins stable** que celle où il est en position **équatoriale**.

Exemple avec plusieurs groupements sur le cycle :



II est majoritaire par rapport à **I** car le groupement le plus encombrant (NH_2) pour la « chaise » II est en position équatoriale

Remarque : nomenclatures relatives : **cis** et **trans**.



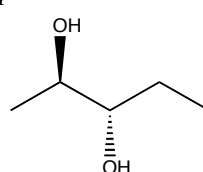
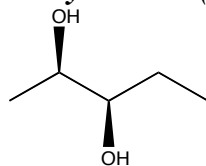
Exemple du haut : (*trans*) – 2-fluorocyclohexanamine

En résumé :

Pour les cycles : **cis** et **trans**

Pour les doubles liaisons : **Z** et **E**

Pour les non cycliques : **syn** et **anti** (avec une représentation de Cram en zig-zag)

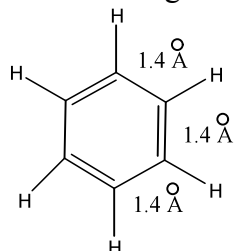


EFFETS ELECTRONIQUES DANS LES MOLÉCULES ORGANIQUES

1) Délocalisation électronique : conjugaison, mésomérie, résonance

Origines : 1^{ère} constatation : le benzène

Le benzène : tous les carbones sont sp^2 , c'est un plan, un hexagone régulier, toutes les liaisons ont la même longueur.



Anomalie car les doubles liaisons font 1.34 Å et les liaisons simples 1.46 Å !
Ca ne doit pas être un hexagone régulier \Rightarrow pourtant si et chaque liaison fait 1.4 Å

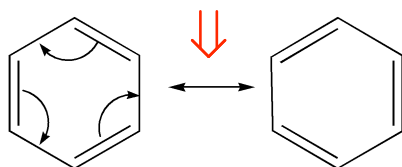
C'est donc quelque chose d'intermédiaire entre une double et une simple liaison pour obtenir six liaisons identiques.

Selon la représentation orbitale des électrons π du benzène, il y a 2 façons d'obtenir une même structure avec trois liaisons π .

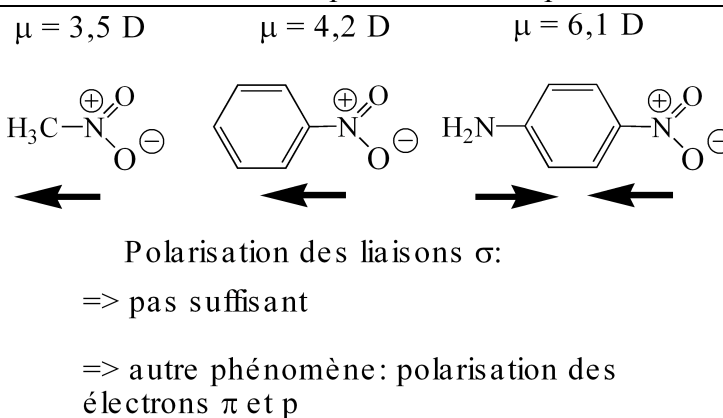
Représentation des formes limites de résonance ou hybrides de résonance ou mésomères :

Pour passer d'une forme limite à une autre on fait un déplacement fictif de deux électrons qu'on symbolise par une flèche.

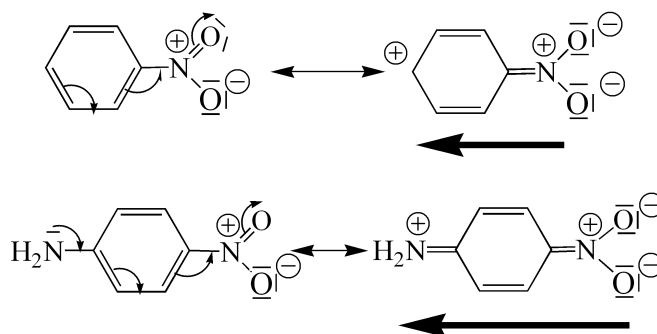
flèche à deux pointes séparant les formes mésomères



Seconde constatation : faite sur les moments dipolaires liés à la polarisation des liaisons σ .



Formes mésomères



Quelles sont les conditions de la résonance ?

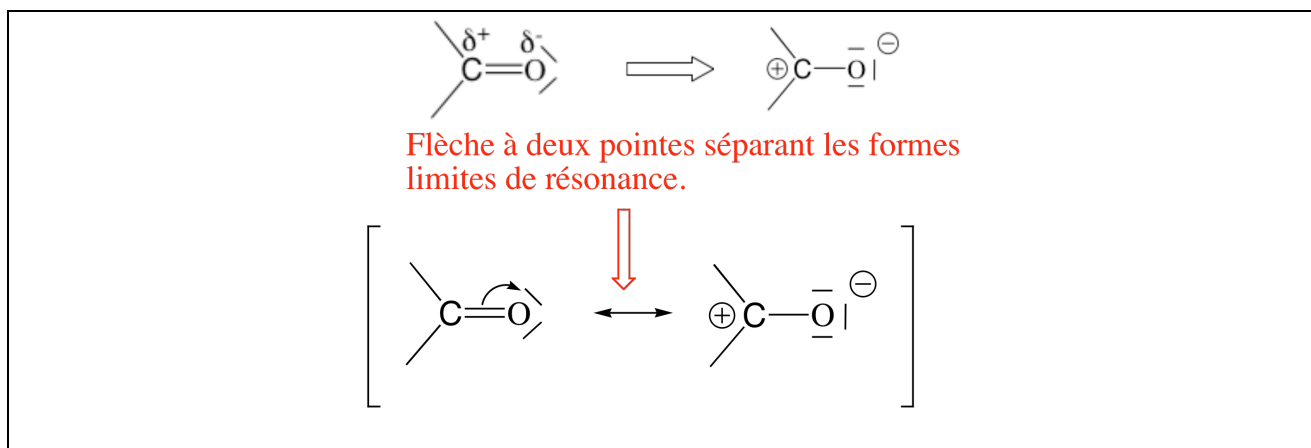
Pour écrire des formes limites de résonance ou de mésomérie, il faut :

- * Que les électrons délocalisables se trouvent dans des orbitales atomiques p pures (π ou n).
- * Que les atomes concernés par la délocalisation soient TOUS dans un même plan.

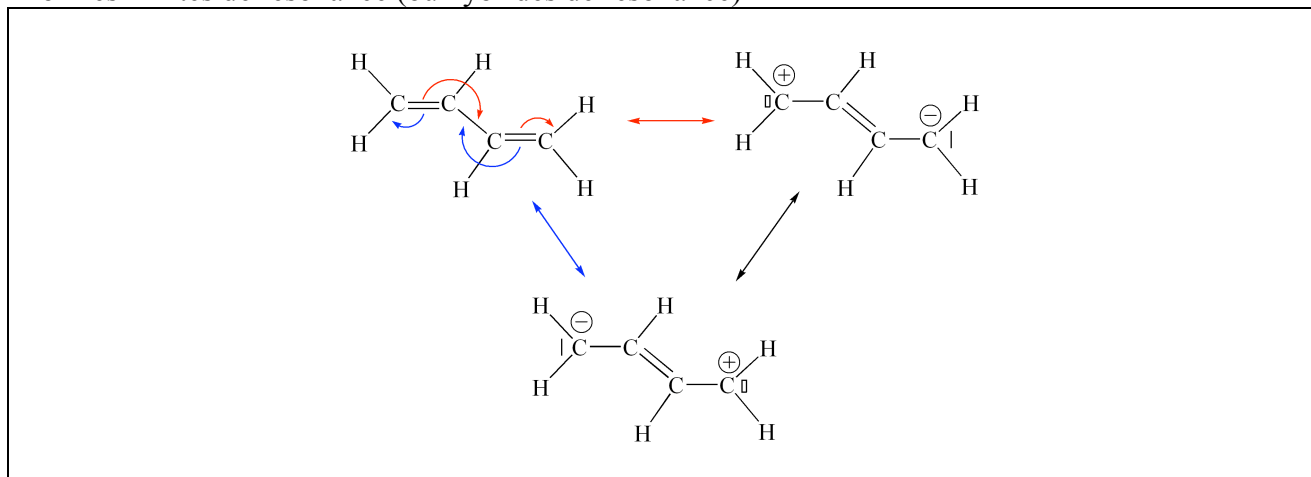
Cas d'une double liaison isolée avec 2 atomes ayant une électronégativité différente.

Exemple C=O

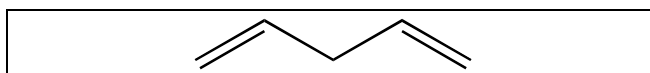
L'atome d'Oxygène étant plus électronégatif que l'atome de Carbone, la délocalisation des électrons π se fera vers l'atome le plus électroattracteur.



Formes limites de résonance (ou hybrides de résonance)



Exemple de rupture de la conjugaison à cause d'un atome de carbone tétravalent :

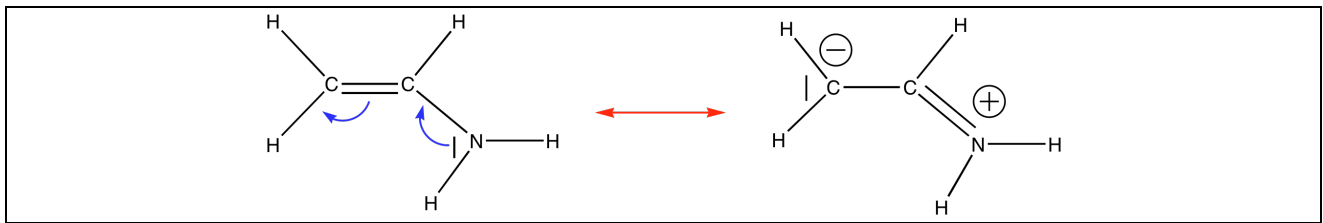


Effets mésomères impliquant des hétéroatomes

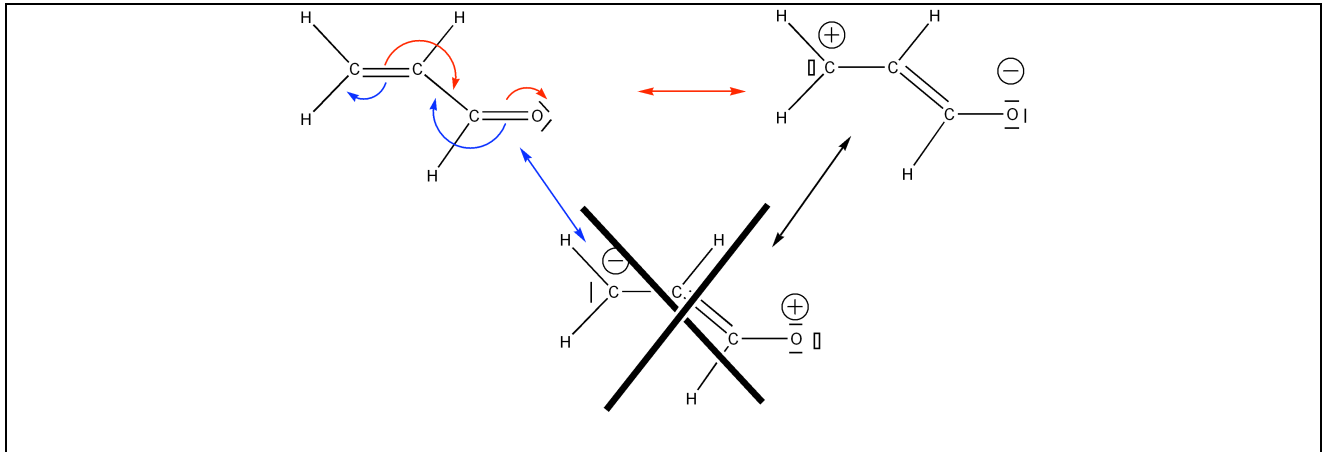
Conjugaison entre une double liaison et un hétéroatome possédant un doublet électronique libre.

Exemple : Ethénamine

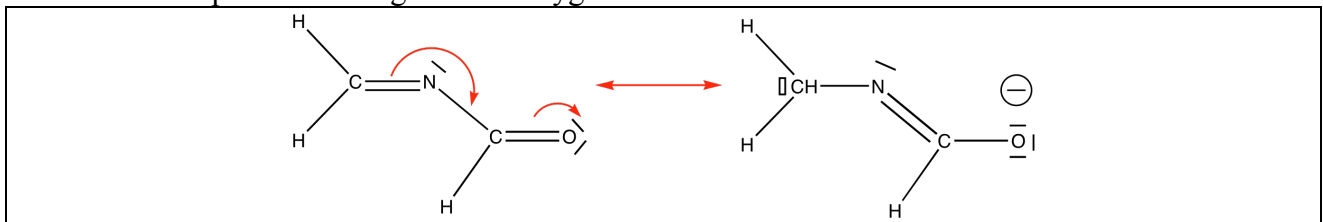
SYSTEME π : 4 électrons et 3 atomes concernés



SYSTEME π : 4 électrons et 4 atomes concernés

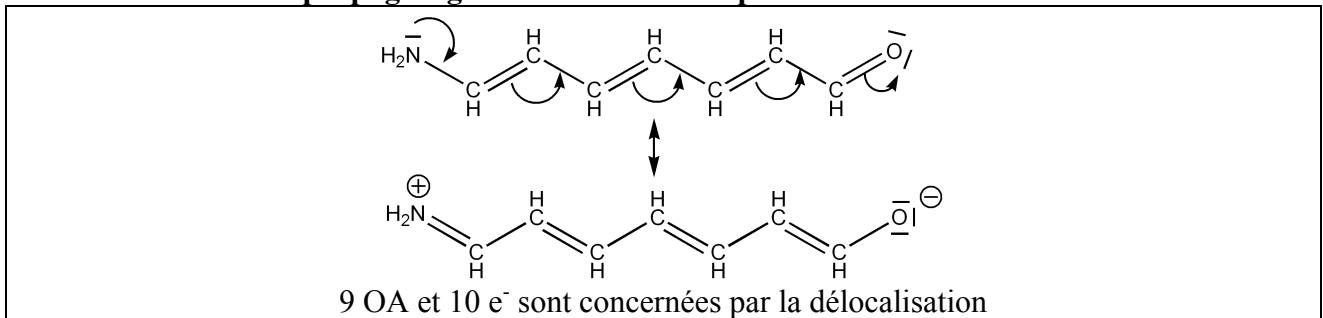


Car l'atome le plus électronégatif est l'oxygène



Attention DANGER : Il faut toujours prendre le maximum d'atome

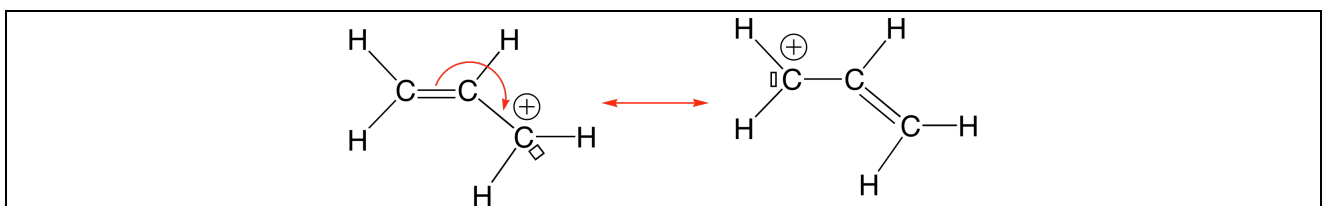
L'effet mésomère se propage à grande distance sans perdre de son intensité.



Conjugaison entre une double liaison et une orbitale vacante

Cas d'un carbocation lié à un atome de carbone formant une liaison double avec un autre atome

SYSTEME π : 2 électrons et 3 atomes concernés



Lois de la résonance

En écrivant les formes mésomères, il convient de respecter un certain nombre de règles :

- Toutes **les formes mésomères** doivent être **des structures de Lewis** respectant les lois de valence des éléments,
- Tous **les atomes qui interviennent dans la résonance doivent se trouver dans un même plan** pour assurer le recouvrement optimal des orbitales,
 - En général, les formes mésomères qui décrivent les molécules réelles ne sont pas équivalentes du point de vue énergétique. Ce sont **les formes d'énergie la plus basse qui contribuent le plus à la description de la structure réelle des molécules.**

Ainsi :

- Les formes neutres contribuent plus que les formes ioniques.
- Les formules où interviennent le plus de liaisons sont les plus stables.
- La délocalisation des électrons entraîne une stabilisation de la molécule et par conséquent **l'énergie réelle de la molécule est toujours inférieure à celle des formes mésomères.**

Penser à :

- | |
|---|
| <ol style="list-style-type: none">1- Repérer les enchaînements $\pi-\sigma-\pi$ et $n-\sigma-\pi$2- Repérer les groupements donneurs et attracteurs,3- Délocaliser du donneur vers l'attracteur, en respectant la règle de l'octet. |
|---|

Travaux Dirigés

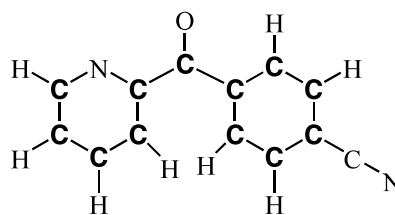
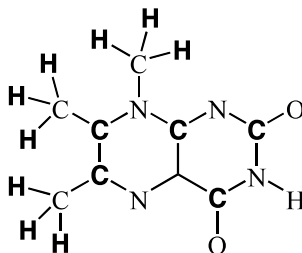
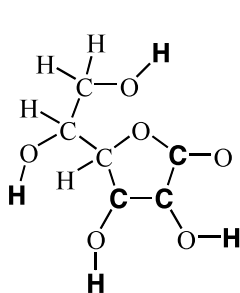
A - REPRESENTATION DE LEWIS - ISOMERIE - NOMENCLATURE

I - REPRÉSENTATION DE LEWIS

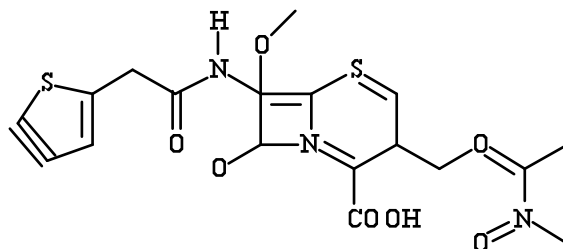
I - 1 - Ecrire une représentation de Lewis pour chacune des espèces suivantes :

HOCl ; HCN ; CH_3NH_2 ; HCHO ; HCOCHCHCH_3 ; CH_3O^- ; CH_3^- ; CH_3^+ ; CH_3OH_2^+ ; CH_3NH_3^+ ; CH_3NO_2

I - 2 - Compléter le schéma de Lewis de chacune des molécules (neutres) suivantes en faisant figurer les doublets de liaison et les doublets non liants (tous les atomes sont représentés).



I - 3 - Le jeu des 7 erreurs : rechercher les **7 anomalies** présentes sur le dessin de la structure représentée ci-dessous :



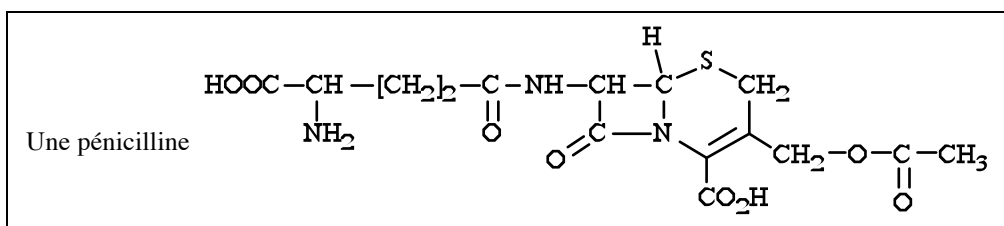
II - FORMULES SEMI-DÉVELOPPÉES – ISOMÉRIE DE CONSTITUTION

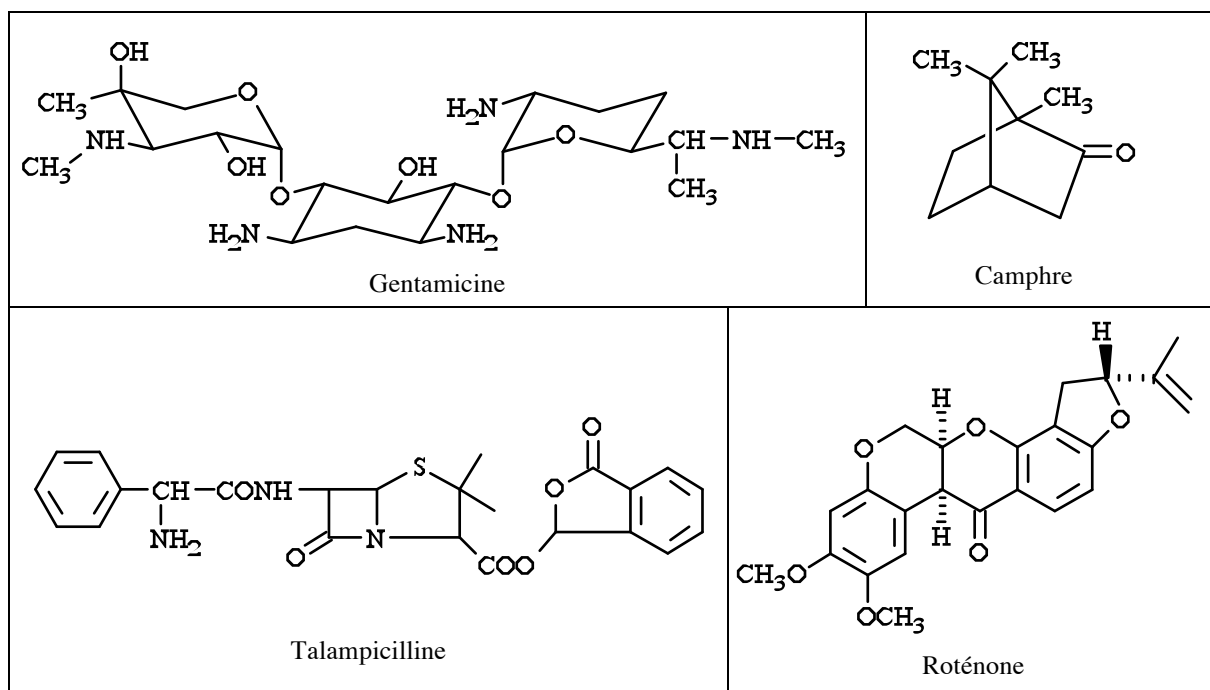
II - 1 - Ecrire les formules semi-développées correspondant aux formules brutes ci-dessous ; nommer chaque fonction ; donner la nomenclature officielle d'un composé de chaque série.

C_5H_{12} (3 possibilités) ; C_4H_8 (5) ; $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ (4) ; C_3H_4 (3) ; $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ (3) ; $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ (9)

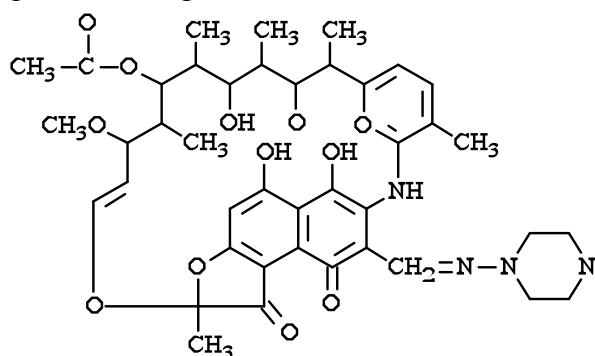
III - EXERCICES SUPPLEMENTAIRES non corrigés en TD

III - 1 - Donner le nombre d'insaturations, en déduire la formule brute des composés ci-dessous et nommer les groupes fonctionnels présents.





III - 2 - Rechercher les 6 anomalies présentes sur la **rifampine** (antibiotique) dessinée ci-dessous sachant qu'aucun atome ne porte de charge formelle.

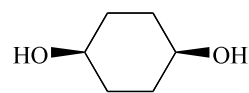
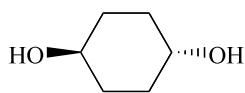
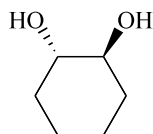
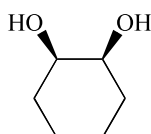
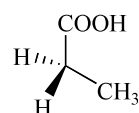
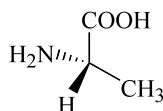
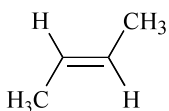
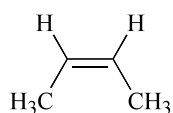


B - STEREOISOMERIE

I - STÉRÉOISOMÉRIE CONFIGURATIONNELLE

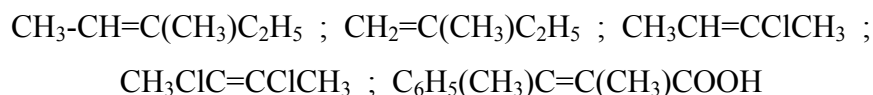
I -1 - Chiralité et symétrie

Indiquer pour chacune des représentations suivantes les **éléments de symétrie** (s'il y en a) et le nombre d'atomes asymétriques (centres d'asymétrie). Préciser pour chaque composé s'il est **CHIRAL** ou **ACHIRAL**



I - 2 - Isométrie géométrique

Écrire les différents stéréoisomères correspondant aux formules semi-développées suivantes :



I - 3 - Isométrie optique ; diastéréoisométrie

I - 3 - 1 - Molécules ayant UN atome asymétrique

I - 3 - 1 - a - Dessiner en représentation de Cram et en représentation de Fischer les stéréoisomères correspondant à chacune des formules semi-développées suivantes :



I - 3 - 2 - Molécules ayant PLUSIEURS atomes asymétriques

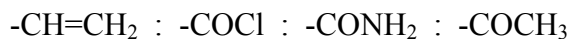
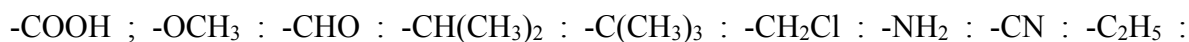
I - 3 - 2 - a - Soit la formule semi-développée : $\text{CH}_3\text{-CHOH-CHOH-C}_2\text{H}_5$

- Combien existe-t'il de stéréoisomères correspondant à cette formule ?
- Les représenter en projection de **CRAM** et **NEWMAN**.
- Donner les relations d'**ENANTIOMERIE**, **DIASTEREOISOMERIE**.
- Quels sont les stéréoisomères **CHIRAUX** ?

I - 3 - 2 - b - Mêmes questions pour $\text{CH}_3\text{-CHOH-CHOH-CH}_3$

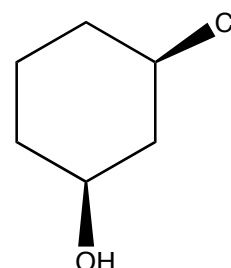
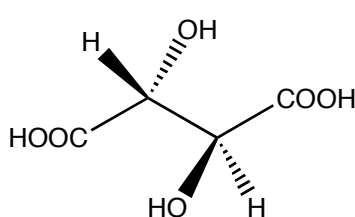
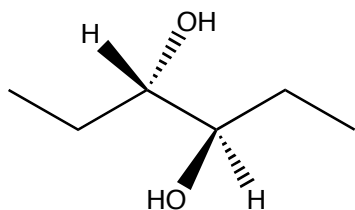
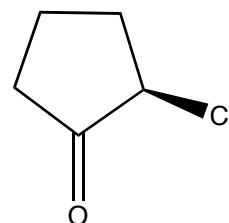
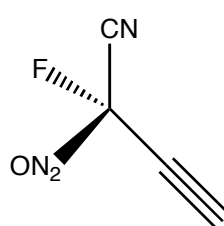
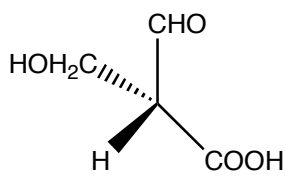
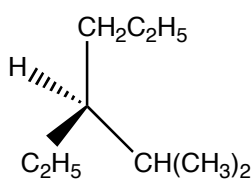
I - 4 - Configurations absolues *R, S, E, Z*

I - 4 - 1 - Classer les groupes suivants par ordre de priorité selon la convention Cahn-Ingold-Prelog :



I - 4 - 2 - Donner la configuration absolue *Z* ou *E* des stéréoisomères de l'exercice **I - 2**.

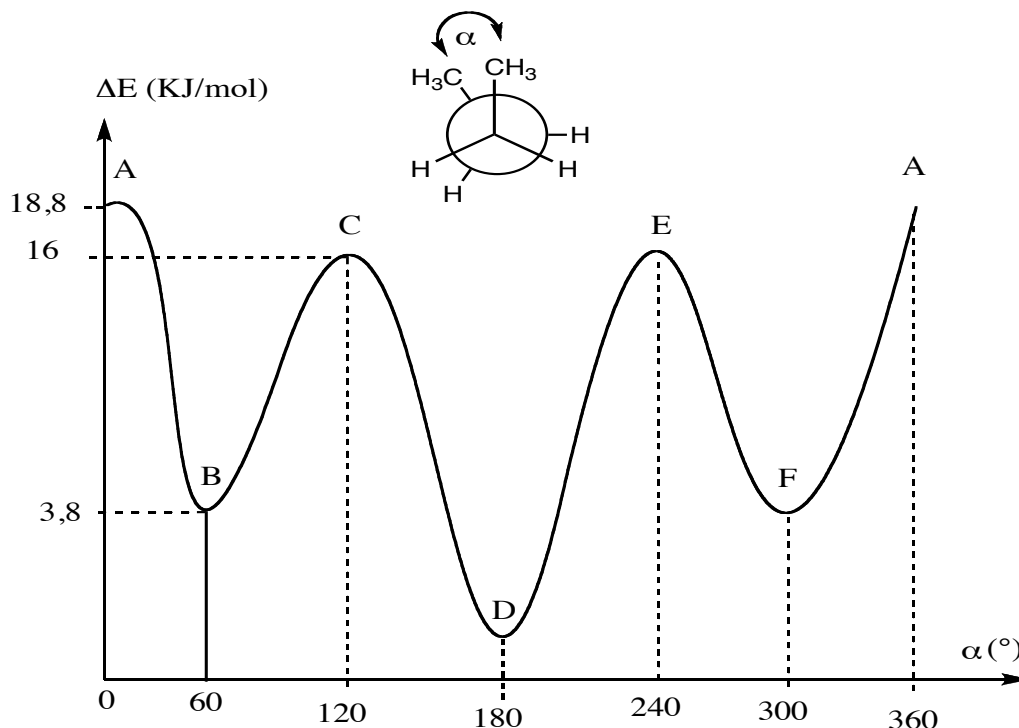
I - 4 - 3 - Déterminer la configuration ABSOLUE *R* ou *S* des atomes asymétriques dans chacune des molécules



II - STÉRÉOCHIMIE CONFORMATIONNELLE

II - 1 - On considère le butane en projection de Newman. Soit α l'angle dièdre formé par les quatre atomes de carbone caractérisant une conformation.

Le schéma ci-dessous représente l'énergie potentielle conformationnelle du butane en fonction de l'angle α (l'énergie du conformère le plus stable est choisie comme référence). Dessiner les conformations correspondant aux points A, B, C, D, E et F du schéma ci-après.

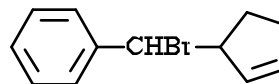


II - 2 - Dessiner (en représentation de Newman) les conformations décalées gauches possibles du *méso*-2,3-dibromobutane. Quelle conformation est *a priori* la plus stable à température ambiante ?

II - 3 - Représenter l'équilibre conformationnel du bromocyclohexane (chaise \rightleftharpoons chaise).
- Quelle est la conformation la plus stable ?

III - EXERCICES SUPPLÉMENTAIRES non corrigés en TD

III - 1 - Représenter les stéréoisomères correspondant aux formules semi-développées suivantes :



III - 2 - Représenter les différents stéréoisomères 1,2,3-triméthylcyclohexane en supposant le cycle plan. Préciser s'ils sont chiraux ou non.

III - 3 - Déterminer le nombre de stéréoisomères correspondant à l'appellation 1,4-diméthylcyclohexane.

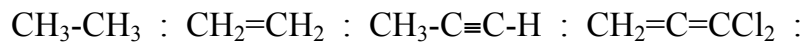
- Sont-ils chiraux ?
- Pour chaque stéréoisomère écrire l'équilibre conformationnel (chaise \rightleftharpoons chaise).
- Pour chaque équilibre préciser quelle est la conformation la plus stable.

III - 4 - Mêmes questions pour l'appellation 1,3-diméthylcyclohexane.

C - MÉSOMÉRIE - RÉSONANCE

I - VALENCE DU CARBONE

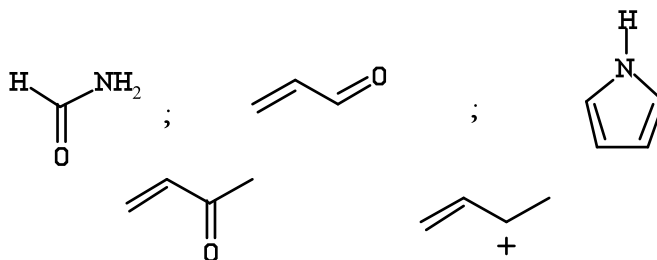
Préciser la valence des atomes de carbone dans les composés suivants :



II - SYSTÈMES CONJUGUÉS

II - 1 - Pour chacune des molécules **planes** représentées ci-dessous :

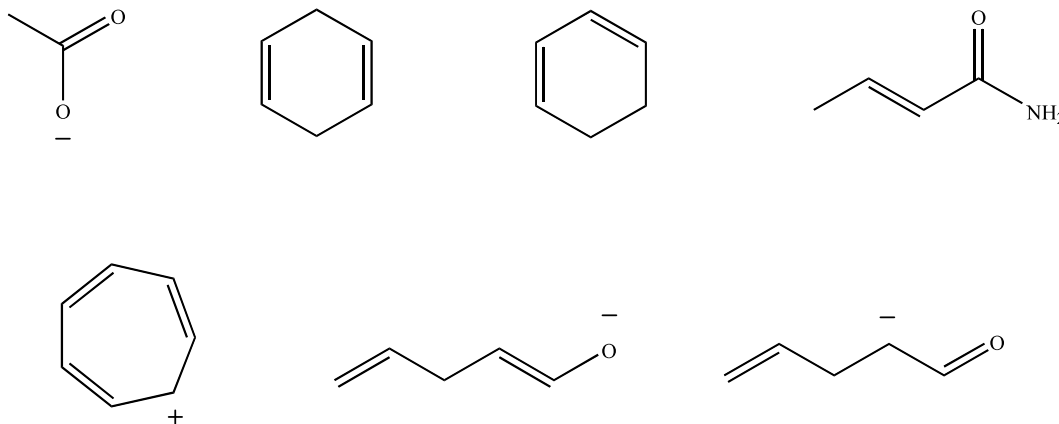
- Indiquer la nature (σ ou π) des **liaisons**



- Dans quelles régions de ces molécules y a-t'il **délocalisation électronique** ?

Ecrire une (ou plusieurs) formes mésomères.

II - 2 - Définir de la même façon (s'il y a lieu) dans les molécules et espèces suivantes les **systèmes conjugués**.



II - 3 - Ecrire de même une autre **forme limite** (illustrant la délocalisation la plus étendue) pour chacune des molécules ci-dessous.

