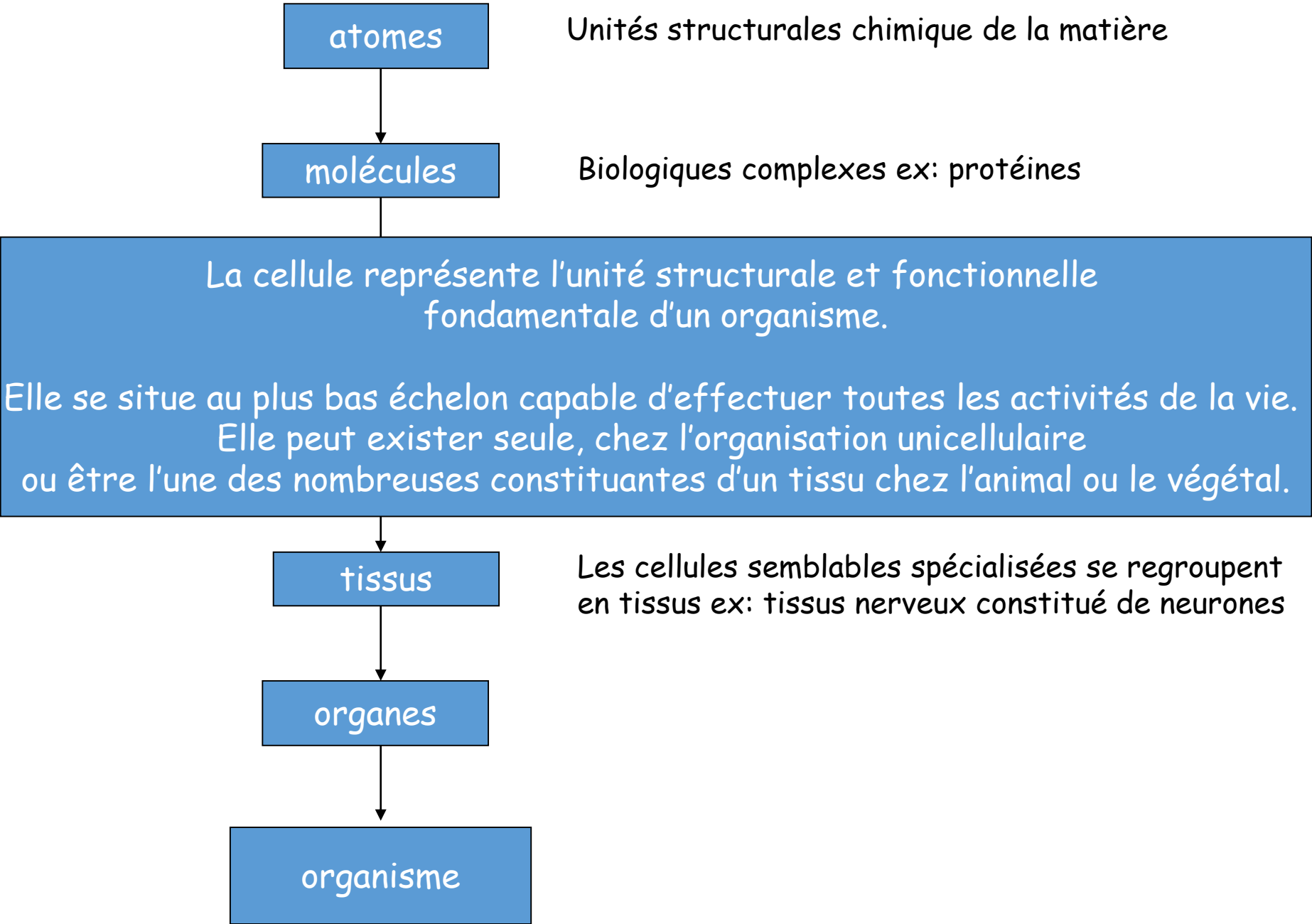


Partie 3

Structure des molécules organiques

LA HIERARCHIE STRUCTURALE : chacun des niveaux s'édifie à partir du niveau inférieur



Malgré la diversité des formes de la vie, la complexité des structures biologiques et des mécanismes réactionnels, toutes ces fonctions peuvent être interprétées en terme chimique.

La chimie est la logique des phénomènes biologiques

L'ANALYSE ELEMENTAIRE DE LA MATIERE VIVANTE.

I	II	III
O : 65,0 C : 18,5 H : 9,5 N : 3,3 P : 0,3 S : 0,3 ----- 97,6	Ca : 1,5 K : 0,4 Na : 0,2 Mg : 0,1 Cl : 0,2 ----- 2,4	B, F, Mn, Fe Co, Cu, Zn, Se Mo, I traces

- Peu de métaux, surtout des non-métaux
- Quelques éléments vont être trouvés dans des endroits préférentiels: oligoéléments indispensable car rôle catalytique ex: I : thyroïde, F: émail dentaire...
- H, O, C, N : + de 90% des atomes des cellules du corps humain (H₂O)
 - ⇒Formation de liaisons covalentes
 - ⇒La diversité des organismes repose sur les propriétés du carbone

Chapitre 1: bases structurales de la chimie organique

CHIMIE ORGANIQUE, LE CARBONE ET LA VIE

Le carbone est l'élément central autour duquel est organisée la chimie de la vie; il constitue l'ossature des macromolécules biochimiques informationnelles (protéines, enzymes, acides nucléiques, dont l'ADN détenteur de l'information génétique d'une espèce) et des dérivés biochimiques plus simples (glucides, lipides, acides aminés...).

La BIOCHIMIE de la BACTERIE ESCHERICHIA COLI.

- Les macromolécules biologiques portent une information
- Leur séquences sont uniques
- La signification des séquences réside dans le caractère unique de chacune d'elles
- Possède une architecture tridimensionnelle

Familles de dérivés biochimiques	Exemples de substances	% massique		Nombre approximatif d'espèces moléculaires
Dérivés inorganiques	Eau Ions inorganiques	70 1	71	1 12
Métabolites intermédiaires Monomères biochimiques Lipides	Acide citrique Oses A.A. Acides gras	2 2	4	500 40
Protéines Polysaccharides		15 3	18	3000 50
Acides Nucléiques	ARN ADN	6 1	7	1000 1

LES QUATRES GRANDES CLASSES DE DERIVES BIOCHIMIQUES TYPIQUES

Ne sont pas symétriques, **polymérisent** pour former des macromolécules

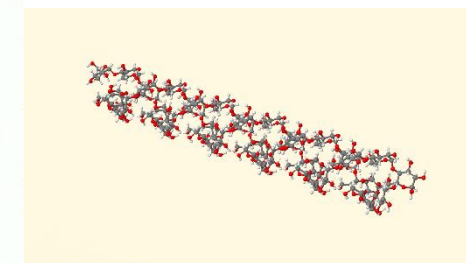
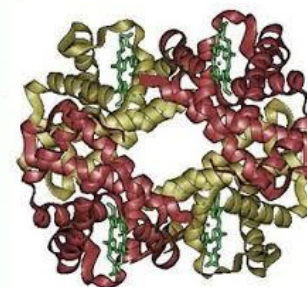
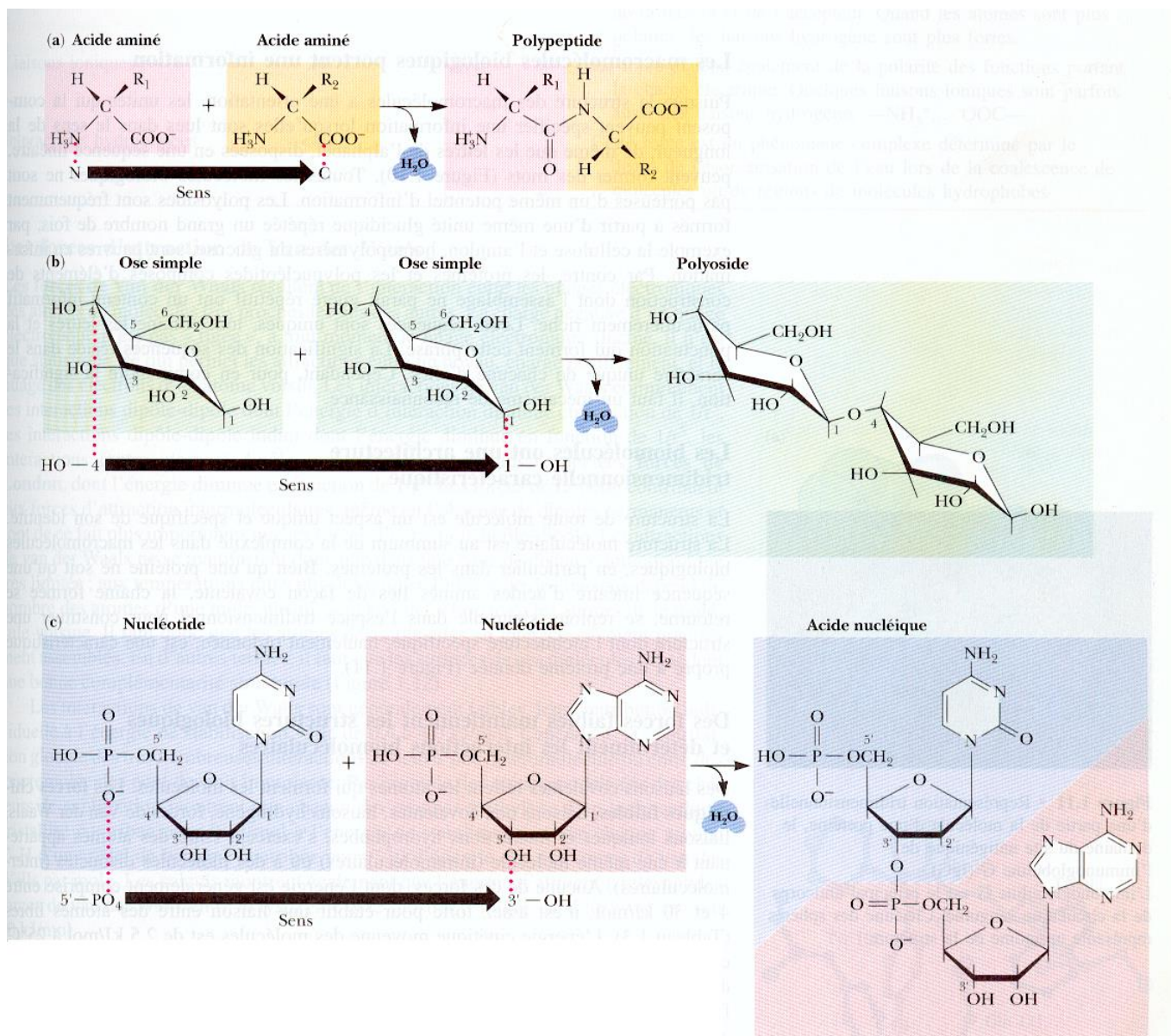
Monomères

Macromolécules

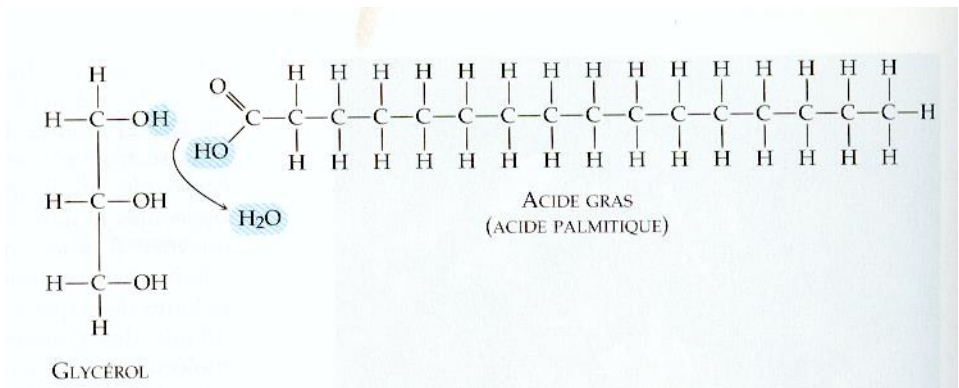
Les protides
(protéines)

Les glucides ou
polysaccharides

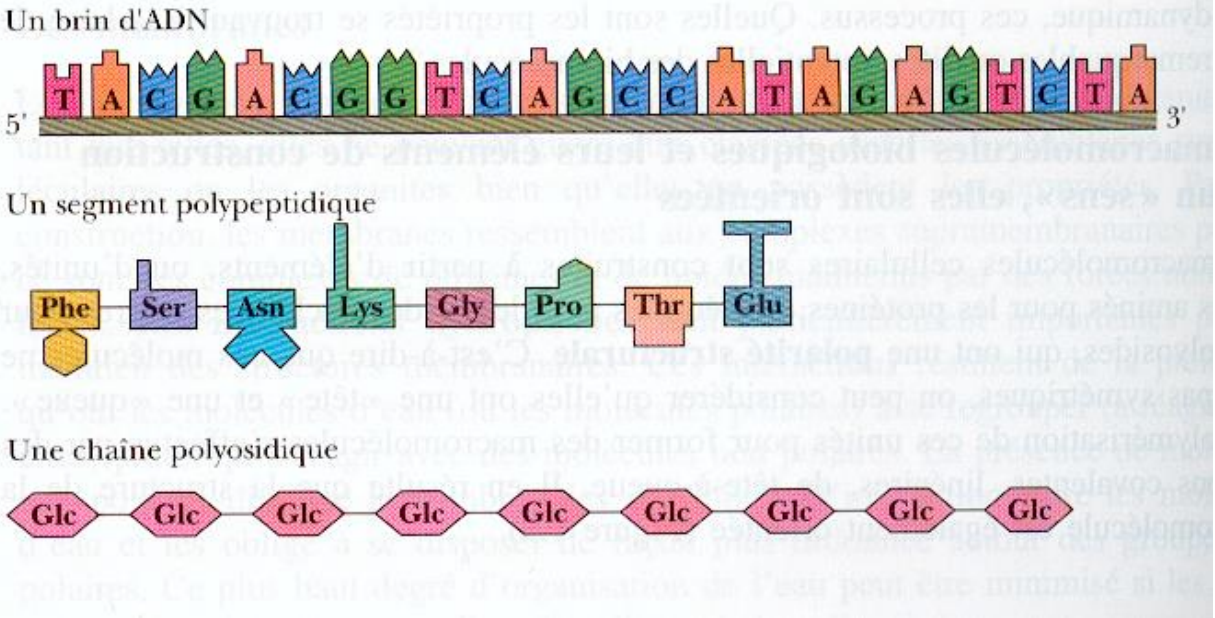
Les acides
nucléiques



Les lipides



Schématisation :



CHIMIE ORGANIQUE, LE CARBONE ET LA VIE

D'autres dérivés organiques sont très utiles à la société:

- des substances naturelles: aliments, bois, laine, coton...
- des produits de synthèse: textiles, médicaments, plastiques...

Le développement de l'industrie chimique organique a modifié notre civilisation

- pour le meilleur (synthèse totale de médicaments à partir de produits de base de la pétrochimie, développement des matériaux composites haute performance)
- pour le pire: toxicité, rémanence et bioaccumulation des pesticides organochlorés, utilisation militaire de défoliants, accidents en usine, dont le plus tragique à ce jour reste la catastrophe de BHOPAL en Inde (décembre 1984).

HISTORIQUE DE LA CHIMIE ORGANIQUE.

L'antiquité

→ Certains colorants naturels organiques (indigo, alizarine...) utilisés du temps des Pharaons Egyptiens.

Le vitalisme

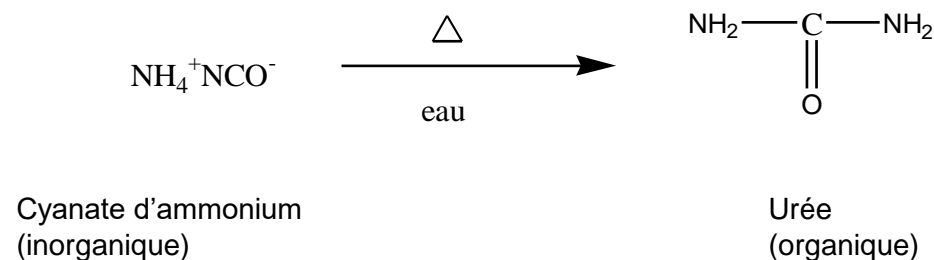
→ La chimie organique a vu le jour à la fin de 18ème siècle :

Tentatives d'isoler des composés purs.

A cette époque, les savants commencèrent à distinguer les **composés organiques et inorganiques**.

Selon la théorie du vitalisme, l'intervention d'une «force vitale» était nécessaire pour synthétiser les composés organiques.

Cette théorie fut mise à rude épreuve lorsque WOLHER réalisa la synthèse d'un composé organique (l'urée) en chauffant une solution de cyanate d'ammonium.



tout composé organique, à l'exception des organismes vivants, pouvait être synthétisé.

L'urée est utilisée principalement comme engrais; sa capacité mondiale de production est de 90 Mt.

→Nouvelle ère de la chimie : La **SYNTHESE ORGANIQUE**

Progrès rapides : quelques grandes étapes de la synthèse organique

1828	Transformation de cyanate en urée
1843	Synthèse de l'acide éthanoïque
1856	Préparation du premier colorant synthétique
1898	Synthèse de l'indigo
1899	Préparation de l'aspirine
1909	Premier plastique : la bakélite
1928	Synthèse de la pénicilline
1933	Synthèse de la vitamine C

Médicaments, colorants, polymères, plastiques, pesticides, détergents sont préparés couramment.

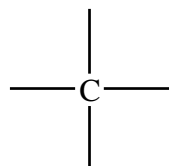
Il n'est pas un jour sans que les journaux et télévision ne nous parlent de ces produits, polyéthylène, nicotine, cholestérol,...

THEORIE STRUCTURALE

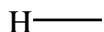
Les éléments constitutifs des molécules organiques

Les éléments constitutifs des molécules organiques sont, par ordre de fréquence décroissant :

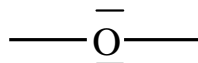
- les quatre éléments **C, H, O, N** ;
- des non métaux tels que **F, Cl, Br, I, S, P, As...** ;
- des métaux tels que **Na, Li, Mg, Zn, Sn, Cd...**



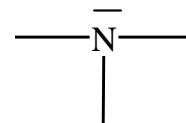
Carbone
tétravalent



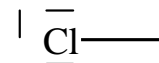
Hydrogène
monovalent



Oxygène
divalent

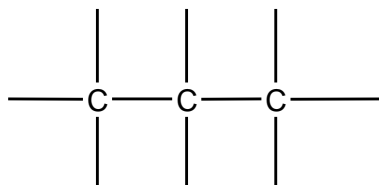


Azote
trivalent



Chlore
monovalent

L'aptitude du carbone à se lier à lui-même :



l'élément de base de la chimie organique

La représentation plane des molécules organiques : les formules de structure.

La formule brute d'un composé organique est l'information de base et rend compte de la composition en termes d'éléments d'une molécule donnée.

Formule brute = composition







Exemples : CH_4 pour le méthane
 C_6H_6 pour le benzène
 $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ pour l'éthanol ...

Souvent, il y a en effet pour une **formule brute donnée** plusieurs **arrangements différents** et donc non équivalents correspondant à des **molécules qui peuvent être fondamentalement différentes** (isomérisie, voir après).

Dès lors, on a introduit la notion de **formule développée plane**.

LES FORMULES DÉVELOPPÉES PLANES

- formule est toujours plane car description sur le tableau.
- formule plane est en réalité une **projection** de la molécule sur un plan, étant donné que la molécule, quant à elle, se développe dans l'espace. Une telle formule a juste pour but de montrer l'ordre dans lequel les atomes se suivent et sont liés entre eux.

Formule brute	Formules développées planes	
C ₂ H ₄ Cl ₂		
	=	=
		
	≠	≠
	Formules éclatées	Formules semi-développées



Isomères de C₅H₈

La seule et unique règle à respecter lors de la représentation de formules développées est **de donner à chaque atome un nombre de liaisons égal à sa valence**.

Le carbone est **tétravalent** et devra donc toujours apparaître avec quatre liaisons. Par contre, l'hydrogène, l'oxygène et l'azote sont respectivement **mono-, bi- et trivalents**.

LES HYDROCARBURES

Constitués de carbone et d'hydrogène

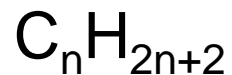
chaînes carbonées ou le **squelette carboné** de molécules plus complexes.

Succession d'atomes de carbones liés entre eux via des liaisons simples, doubles ou triples.

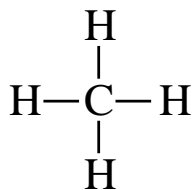
Liaisons simples - hydrocarbures saturés

appelés **hydrocarbures aliphatiques acycliques** ou **alcanes**

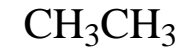
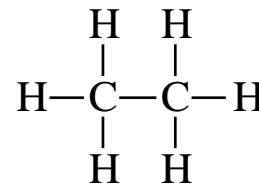
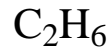
des formules brutes générale :



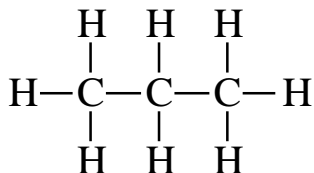
☞ On passe d'une formule à la suivante en remplaçant un H par un groupement METHYLE : (ALKYLE)



méthane

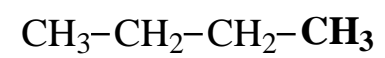


éthane

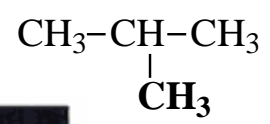


propane

C_4H_{10}



butane



isobutane



Les lampes au butane (et les briquets) utilisent un mélange de butane et de 2-méthylpropane.

☞ Existence de plusieurs composés différents (formules différentes par le mode d'enchaînement des atomes) ayant la MÊME FORMULE BRUTE. Ces composés sont dits **ISOMERES** l'un de l'autre.

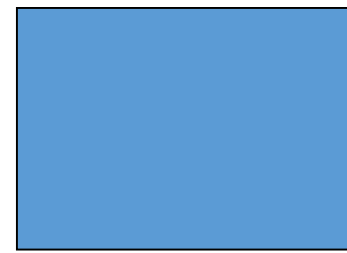
C_5H_{12}



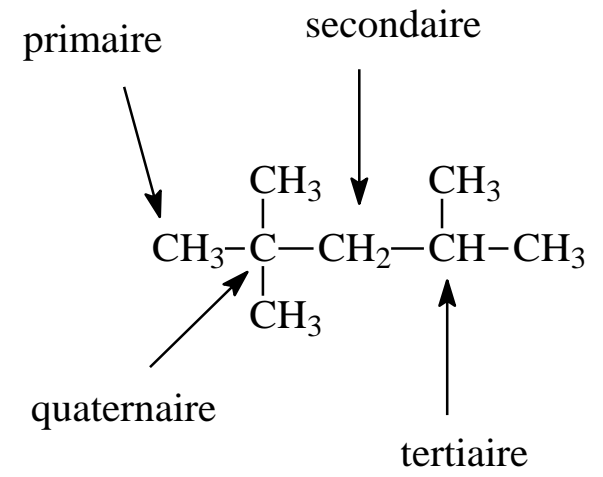
pentane



isopentane



néopentane



☞ une seule ligne sont dites à **CHAÎNE LINEAIRE**

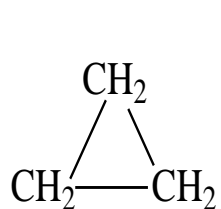
☞ « substituants » sur le côté sont des **CHAÎNES RAMIFIEES**.

ISOMERES DE POSITION

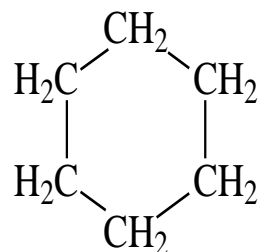
Alcanes : formules et isomères

Nombre d'atomes de carbone	Formule moléculaire	Nombre d'isomères de constitution
1	CH ₄	0
2	C ₂ H ₆	0
3	C ₃ H ₈	0
4	C ₄ H ₁₀	2
5	C ₅ H ₁₂	3
6	C ₆ H ₁₄	5
7	C ₇ H ₁₆	9
8	C ₈ H ₁₈	18
9	C ₉ H ₂₀	35
10	C ₁₀ H ₂₂	75
15	C ₁₅ H ₃₂	4 347
20	C ₂₀ H ₄₂	366 319
40	C ₄₀ H ₈₂	>60 trillions

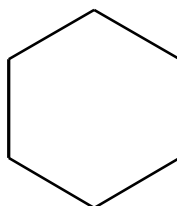
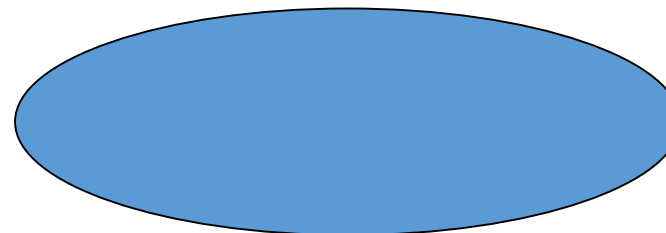
- chaînes refermées sur elles-mêmes comme des anneaux. = **molécules cycliques**
- limite inférieure du nombre d'atomes de carbone est de trois, pas de limite supérieure.



cyclopropane



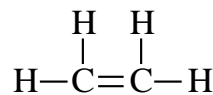
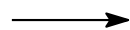
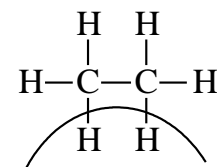
cyclohexane



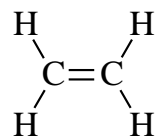
Attention : les hydrocarbures de type C_nH_{2n} sont des molécules insaturées mais chimiquement on ne les considère pas en tant que tel au contraire des molécules possédant des liaisons multiples.

Liaisons multiples - hydrocarbures insaturés

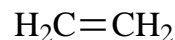
Le carbone étant tétravalent, il se doit de réaliser quatre liaisons avec des partenaires différents. Cependant, il est possible à un atome de carbone de réaliser une double voire une triple liaison avec un autre atome de carbone tout en respectant sa tétravalence.



double liaison



éthène (éthylène)



Ethane

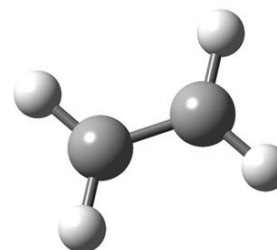
Hydrocarbure saturé

Alcane

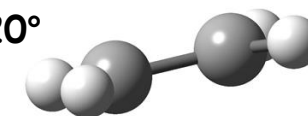
Ethène

Hydrocarbure insaturé

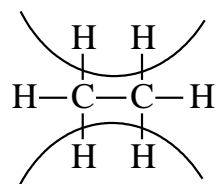
alcène



Molécule plane
Angle de liaison 120°



Réactivité différente



triple liaison

éthyne (acétylène)

Ethyne

Hydrocarbure insaturé

alcyne

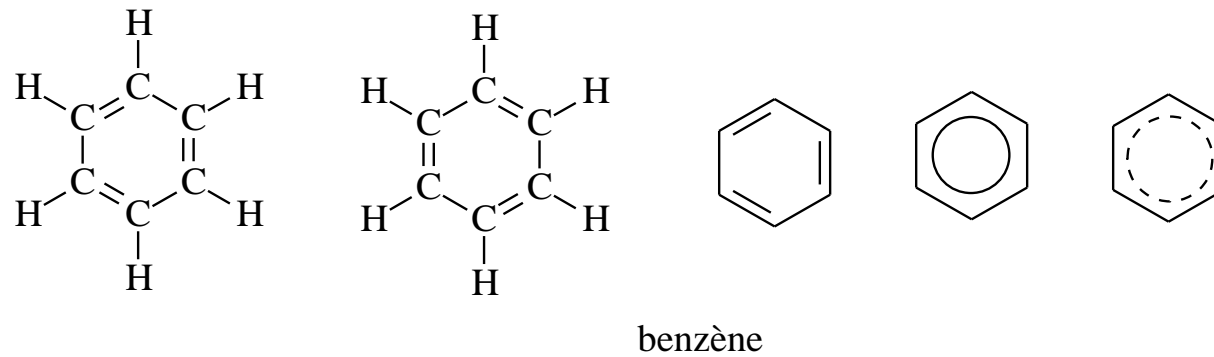


Molécule linéaire
Angle de liaison 180°

Ethane

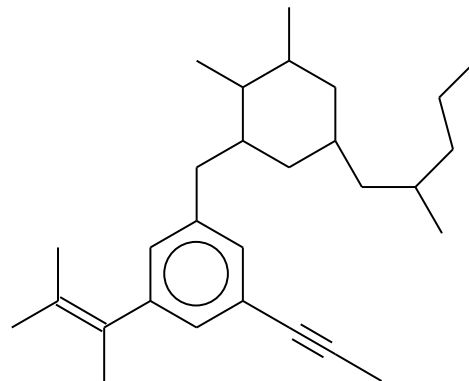
Hydrocarbure saturé

Les hydrocarbures benzéniques



une même molécule : chaînes linéaires, ramifiées et cycliques, liaisons simples, doubles et triples.

La molécule suivante est, par exemple, à la fois un hydrocarbure éthylénique, acétylénique et benzénique.



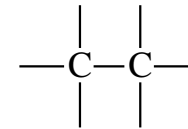
Résumé

Hydrocarbures

Série acyclique et cyclique non benzénique

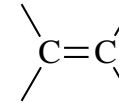
Hydrocarbures saturés

alcanes- cycloalcanes



Hydrocarbures insaturés

alcènes - cycloalcènes

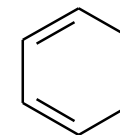


alcynes - cycloalcynes



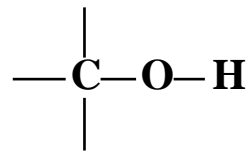
Série benzénique

arènes

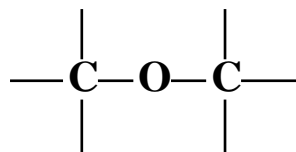


Les groupes fonctionnels : présence d'autres atomes que C et H

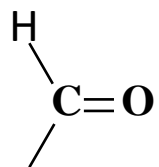
groupements fonctionnels = famille homogène = propriétés analogues



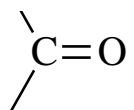
alcool exemple $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ éthanol



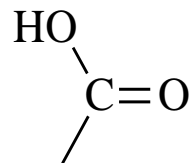
éther exemple $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ diéthyl éther



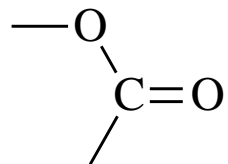
aldéhyde exemple $\text{CH}_3\text{CH}=\text{O}$ acétaldéhyde



cétone exemple $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)=\text{O}$ diméthyl cétone (acétone)

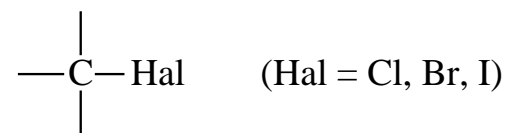


acide
carboxylique exemple CH_3COOH acide acétique (vinaigre)



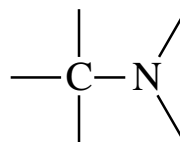
ester exemple

Dérivés halogénés

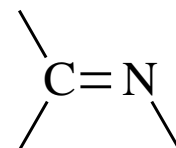


Fonctions azotées

Amine



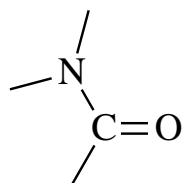
imine



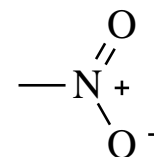
nitrile



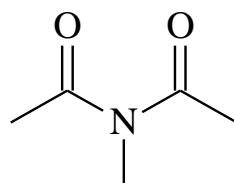
Amide



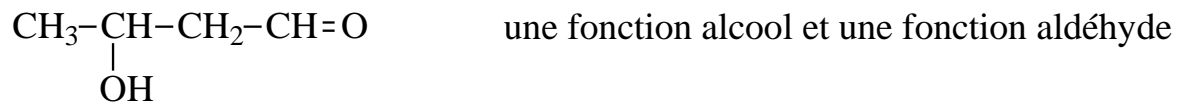
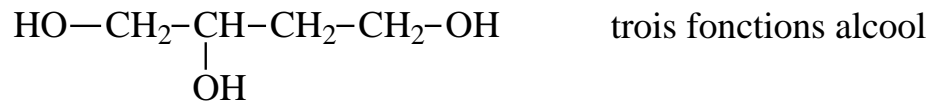
dérivés nitro



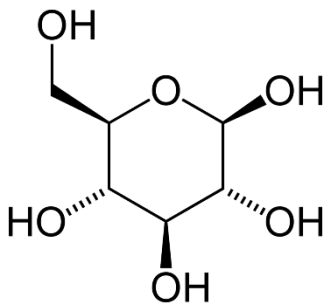
Imide



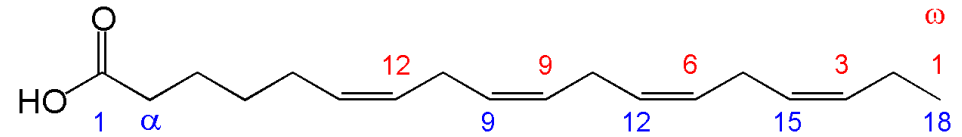
Une même chaîne carbonée est susceptible de porter plusieurs groupes fonctionnels identiques ou différents.
Il arrive que leur propriétés soient modifiées (conjugaison)



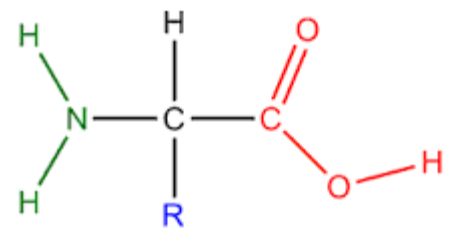
La détermination des fonctions caractéristiques des molécules peut se faire par voie chimique (lent) ou par spectroscopie (UV, IR, RMN,...) très rapide.



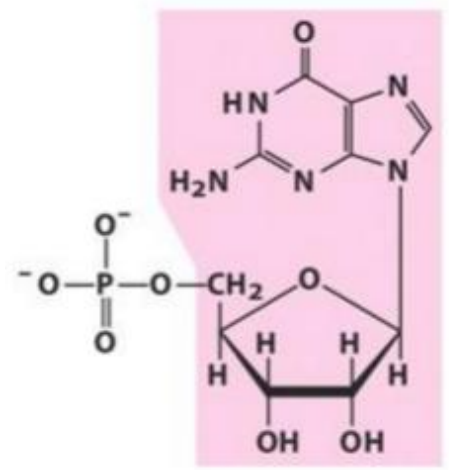
Glucose



Acide gras oméga 3

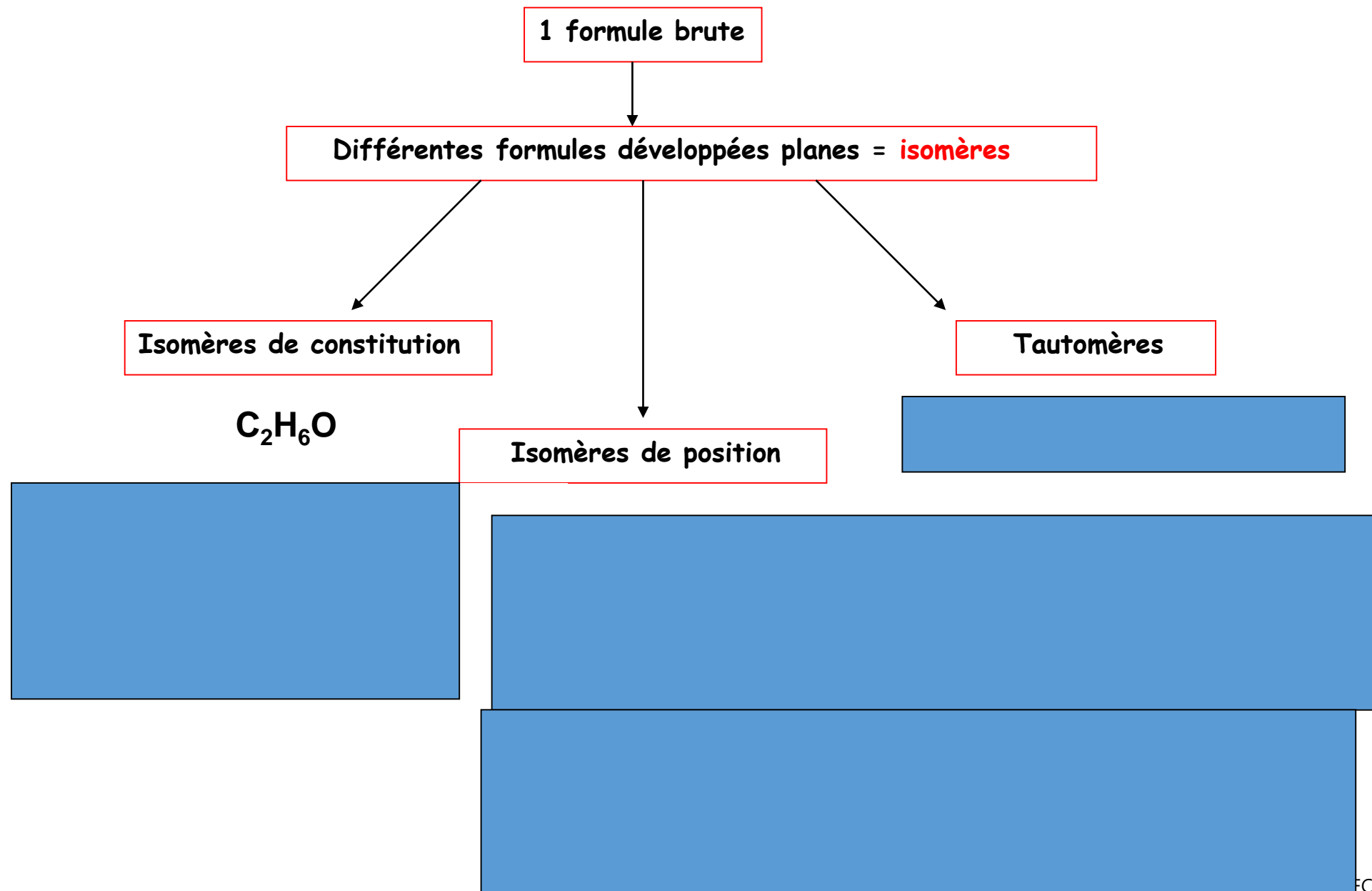


Structure de base d'un acide aminé



Acide nucléique

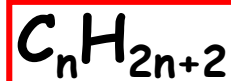
L'isomérisie plane



Chapitre 2 : nomenclature des hydrocarbures

LES ALCANES, HYDROCARBURES ACYCLIQUES

alcane = hydrocarbures (C et H) saturés (pas de liaisons multiples)
acycliques (chaînes ouvertes, linéaires ou ramifiées)
(paraffines)



la nomenclature des alcanes est prépondérante

alcane linéaire (sans ramification) :

- nom d'usage pour les 4 premiers
- **nombre de carbone suivi de la terminaison -ane.**

1. Alcanes linéaires

CH_4	Méthane	C_9H_{20}	Nonane	$\text{C}_{17}\text{H}_{36}$	Heptadécane
C_2H_6	éthane	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	Décane	$\text{C}_{18}\text{H}_{38}$	Octadécane
C_3H_8	Propane	$\text{C}_{11}\text{H}_{24}$	Undécane	$\text{C}_{19}\text{H}_{40}$	Nonadécane
C_4H_{10}	Butane	$\text{C}_{12}\text{H}_{26}$	Dodécane	$\text{C}_{20}\text{H}_{42}$	Eicosane
C_5H_{12}	Pentane	$\text{C}_{13}\text{H}_{28}$	Tridécane	$\text{C}_{30}\text{H}_{62}$	Triacontane
C_6H_{14}	Hexane	$\text{C}_{14}\text{H}_{30}$	Tétradécane	$\text{C}_{40}\text{H}_{82}$	Tétracontane
C_7H_{16}	Heptane	$\text{C}_{15}\text{H}_{32}$	Pentadécane	$\text{C}_{50}\text{H}_{102}$	Pentacontane
C_8H_{18}	octane	$\text{C}_{16}\text{H}_{34}$	hexadécane		

- très peu de réactivité chimique intrinsèque

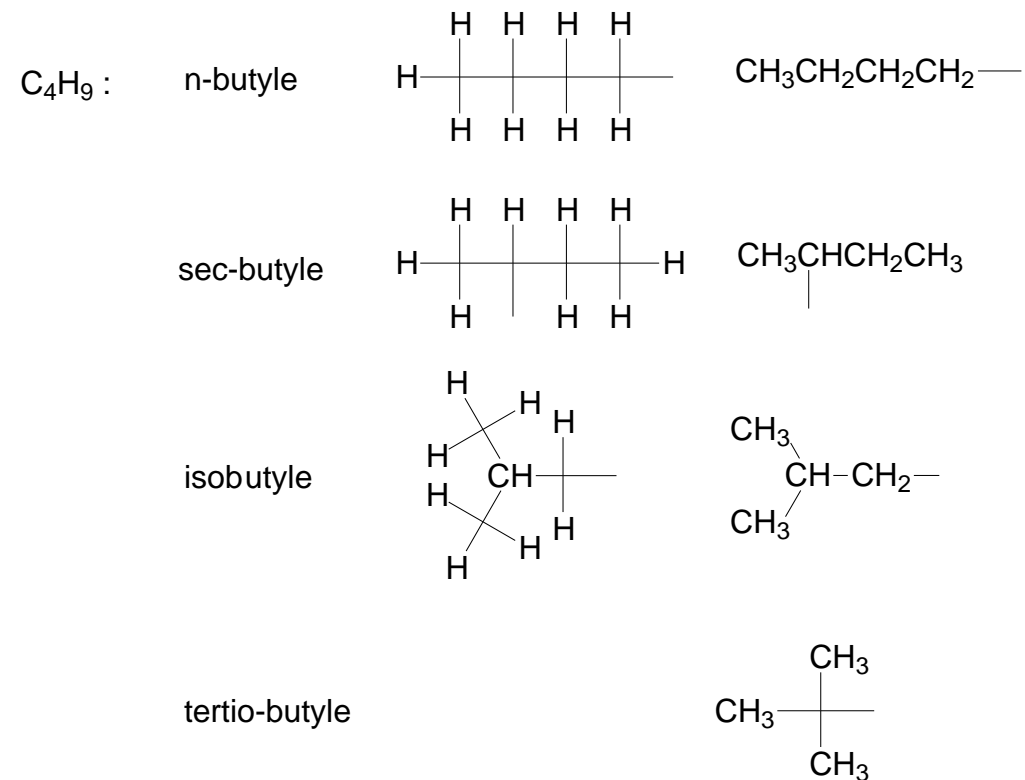
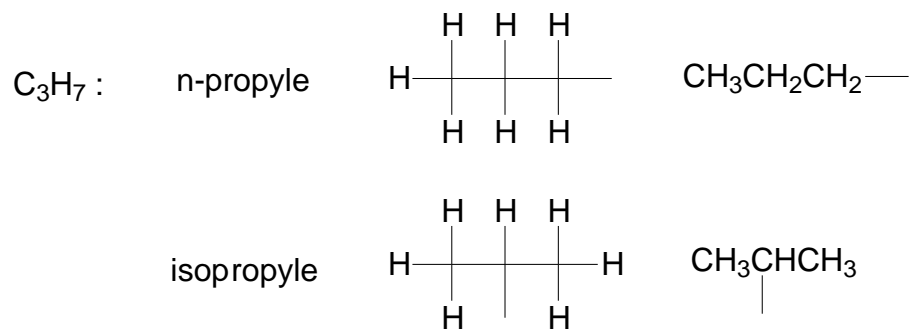
=> groupements alkyles correspondants

- terminaison -ane → la terminaison -yl(e)

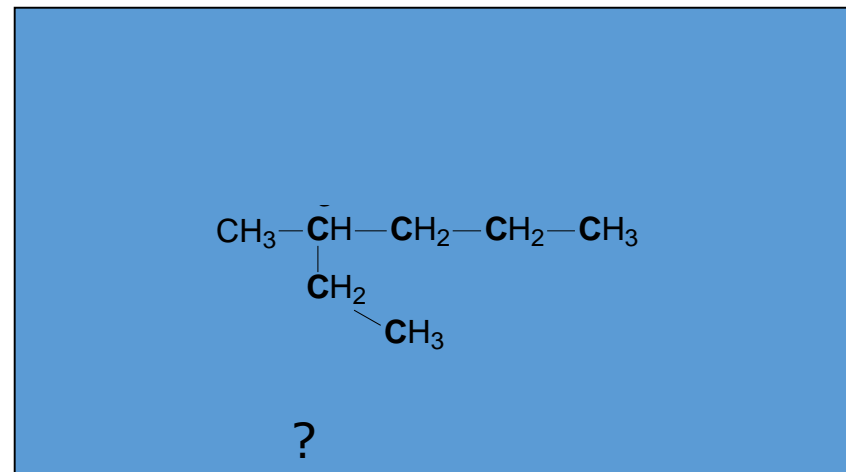
D'une manière générale on parlera par exemple du groupement méthyle mais on dira du méthylbenzène.

CH_3^-	:	méthyl(e)	C_3H_7^-	:	propyl(e)
C_2H_5^-	:	éthyl(e)	C_4H_9^-	:	butyl(e)

Isoméries :



2. alcanes ramifiés



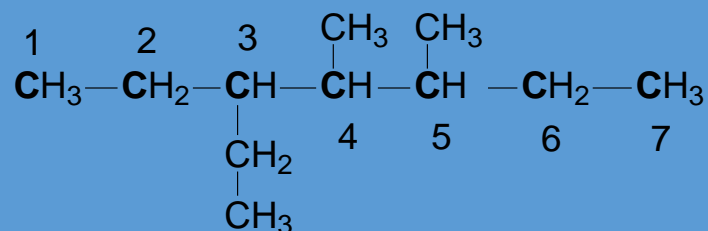
alcane est formé d'une chaîne principale linéaire (la plus longue possible) portant des radicaux alkyles

1° rechercher la plus longue chaîne carbonée possible : la nommer

2° identifier les groupements alkyles, les classer par ordre alphabétique + préfixe multiplicateur si nécessaire (di, tri, tetra...)

3° déterminer la position de chaque substituant en numérotant les atomes de carbone de la chaîne principale.

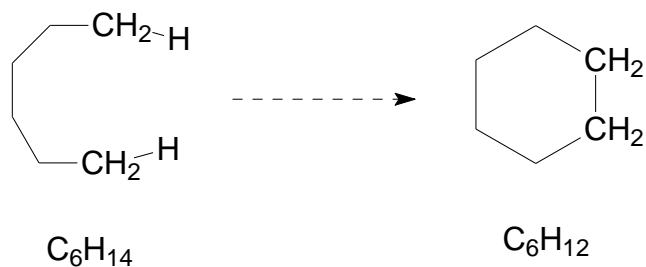
- si un substituant, plus petit indice possible
- si deux substituants, plus petit indice pour le premier substituant rencontré (ordre alphabétique)
- si trois substituants, plus petit indice au niveau de la première différence entre les deux sens de numérotage possible...



3-éthyl-4,5-diméthylheptane

3. Les cycloalcanes, les hydrocarbures saturés cycliques

cycloalcanes = hydrocarbures (C et H) saturés (pas de liaisons multiples) cycliques (chaînes fermées)

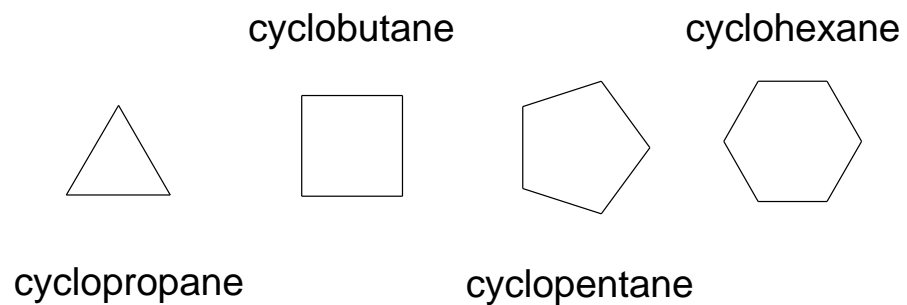


Perte d'une molécule H_2 = une **insaturation**

=> Présence d'un cycle correspond à une insaturation

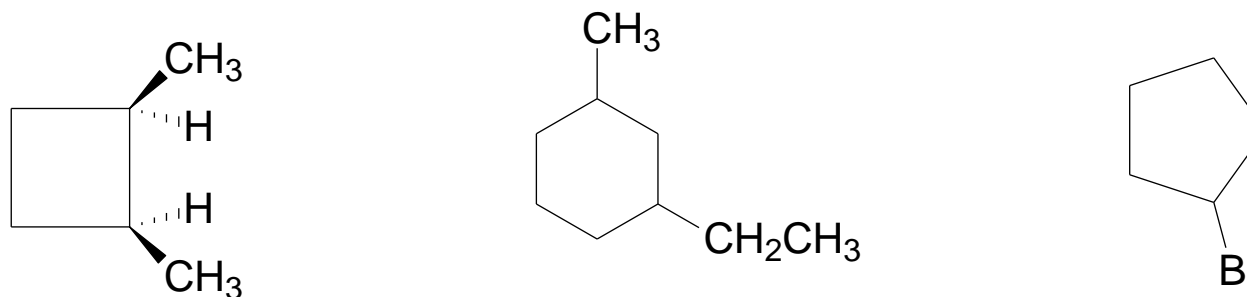
Règle de nomenclature :

Cyclo + *nom de l'hydrocarbure* + **ane**



Si présence de chaîne(s) latérale(s) :

Préfixe(s) + **cyclo** - *nom de l'hydrocarbure* - **ane**



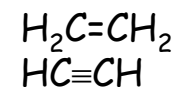
LES ALCÈNES ET ALCYNES, LES HYDROCARBURES ACYCLIQUES NON SATURÉS

alcènes : C_nH_{2n}

alcynes : C_nH_{2n-2}

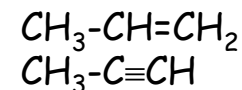
Éthane →

éthène (éthylène)
Acétylène (éthyne)

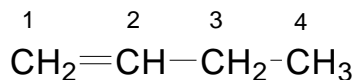


Propane →

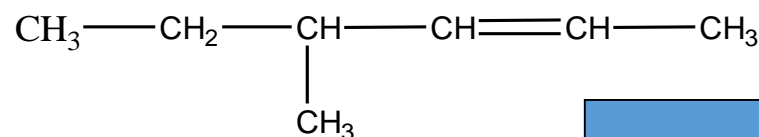
propène (propylène)
propyne



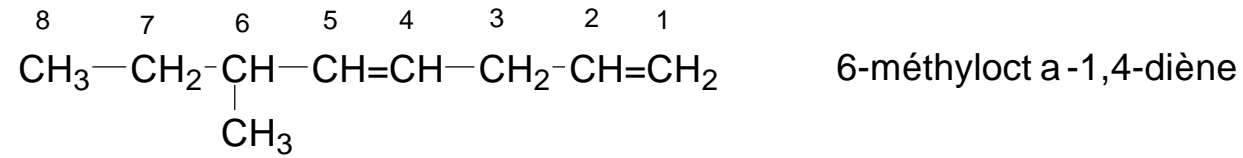
- 1) Considérer la chaîne la plus longue contenant les 2 carbones de la double (triple) liaison
- 2) Indiquer la position de la double liaison par un numéro en partant de l'extrémité la plus proche de la double liaison
- 3) Nommer l'hydrure fondamental et indiquer l'insaturation par le suffixe -ène ou -yne
- 4) Ajouter les substituants et leur position en tant que préfixes (quand l'alcène est le groupe principal caractéristique).



but-2-ène

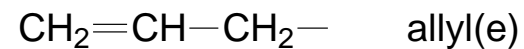
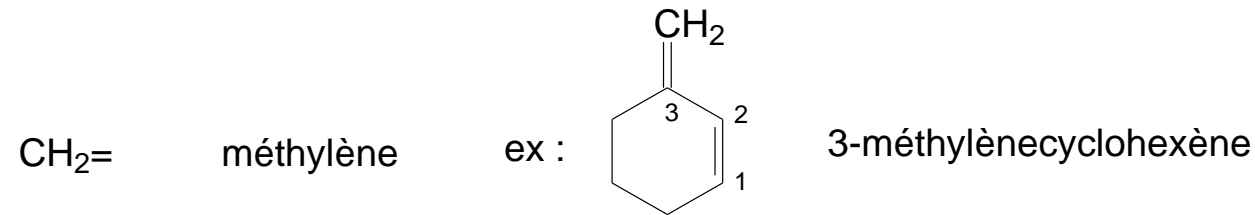


Il peut également y avoir **plusieurs doubles liaisons** sur la même chaîne et on numérotera toujours pour avoir le plus petit indice sur la première double liaison.

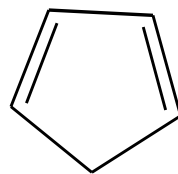


hexa-1,4-diyne

De même que les groupements de type alkyle, il existe également des substituants portant une insaturation :



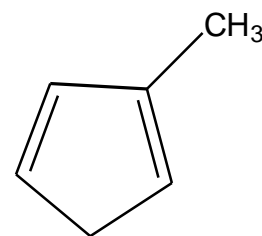
Le suffixe d'insaturation **-ène** sera toujours **prioritaire** sur le suffixe d'insaturation -yne.
Attention pour les cycles, une liaison multiple est aussi prioritaire vis-à-vis du sens de numérotage



Cyclohexène



2,3-diméthylcyclohexène



Calculs des non saturations (#NS) [insaturations - équivalents double liaison]

Soit une molécule C_nH_x

Elle doit être comparée à l'alcane linéaire possédant le même nombre d'atomes de carbone,

soit C_nH_{2n+2}

$$\#NS = [2n + 2 - x] / 2$$

Par exemple , $C_{10}H_{16}$:

$$\#NS = [2 \cdot 10 + 2 - 16] / 2 = 3$$

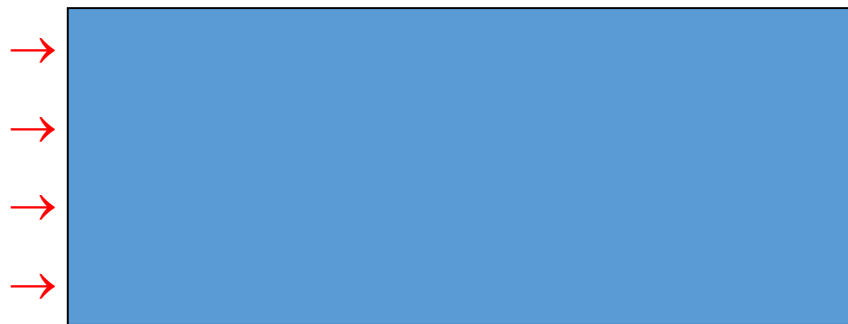
D'une manière générale, il faut prendre l'habitude de calculer le nombre de NS dès qu'on est confronté à une formule brute. Ce calcul simple fournit déjà des renseignements précieux.

Exercice:

- A une formule brute donnée peuvent généralement correspondre plusieurs formules **développées planes isomères**, parfois très nombreuses.
- C_5H_8

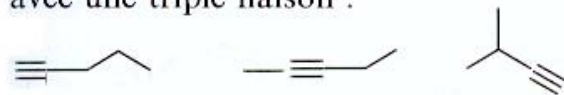
$$\#NS = (2 \cdot 5 + 2 - 8) / 2 = 2$$

déficit de 4 H donc 2 fois 2H





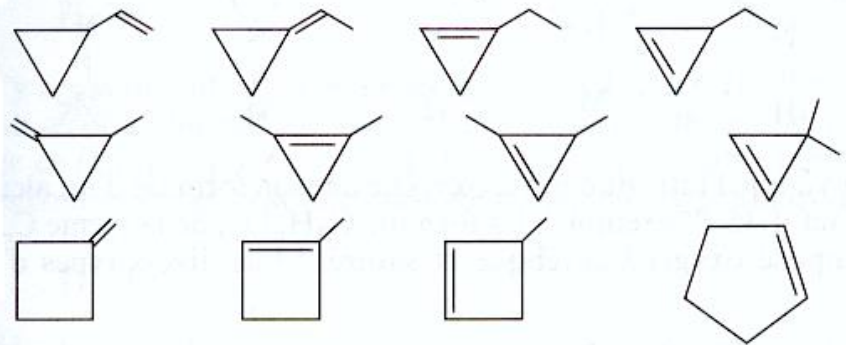
– avec une triple liaison :



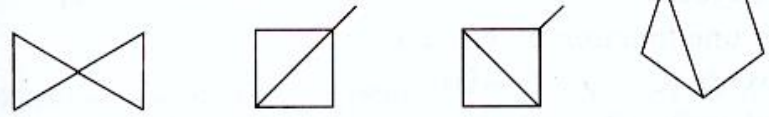
– avec deux doubles liaisons :



– avec une double liaison et un cycle :

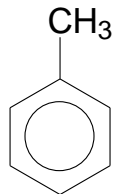


– avec deux cycles :

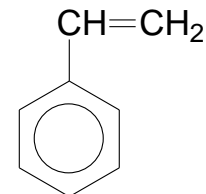


LES ARÈNES - HYDROCARBURES AROMATIQUES

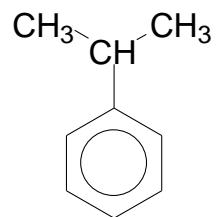
- nomenclature systématique basée sur le terme **benzène** ;
- ajouter des préfixes *plus* indices numériques pour les substituants ;



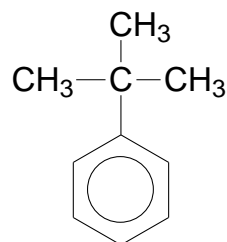
méthylbenzène ou toluène



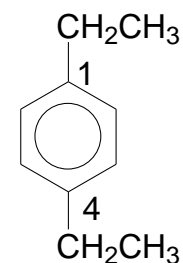
vinylbenzène ou styrène



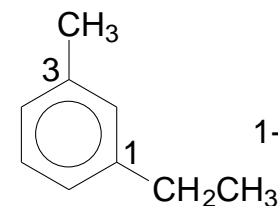
isopropylbenzène ou cumène



tertiobutylbenzène

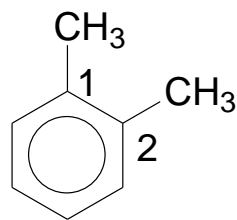


1,4-diéthylbenzène



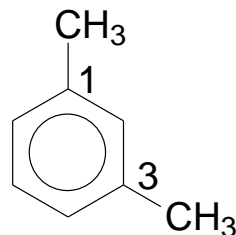
1-éthyl-3-méthylbenzène

- nomenclature particulière très utilisée qui consiste en la spécification des **positions relatives** des substituants :
 - deux substituants en **1,2** sont appelés **ortho** (en ortho)
 - deux substituants en **1,3** sont appelés **méta** (en méta)
 - deux substituants en **1,4** sont appelés **para** (en para)



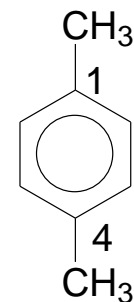
1,2-diméthylbenzène

ortho-xylène



1,3-diméthylbenzène

méta-xylène



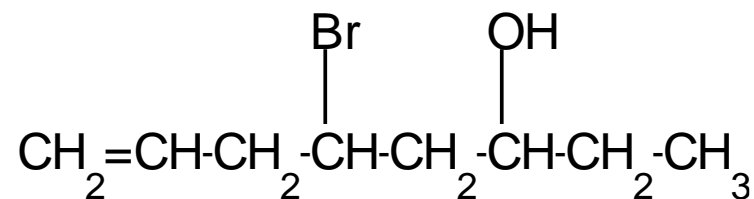
1,4-diméthylbenzène

para-xylène

-A savoir :

- le radical C_6H_5- est le **radical phényle** qui est noté par facilité dans les formules : C_6H_5- , Ph-, Ar-, φ ou ϕ ...
- le radical $C_6H_5-CH_2-$ est le **radical benzyle** (Bz)

LES COMPOSÉS POSSÉDANT DES GROUPEMENTS FONCTIONNELS.



Nom ?

Préfixe(s) + Chaîne principale + suffixe(s) d'insaturation + suffixe(s) de fonction

1° établir le nom de la chaîne carbonée (nombre d'atomes de carbone)

2° ajouter préfixes et suffixes plus indices numériques suivant des règles bien définies :

suffixes de fonction (terminaisons) > suffixes d'insaturation > préfixes

Priorité décroissante

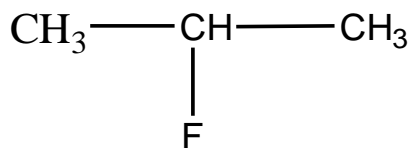
=

Indices de position décroissants

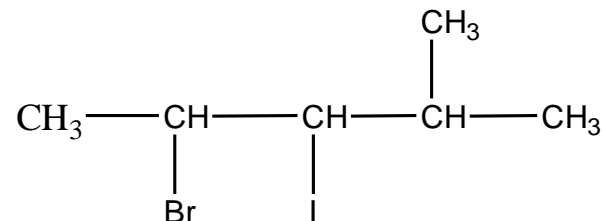
1. des dérivés halogénés

se base sur l'utilisation des **préfixes** fluoro, chloro, bromo et iodo.

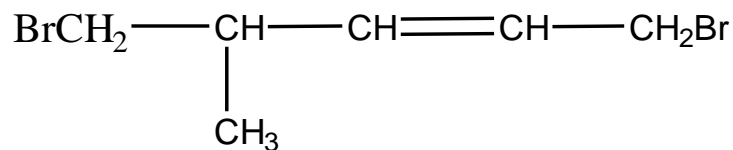
Il faudra évidemment préciser la position de l'halogène le long du squelette carboné par des **indices numériques**.



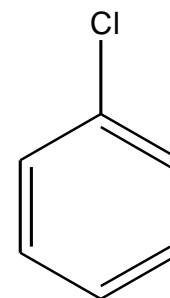
2- fluoropropane



2-bromo-3-iodo-4-méthylpentane



1,5-dibromo-4-méthylpent-2-ène



Chlorobenzène

-Nomenclature empirique

Halogénure de....

CH_3Cl chlorure de méthyle

CHCl_3 chloroforme

CH_2Cl_2 chlorure de méthylène

CCl_4 tétrachlorure de carbone

 Br bromure d'isopropyle

Calcul des non saturations (NS) ou insaturations ou équivalents de NS

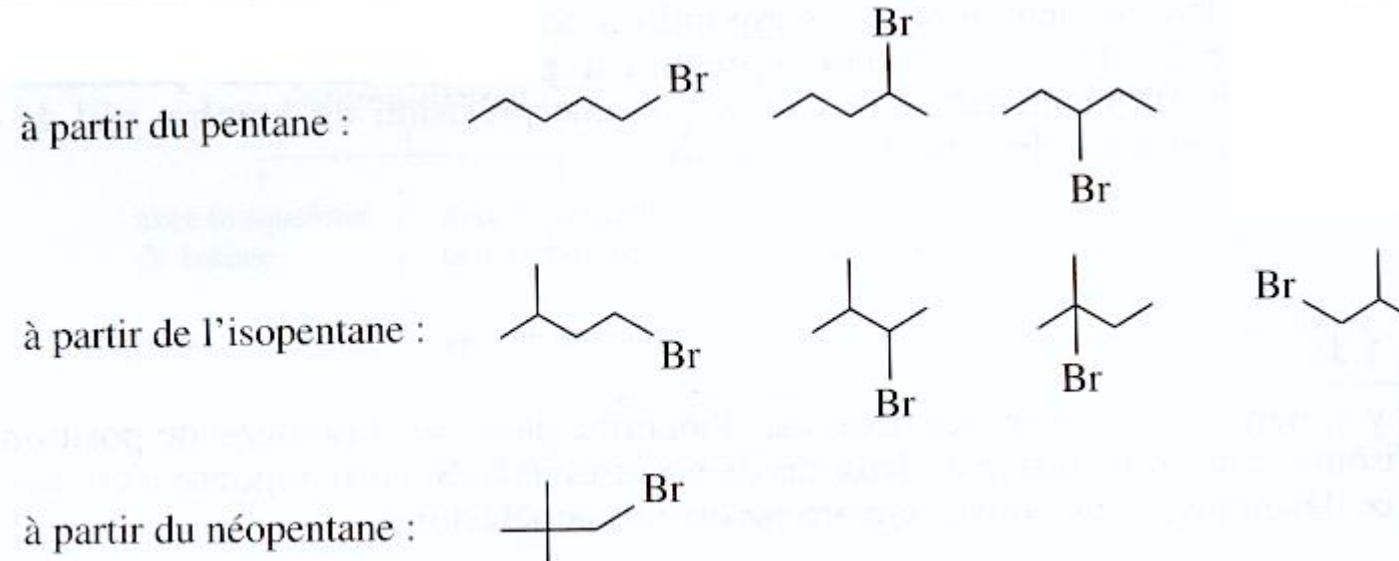
Pour le calcul des non saturations, on remplace simplement dans la formule brute chaque halogène par un hydrogène car la présence d'un atome d'halogène n'induit pas de NS.

Exemple : $\text{C}_5\text{H}_7\text{Br} \rightarrow \text{C}_5\text{H}_8$ vs C_5H_{12}

$$\#NS = [12 - 8] / 2 = 2$$

Exercice:

- A une formule brute donnée peuvent généralement correspondre plusieurs formules **développées planes isomères**, parfois très nombreuses.
- $C_5H_{11}Br \rightarrow C_5H_{12}$



Chapitre 3 : la géométrie des molécules

LES SUCRES (OSES ET DIHOLOSIDES)

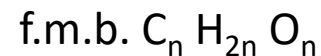
- classe de molécules extrêmement variées
- précurseurs de presque toutes les autres biomolécules du monde vivant
- Le catabolisme des glucides fournit l'énergie qui permet la vie animale

Nomenclature :

- les OSES ou MONOsaccharides= monomères de base (non hydrolysables) (glucose)
- OLIGOSIDE ou OLIGOsaccharides = polymères constitués de 2 à 10 monomères (saccharose, lactose)
- POLYOSIDES ou POLYsaccharides = polymères branchés ou linéaires, 100-1000er monomères (amidon, cellulose)

Constitution chimique générale et nomenclature biochimique des OSEs

polyhydroxyaldéhydes ou des polyhydroxycétones

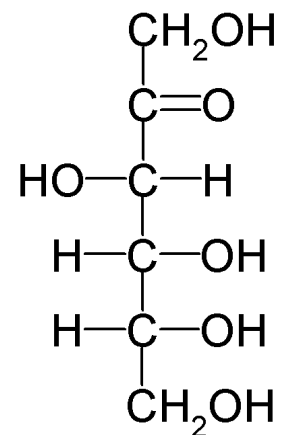
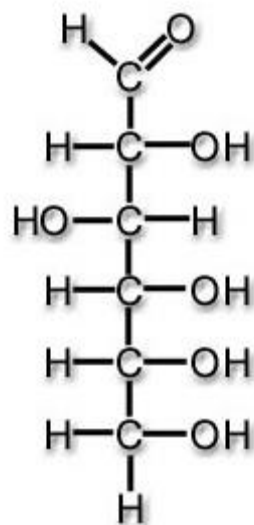


- Le nombre de carbones n varie de 3 à 7
- Les termes C_5 et C_6 sont les plus importants

Exemples de monosaccharides, monomères des polysaccharides

Hydroxyaldéhydes

Hydroxycétones

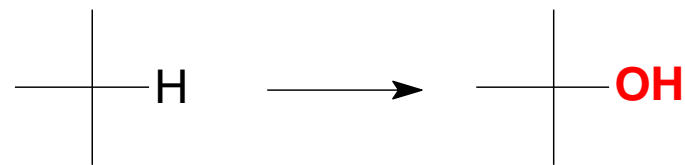


Nomenclature empirique : Glucose

Fructose

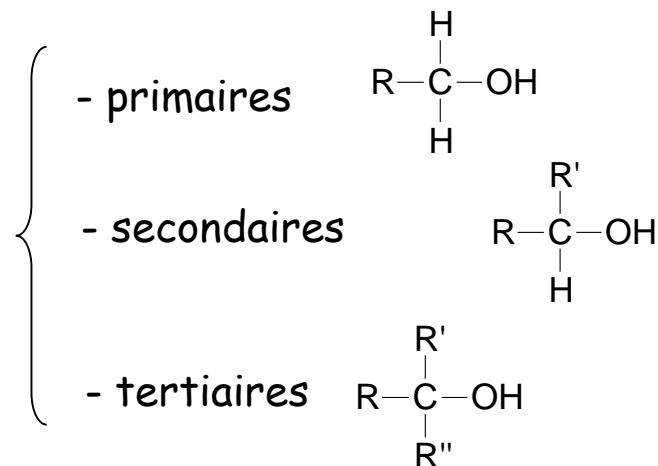
Nomenclature IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) ???

Les alcools



groupement **hydroxyle**

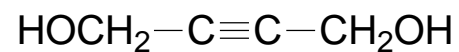
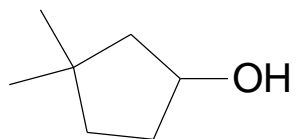
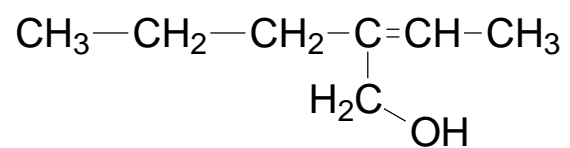
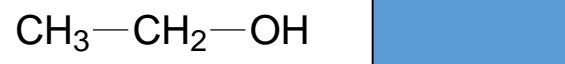
- carbone sp^3 : les alcools (saturés)



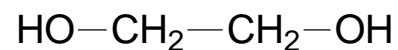
Préfixe(s) + Chaîne principale + suffixe(s) d'insaturation + suffixe(s) de fonction

- **alcools saturés** sont nommés en utilisant le **suffixe de fonction (terminaison) -ol** avec élimination du e muet de l'alcane correspondant.

- **terminaison** est immédiatement précédée de l'**indice de position**. S'il existe plusieurs fonctions alcool (diol, triol...), la terminaison -ol est précédée de l'indice multiplicateur, lui-même précédé de tous les indices de position. Dans ce cas, le nom de l'hydrocarbure conserve le e muet.

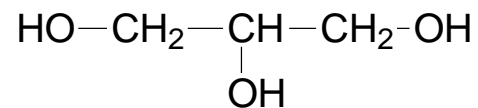


Finalement, quelques noms usuels doivent être connus :



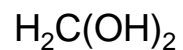
éthane-1,2-diol = éthylèneglycol

Antigel et dégivrant
point de fusion -13°C



propane-1,2,3-triol = glycérol

voir lipides



formol

On peut également nommer les alcools simples (monoalcools) de la forme ROH en faisant précéder du mot alcool le nom du groupe R, complété de la terminaison *-ique* :

(méthanol ou alcool méthylique)

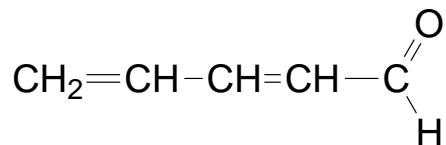
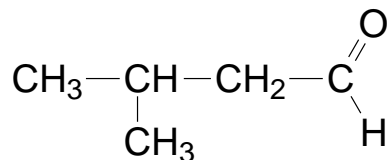
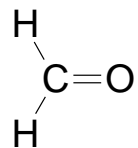


Les aldéhydes

formule générale : $R-CH=O$

a) **aldéhyde acyclique** : - ajouter la **terminaison ou le suffixe de fonction -al ou -dial** pour un dialdéhyde, au nom de l'hydrocarbure correspondant. Le carbone du carbonyle porte toujours le numéro 1. **La chaîne principale doit contenir le groupement fonctionnel.**

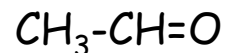
Quelques exemples :



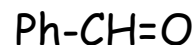
Finalement, quelques noms usuels doivent être connus :



formaldéhyde ou aldéhyde formique



acétaldéhyde ou aldéhyde acétique

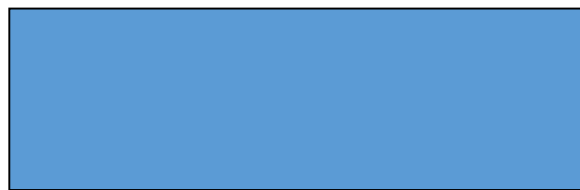
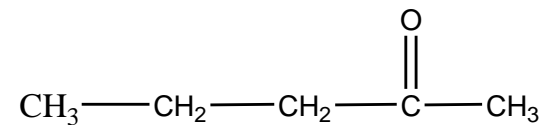


benzaldéhyde ou aldéhyde benzoïque

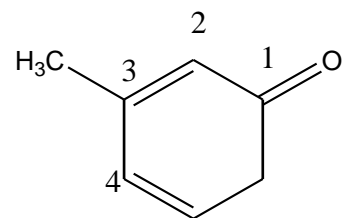
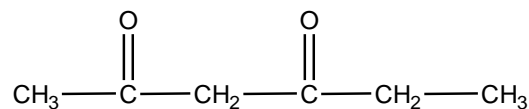
Les cétones

Formule générale : $R-CO-R$

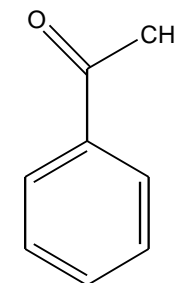
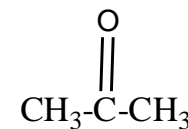
cétone se forme en ajoutant la **terminaison one**, précédée d'un **indice de position** au nom de l'hydrocarbure correspondant. **La chaîne principale doit contenir le groupement fonctionnel**. Il est important ici de spécifier la position du carbonyle puisque par définition il n'est plus terminal. **La terminaison doit posséder le plus petit indice possible.**



pentan-3-one

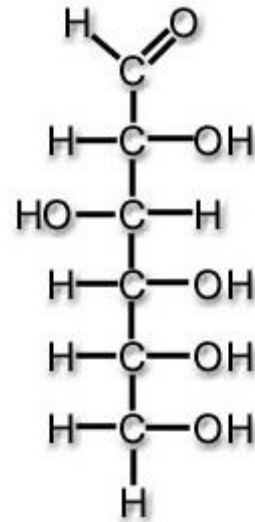


b) **certaines cétones sont nommées par des noms d'usage** : acétone, acétophénone.



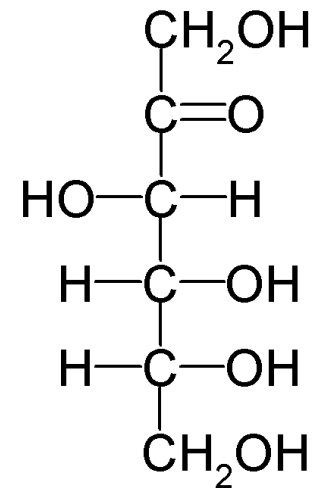
Exemples de monosaccharides

Hydroxyaldéhydes



Nomenclature empirique : Glucose

Hydroxycétones



Fructose

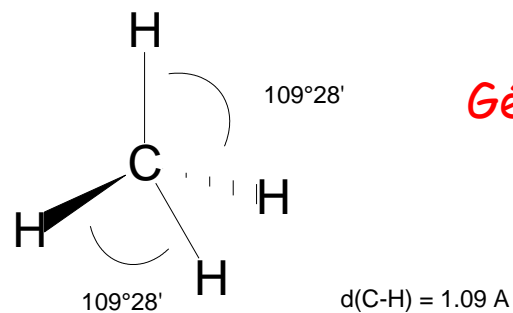
La position des
groupements a-t-elle de
l'importance ?

Nomenclature IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) ???

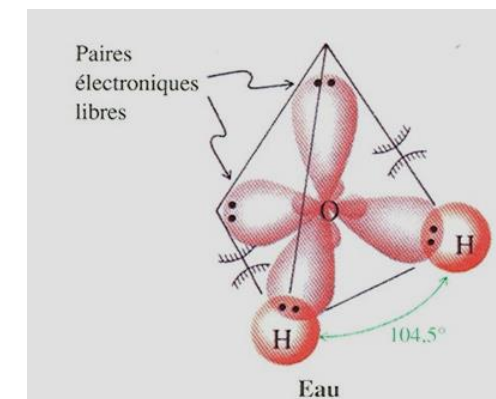
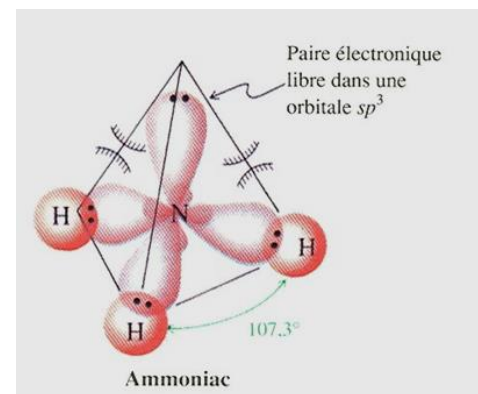


Rappels : théorie de l'hybridation et LCAO

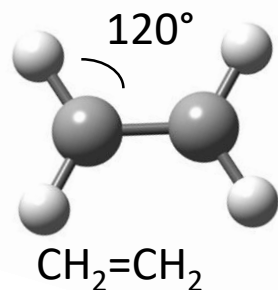
La liaison simple



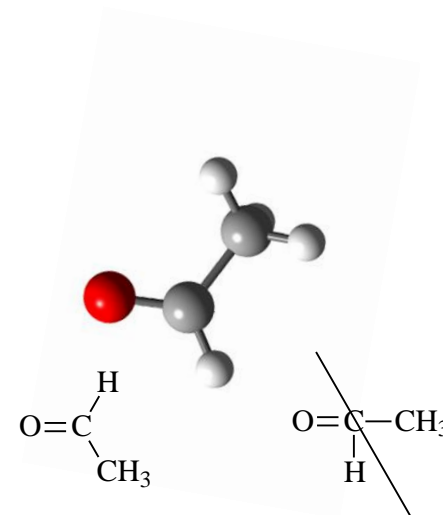
Géométrie tétraédrique



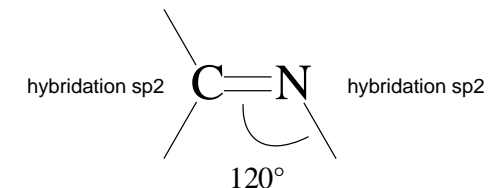
La liaison double



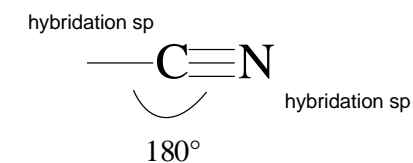
Géométrie plane



imine



nitrile



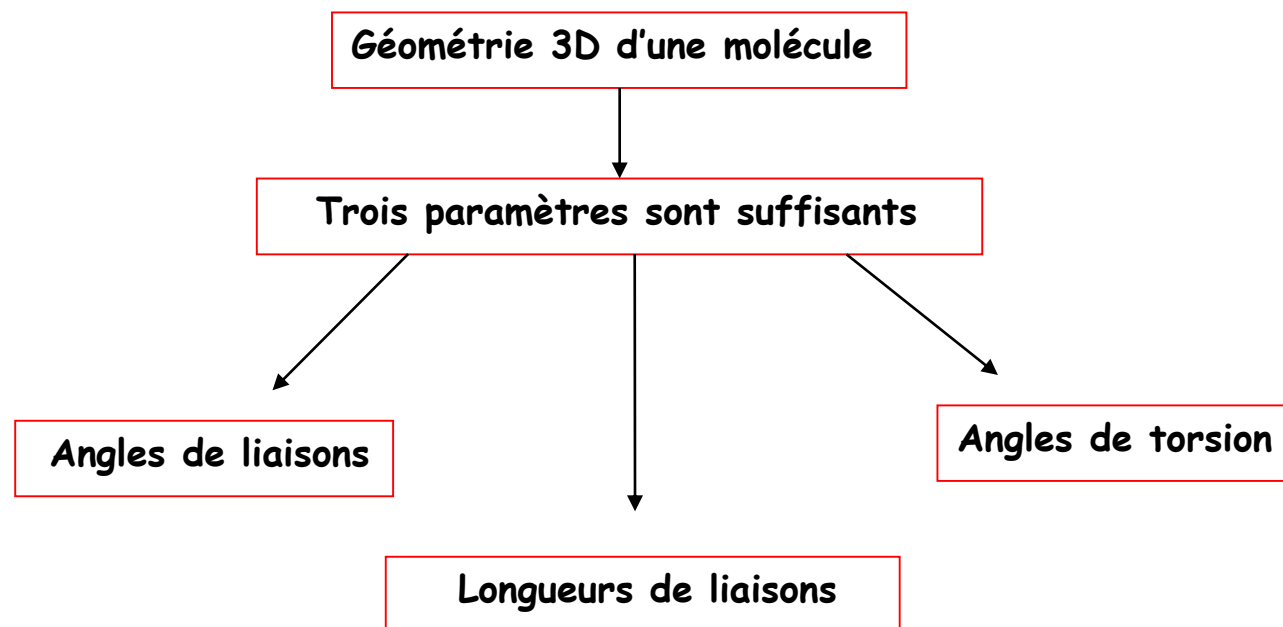
La liaison triple

Géométrie linéaire



La stéréochimie

- les molécules organiques ne sont pas planes
- La **stéréochimie** permet une description de la position relative des atomes dans l'espace.
- deux molécules qui ne diffèrent (tout le reste semblable) que par la position relative des atomes en leur sein sont des **stéréoisomères**



1. Les différents modes de représentation plane de l'architecture en 3D.

- Représentation de Cram
- Représentation de Newman
- Représentation de Fisher

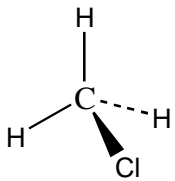
a) Représentation de Cram (coin volant)

Le carbone tétraédrique est représenté explicitement :

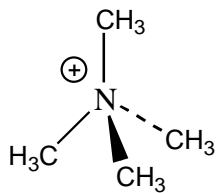
— : le trait continu représente une liaison dans le plan du papier ;

- - - : le trait discontinu représente une liaison orientée vers l'arrière du plan ;

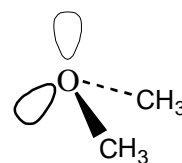
▴ : le triangle gras représente une liaison orientée vers le devant du plan.



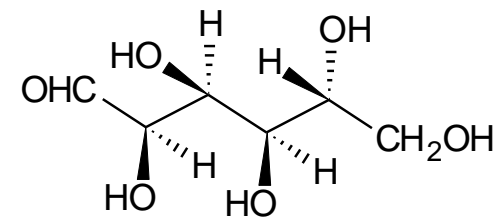
Chlorométhane



l'ion tétraméthylammonium



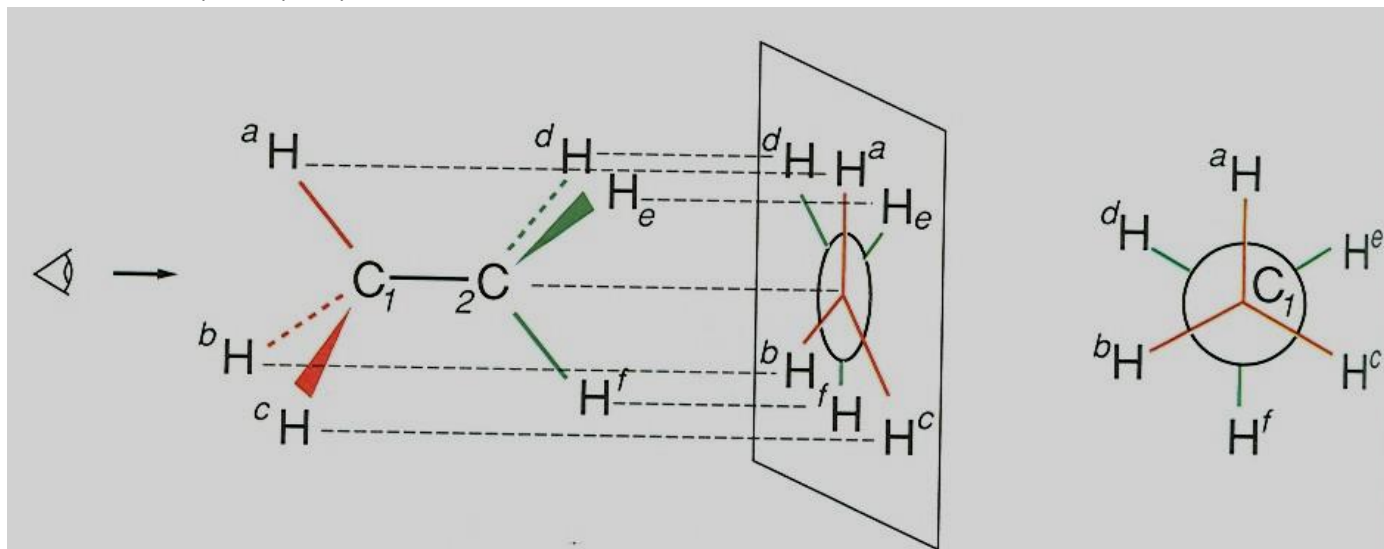
Oxyde de diméthyle



Forme ouverte du glucose

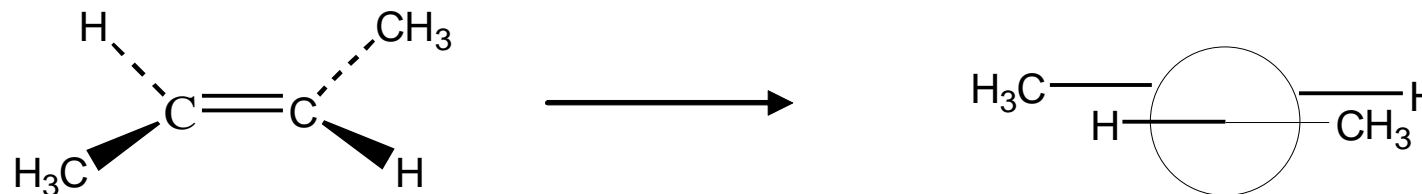
b) Représentation de Newman

- disposition relative de liaisons formées par deux atomes adjacents
- représentation suivant l'axe de la liaison concernée
- projection de la molécule sur le plan perpendiculaire à la liaison



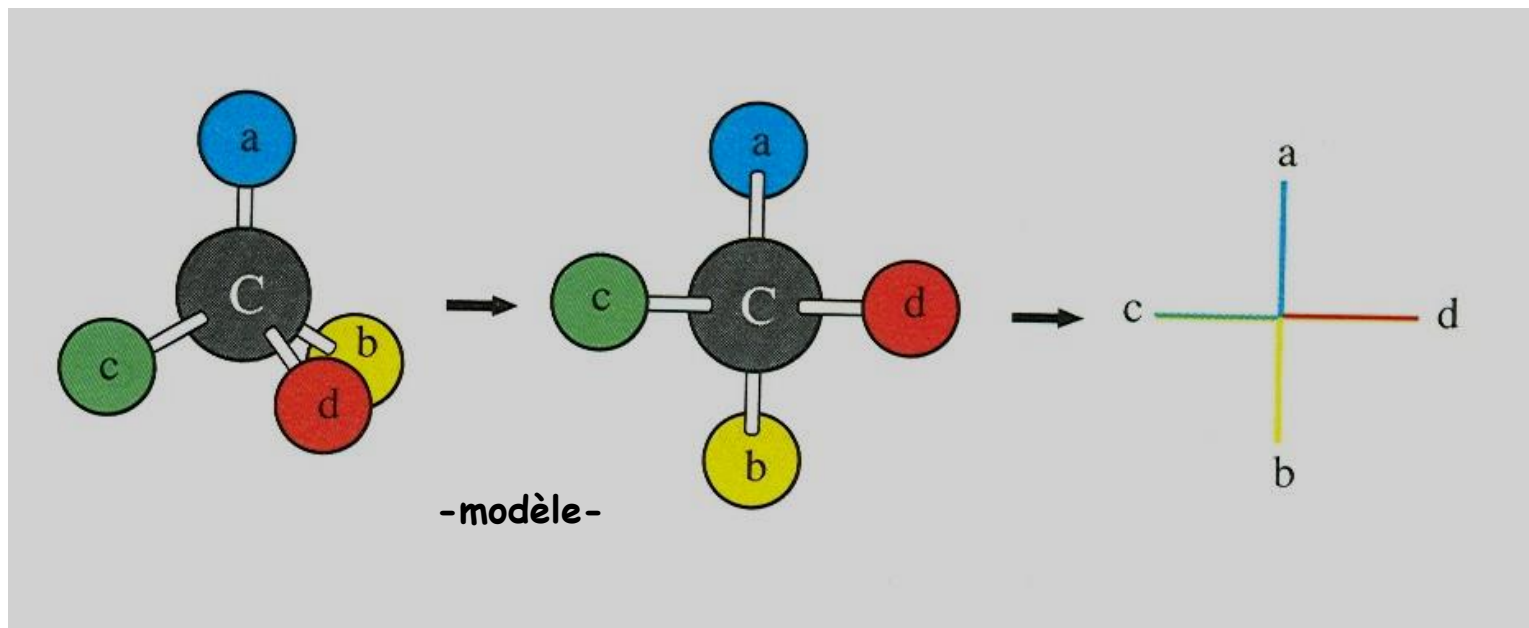
- Carbone C1 est le carbone frontal
- Carbone C2 est le carbone arrière

Pour une double liaison :



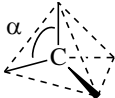
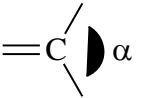
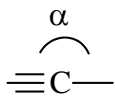

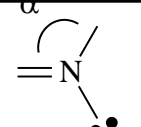
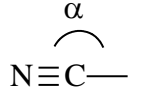
C) Représentation de Fisher

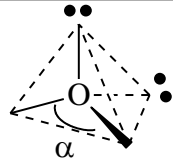

- surtout pour discuter les problèmes de configuration et de chiralité
- les quatre liaisons du carbone tétraédrique sont dessinées perpendiculairement.
- **les liaisons verticales sont situées en arrière du plan et les horizontales en avant du plan**



2. Orientation des liaisons autour de l'atome - angles de liaison

- l'orientation spatiale des liaisons que forme un atome avec ses plus proches voisins constitue sa **configuration**.
- l'angle de liaison est l'angle formé par trois atomes adjacents
- on a vu que ces angles pouvaient être prévus sur base de la théorie de l'hybridation

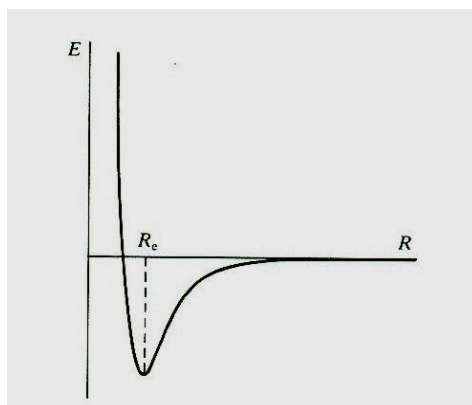
Carbone		
carbone saturé (4 liaisons simples) ex : CH_4	géométrie tétraédrique $\alpha = 109^\circ 28'$	
carbone éthylénique (1 liaison double et 2 liaisons simples) ex : $\text{CH}_2=\text{CH}_2$	géométrie trigonale $\alpha = 120^\circ$	
carbone acétylénique (1 liaison triple et une liaison simple) ex : $\text{HC}\equiv\text{CH}$	géométrie colinéaire $\alpha = 180^\circ$	
Azote		
azote saturé (3 liaisons simples) ex : NH_3	géométrie pyramidale (tétraèdre dont la quatrième direction est la paire libre) $\alpha = +/- 107^\circ 30'$	
azote insaturé (1 liaison double et 1 liaison simple) ex : $\text{CH}_2=\text{NH}$	géométrie en V $\alpha = +/- 120^\circ$	
azote 2X insaturé (1 liaison triple) ex : $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{N}$	géométrie colinéaire $\alpha = 180^\circ$	

Oxygène		
oxygène saturé (2 liaisons simples) ex : OH_2	géométrie en V (tétraèdre dont deux directions sont les paires libres) $\alpha = 104^\circ 30'$	
oxygène insaturé (1 liaison double) ex : $\text{CH}_2=\text{O}$	géométrie trigonale $\alpha = 120^\circ$	

Les valeurs des angles de liaison varient en fait d'une molécule à l'autre en fonction des substituants.

4. Les distances interatomiques et les longueurs de liaison

- la longueur de liaison est la distance entre les deux noyaux des deux atomes constituant la liaison = distance interatomique
- cette distance correspond à une distance d'équilibre pour laquelle l'énergie du système est minimale :



Si $R = \infty$ et $R \downarrow$: formation de l'OM liante et stabilisation de l'énergie potentielle du système $\rightarrow R = R_e$

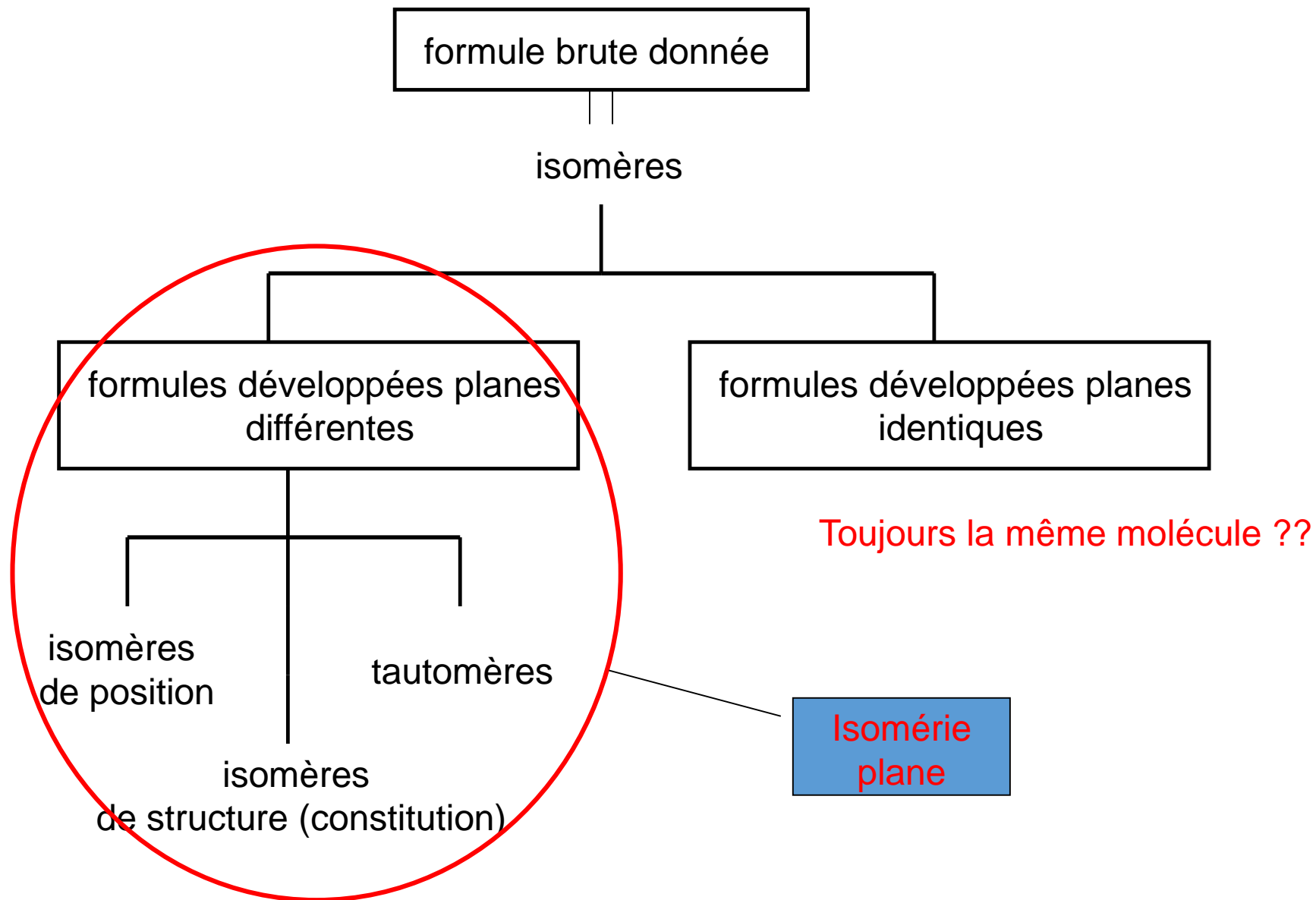
Si $R = R_e$ et $R \downarrow$: répulsion entre les deux noyaux et augmentation rapide de l'énergie potentielle du système

$\rightarrow R = R_e$ = distance d'équilibre = longueur de liaison

Le tableau suivant donne les longueurs des liaisons les plus usuelles en chimie organique (nm) :

C-H	0.107 nm	N-H	0.101	C=C	0.135
C-C	0.154	C-F	0.135	C≡C	0.120
C-O	0.143	C-Cl	0.177	C=O	0.122
C-N	0.147	C-Br	0.194	C=N	0.130
O-H	0.096	C-I	0.214	C≡N	0.116

Chapitre 4 : la stéréoisomérie

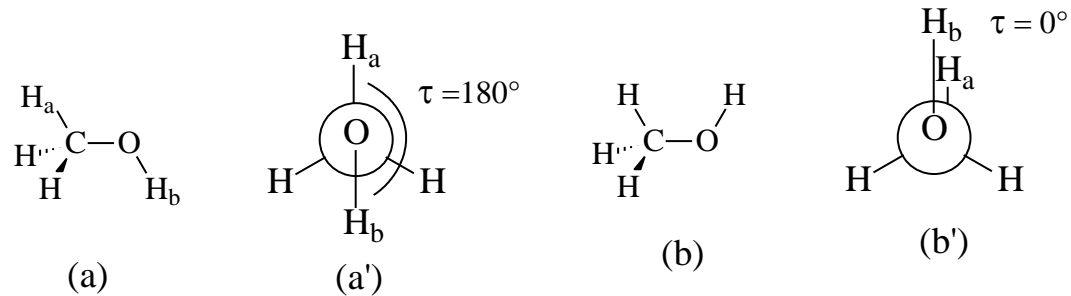


1. Les isomères de conformation et les angles de torsion

- la longueur de liaison et l'angle de liaison sont deux paramètres qui permettent de connaître la géométrie de toute molécule formée d'un atome central auquel sont liés tous les autres

CHCl_3 , $\text{O}=\text{CH}_2$, $\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$, ... où C est l'atome central

- pour des molécules plus complexes, chaque atome formant plus d'une liaison devra être successivement considéré comme un atome central.



- τ = angle dièdre ou angle de torsion = angle entre les deux plans $\text{H}_a-\text{C}-\text{O}$ et $\text{H}_b-\text{O}-\text{C}$

-Donc les deux représentations a et b diffèrent par la position relative des hydrogènes H_a et H_b

- ce sont deux **conformations différentes** car on passe de l'une à l'autre par une rotation simple autour d'une liaison simple

Conformères = isomères de conformation = rotamères

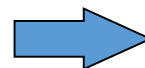
-Géométrie complète d'une molécule : **angles de liaisons + longueurs de liaisons + angles dièdres**

- 1^{er} cas :

angles de liaisons identiques + longueurs de liaisons identiques

MAIS

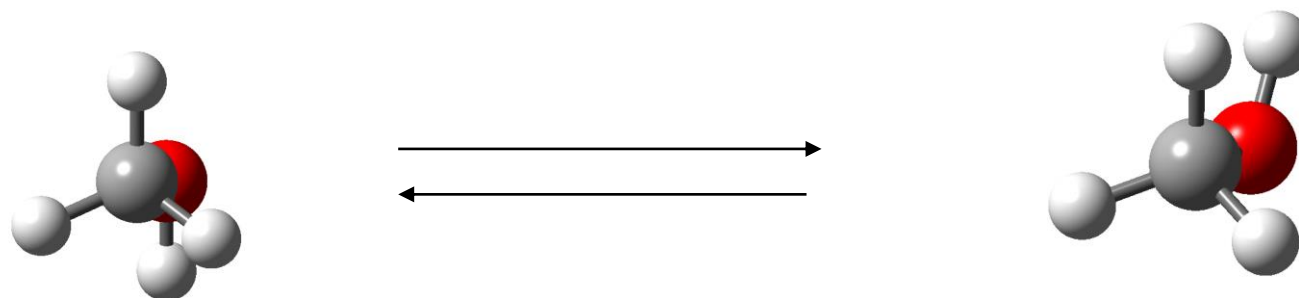
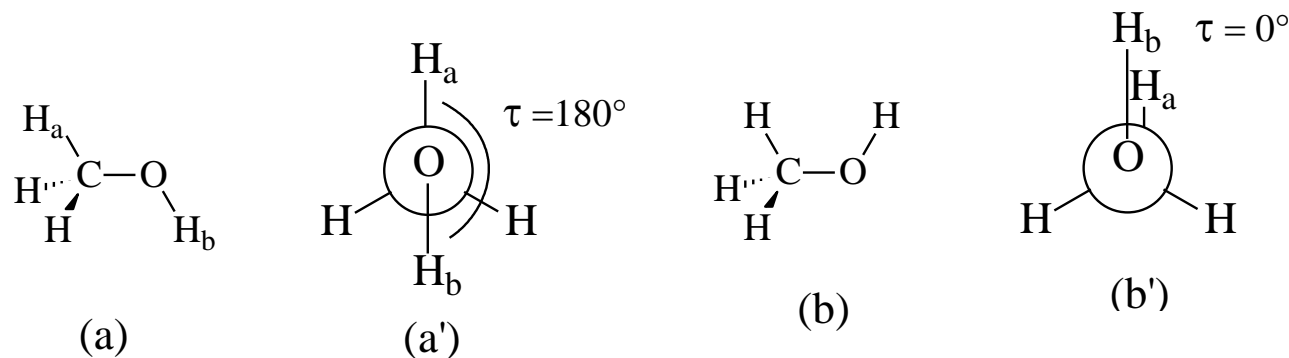
angle(s) dièdre(s) différent(s)



Conformations différentes

On parle d'**isomères de conformation** : géométries spatiales différentes

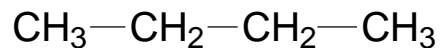
conformères (rotamères) ∈ stéréoisomères



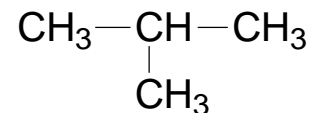
Interconversion rapide par rotation libre
Pas de séparation possible à T ambiante

ANALYSE DE La STEREOISOMÉRIE DES HYDROCARBURES SATURÉS ACYCLIQUES ET CYCLIQUES

Isomérisie plane = isomères de ~~constitution~~ - isomères de position



n-butane



2-méthylpropane

Stéréoisomérisie : isomères de **conformation**

Quels sont les paramètres impliquant qu'une structure est plus **stable** qu'une autre ???

Critère énergétique : un isomère sera plus stable qu'un autre si son **énergie interne** est plus faible

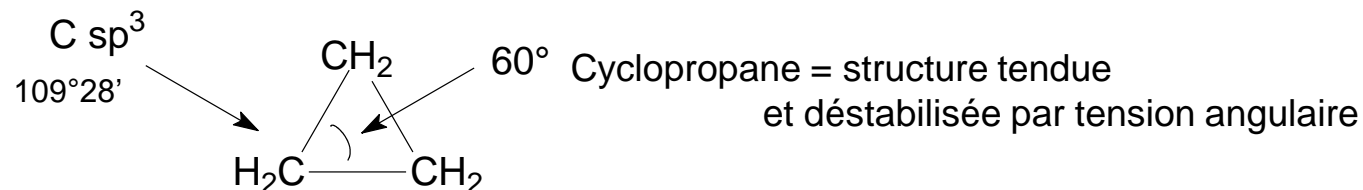
$$E_{\text{int}} = E_L + E_\theta + E_\tau + E_{\text{VDW}} + E_H + E_{\text{résonance}} + \dots$$

E_l = somme des énergies de liaison : terme de base constant quelle que soit la structure 3D.

E_θ = énergie de tension angulaire

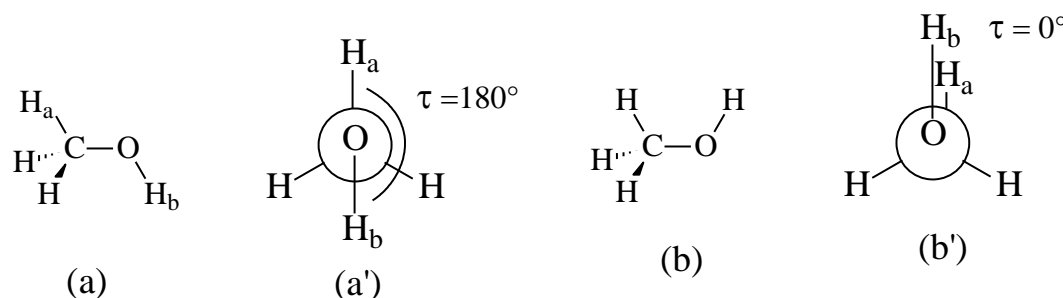
- déstabilisation
- angles de liaisons sont différents des angles définis par l'hybridation de l'atome

Par exemple,



E_τ = énergie de torsion

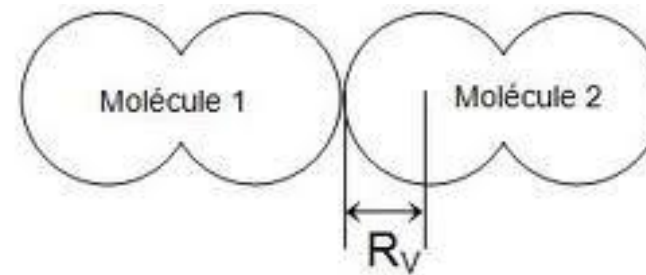
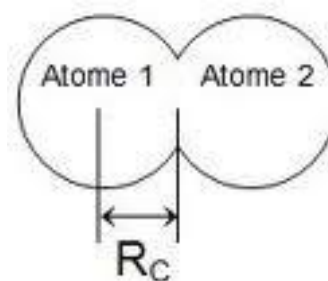
- molécule de méthanol : au moins deux conformations : angles de torsion différents



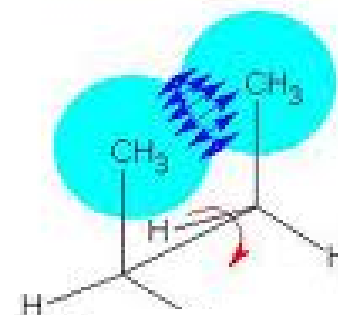
- liaisons sont des doublets électroniques : forces de répulsion : maximiser la distance entre les diverses liaisons

conformation a(a') plus stable que la conformation b(b').

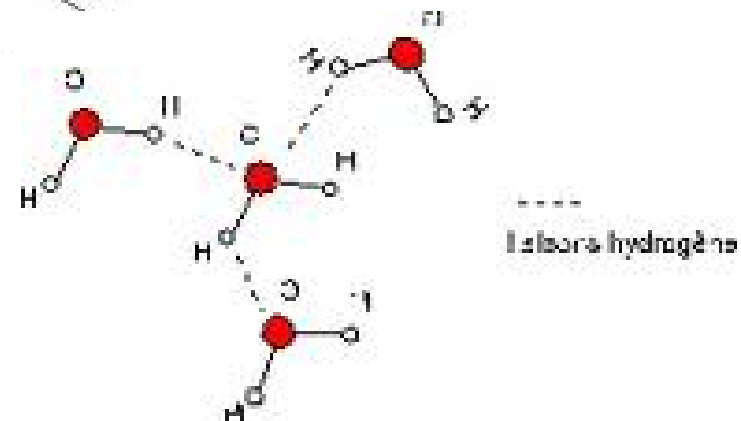
E_{VDW} = énergie de Van Der Waals



Interaction de Van der Waals



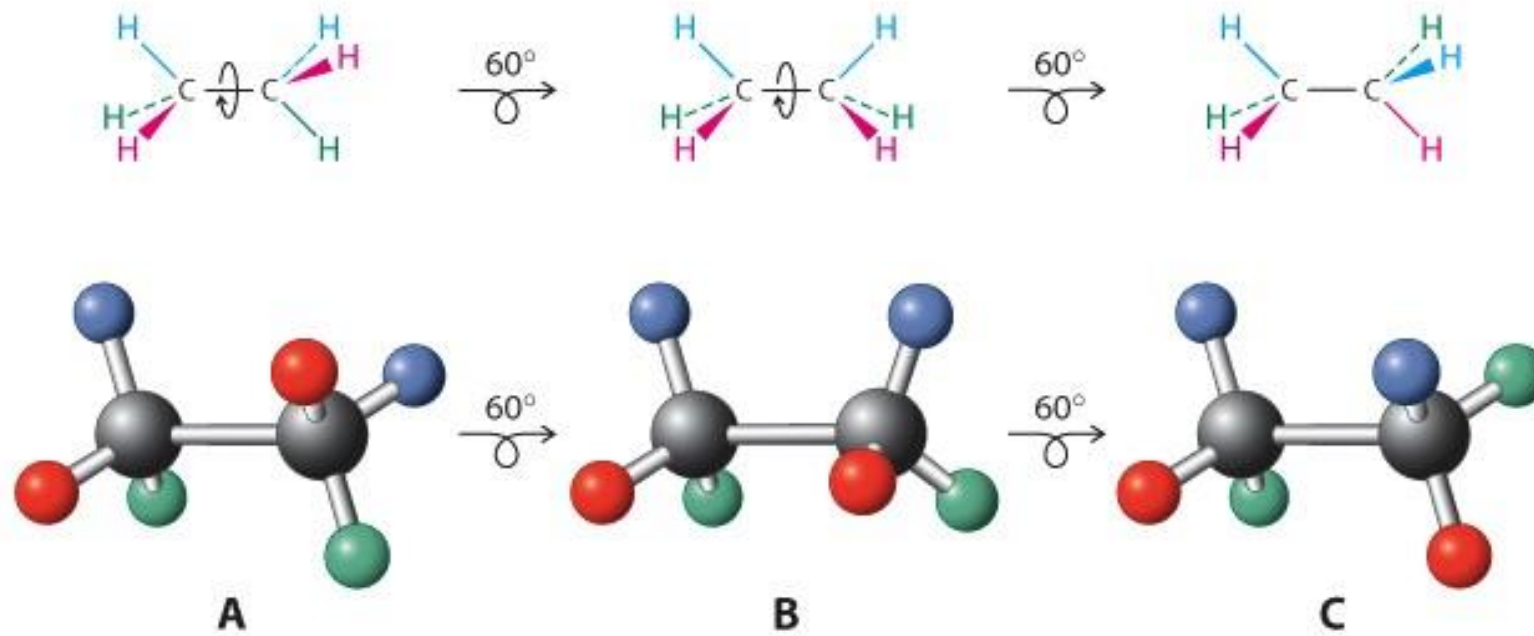
E_H = liaisons hydrogène intramoléculaires

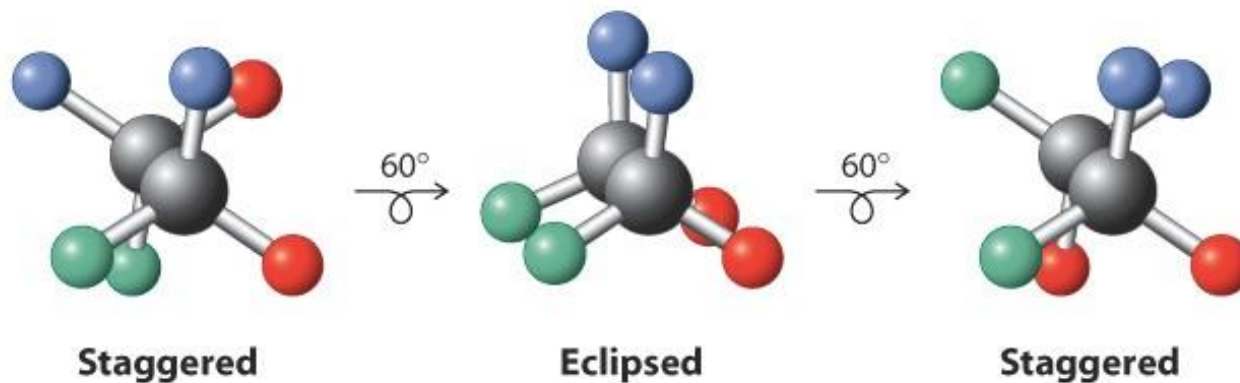
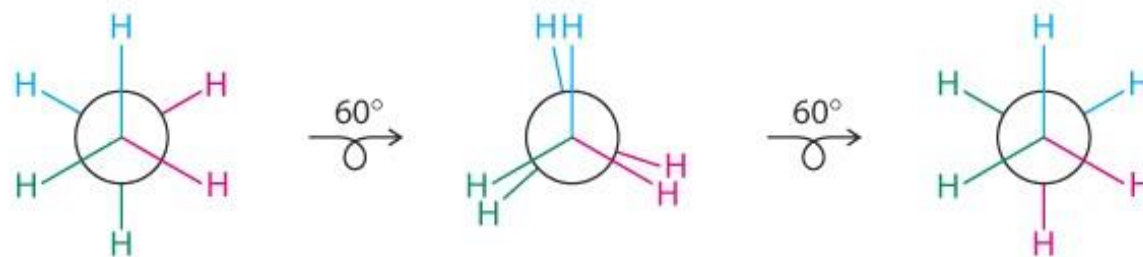
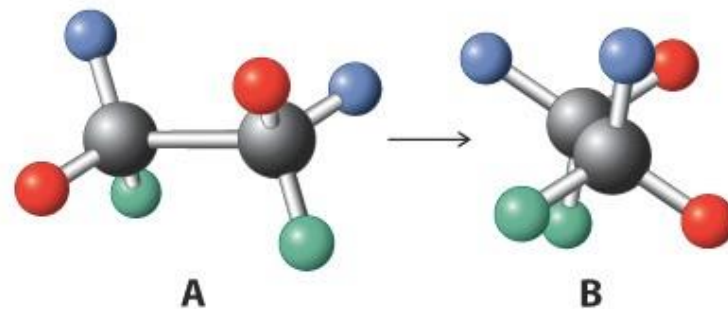
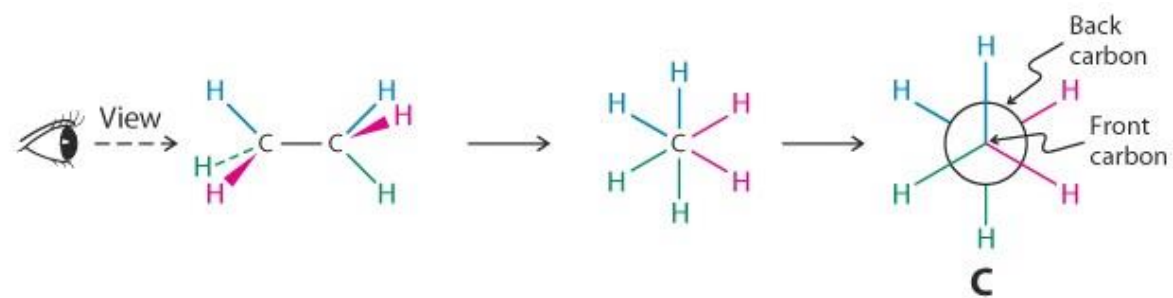


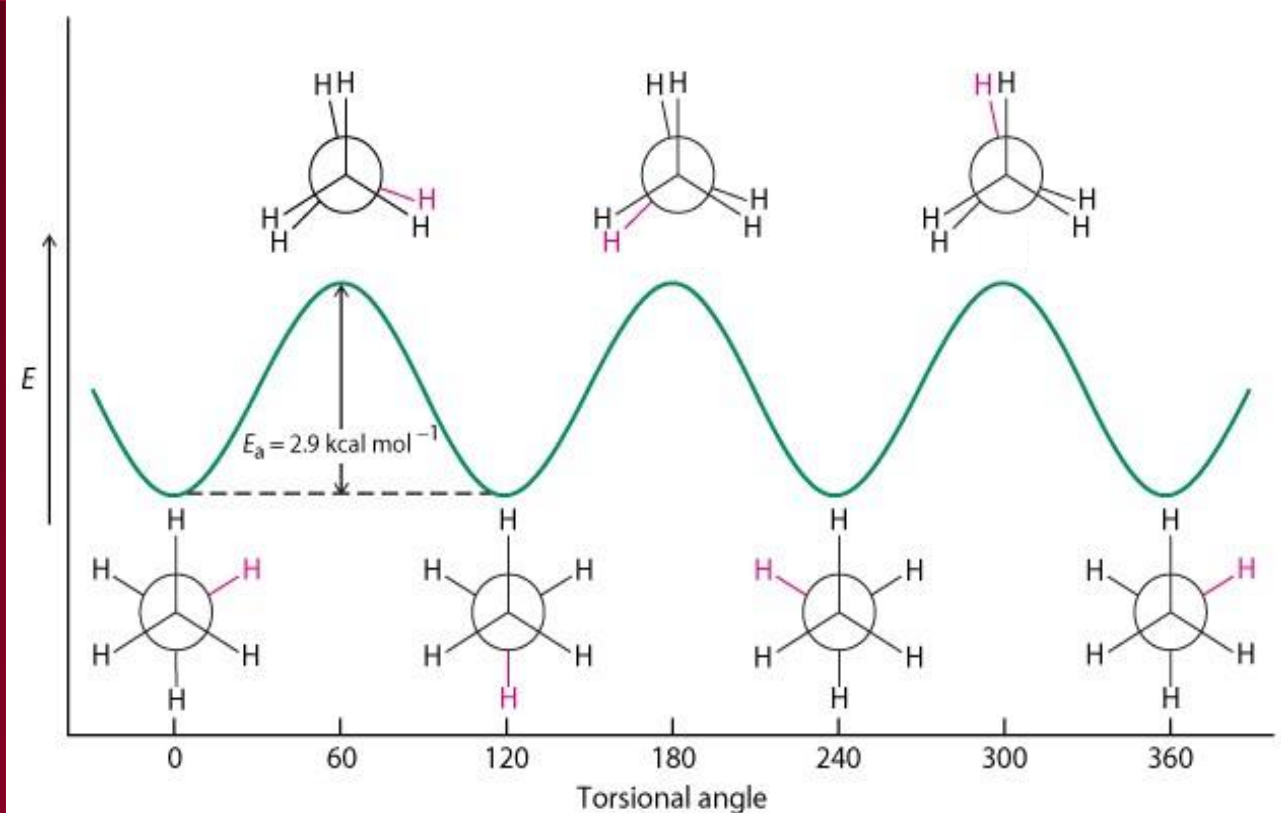
$E_{\text{résonance}}$ = énergie de résonance



⇒ cas de l'éthane







Notion de rotation libre :

Éthane : - liaison carbone-carbone simple →

- E_a pour la rotation = 12.5 kJ/mol

T = 300K : $50 \cdot 10^9$ rotations/sec

T = 100K : $500 \cdot 10^3$ rotation/sec

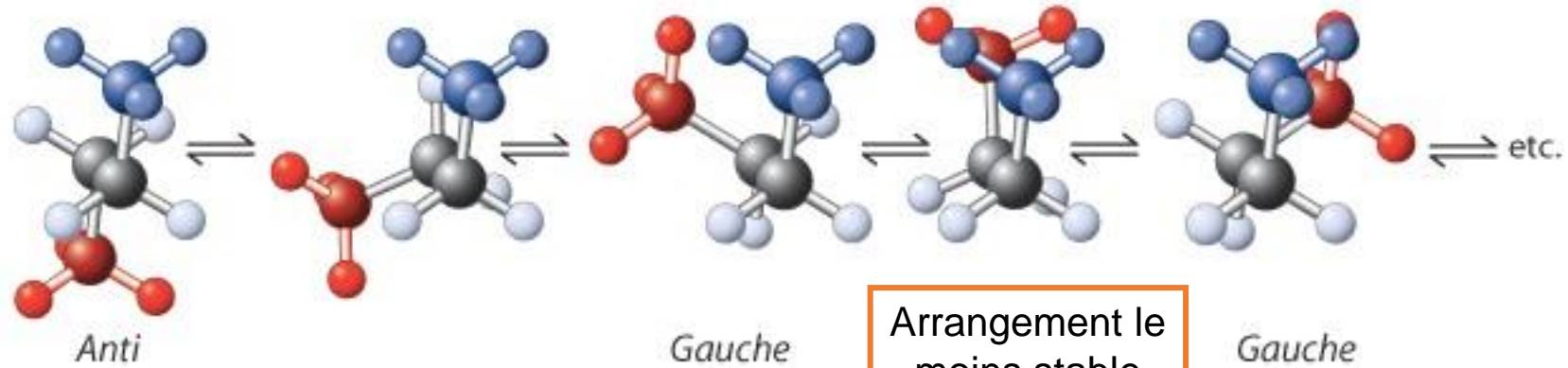
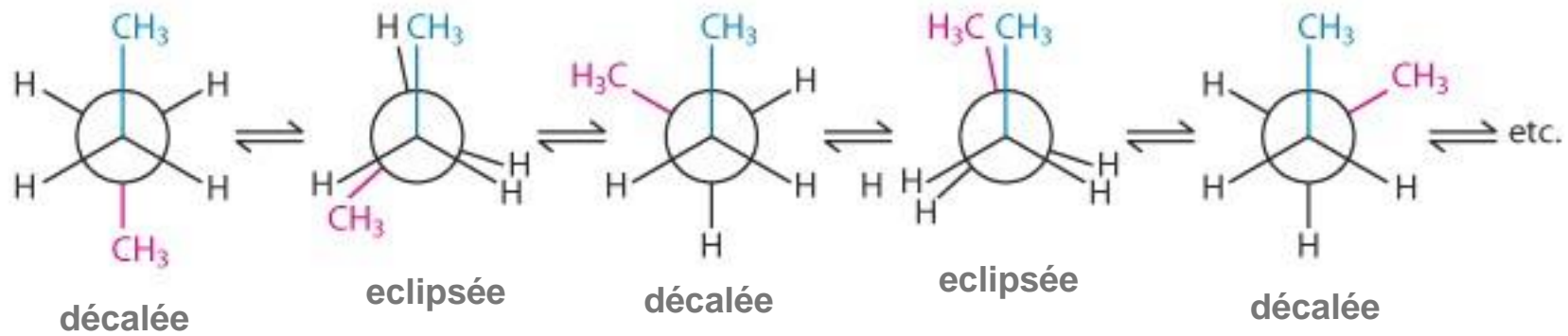
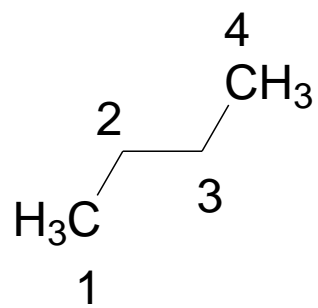
Ethène - liaison carbone-carbone double →

- E_a pour la rotation = 250 kJ/mol

T = 300K : $5 \cdot 10^{-36}$ rotations/sec

$T_{0.5} = 4 \cdot 10^{27}$ années
ECAM 2018

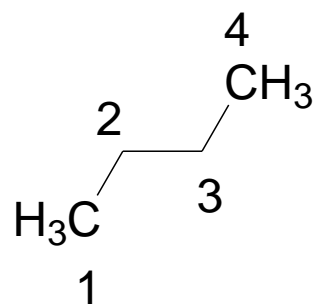
⇒ cas du butane



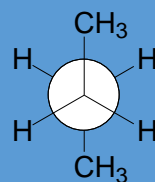
Arrangement le plus stable

Arrangement le moins stable

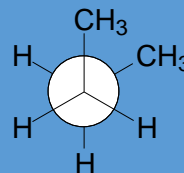
⇒ cas du butane



deux conformations décalées différentes :

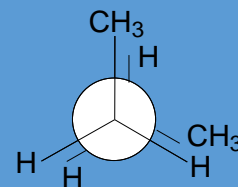
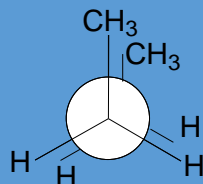


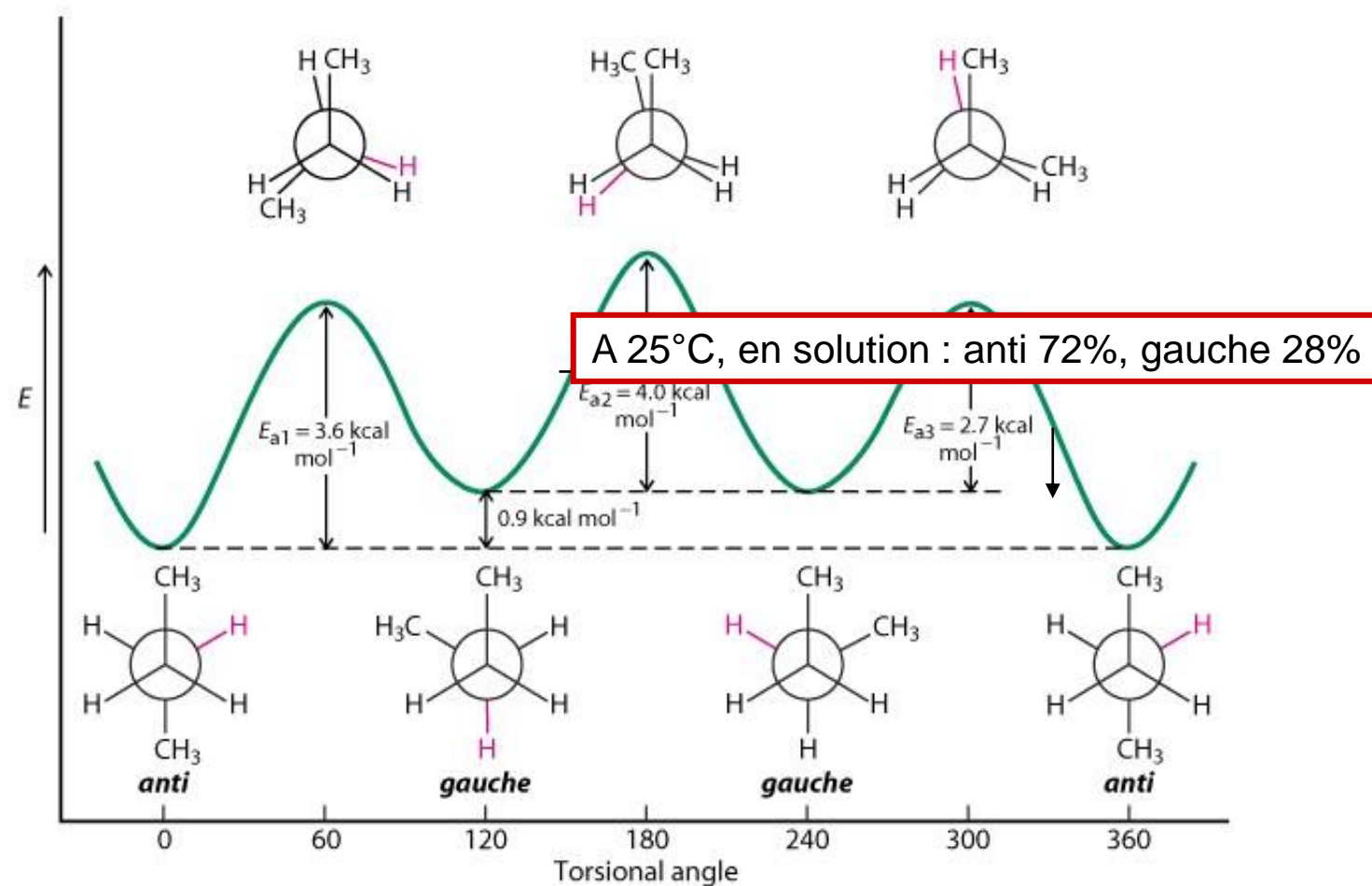
conformation anti



conformation gauche

deux conformations éclipsées différentes :





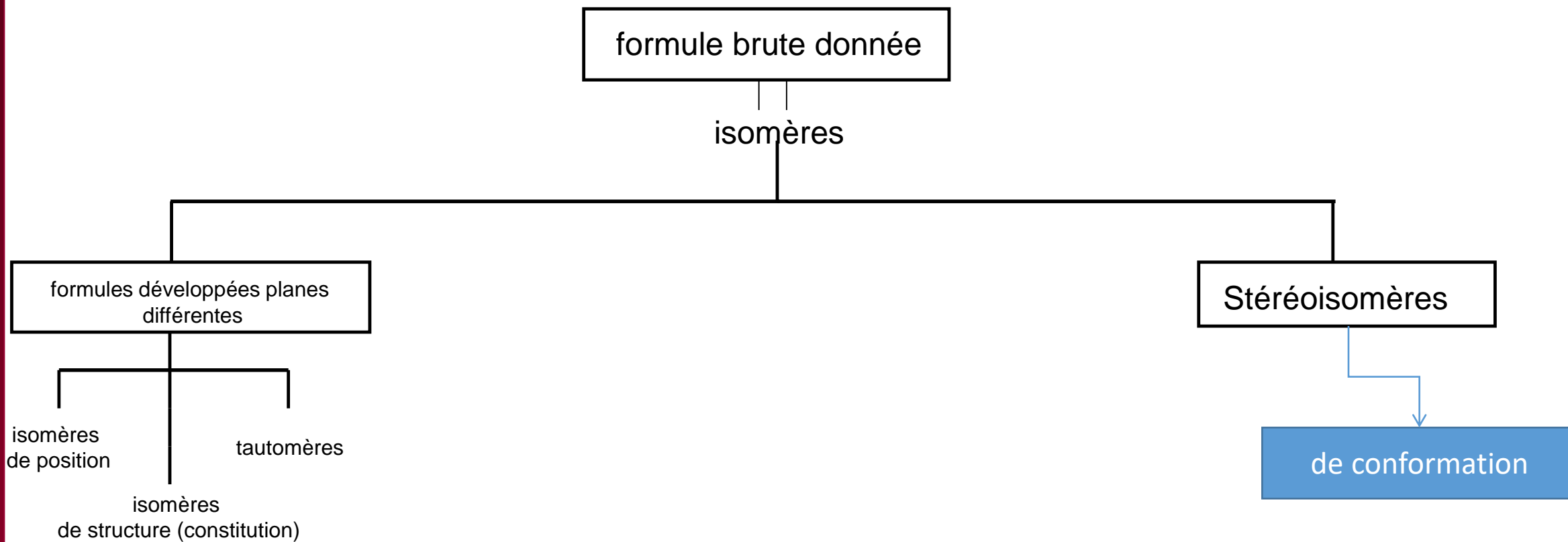
Notion de rotation libre :

Éthane : - liaison carbone-carbone simple

- E_a pour la rotation = 15.1 kJ/mol



$T = 300K : 10 \cdot 10^9$ rotations/sec



-2^{ème} cas :

angles de liaisons identiques + longueurs de liaisons identiques + angles dièdres identiques

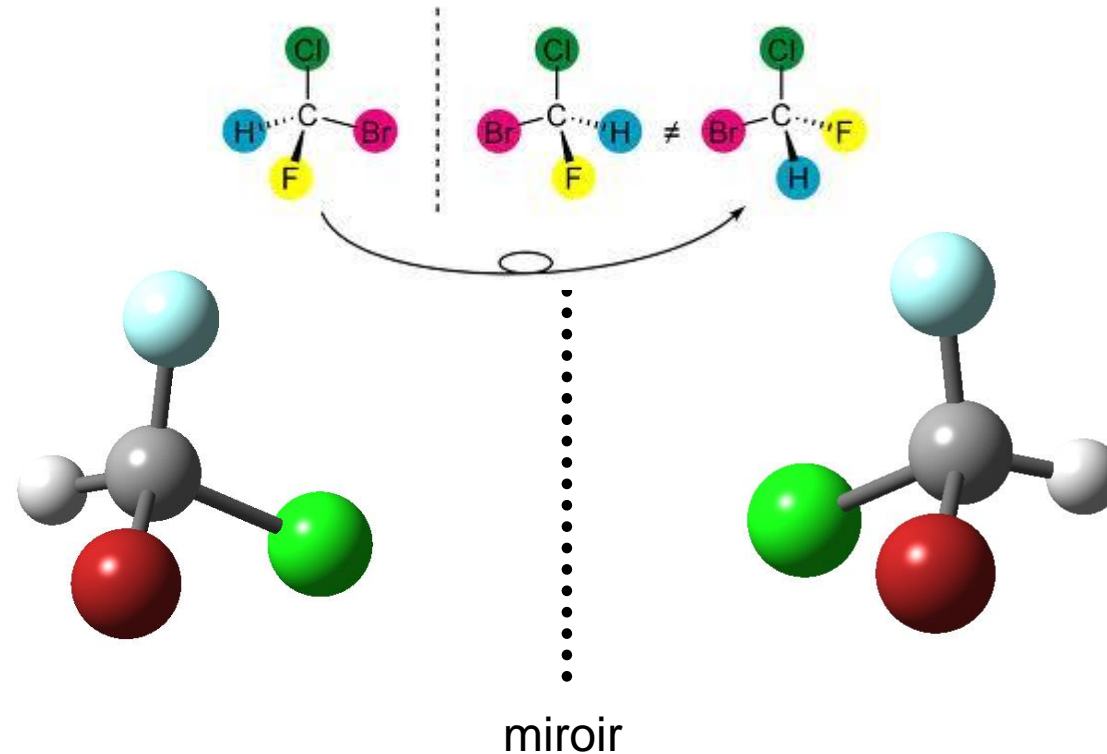


- une et une seule molécule ;
- deux molécules différentes :???

on parle d'**isomères de configuration** : géométries spatiales différentes

isomères de configuration ∈ **stéréoisomères**

Configuration : orientation spatiale des liaisons que forme un atome de carbone avec ses plus proches voisins...



images spéculaires : images dans un miroir

Chiralité (*cheir* = main) =arrangement spatial différent

- **Point de départ** : comparaison d'images spéculaires



Objet non superposable à son image spéculaire

=

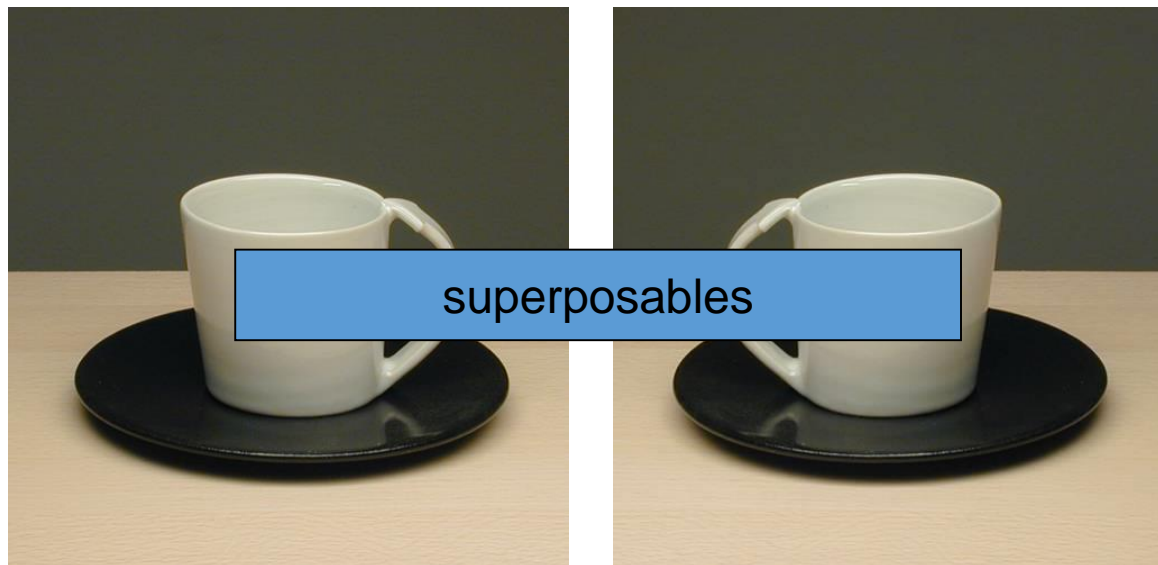
Chiral

Objet superposable à son image spéculaire

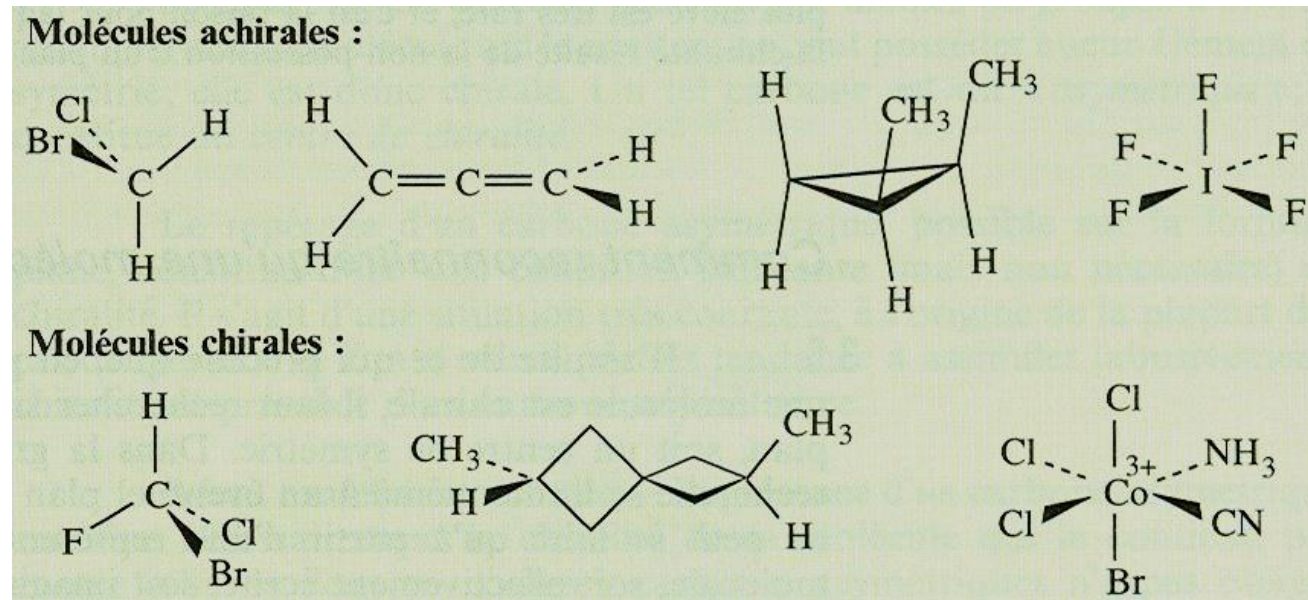
=

achiral





En chimie (organique) ?



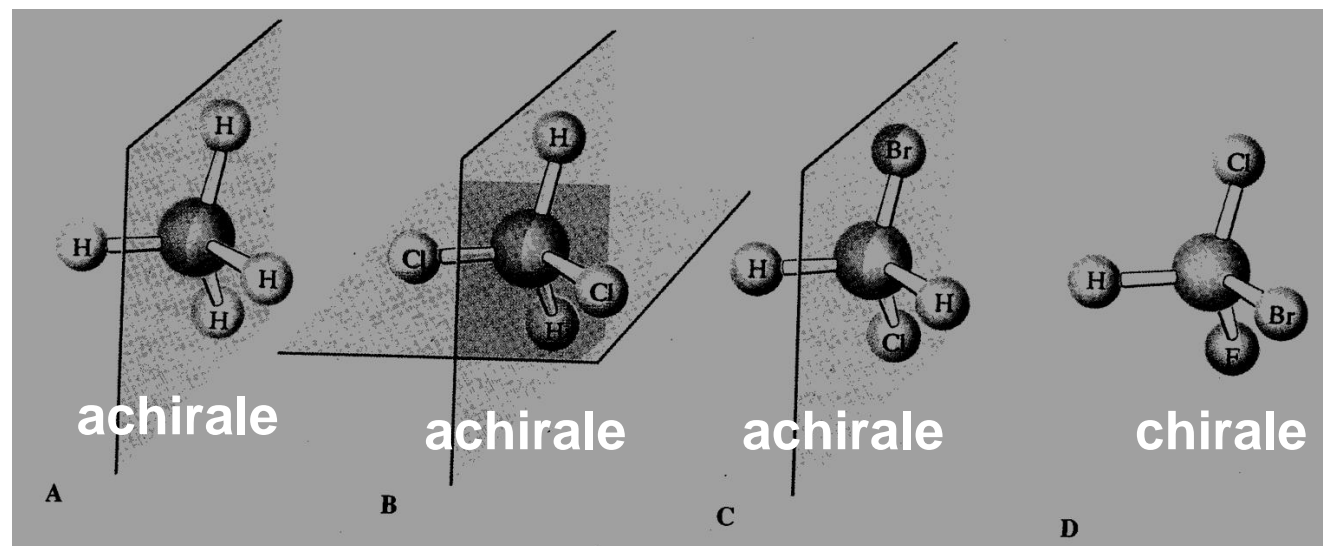
Chirale ou achirale?

1° tenter de découvrir si elle est superposable à son image spéculaire **Pas évident !!**

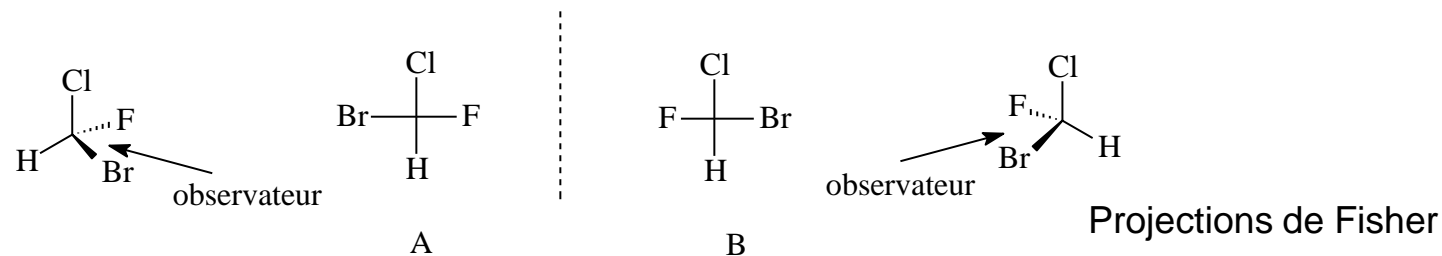
2° la chiralité est une propriété géométrique de la molécule : lien avec la symétrie de la molécule

Molécule est chirale : pas de plan ni de centre de symétrie

2. Les isomères de configuration



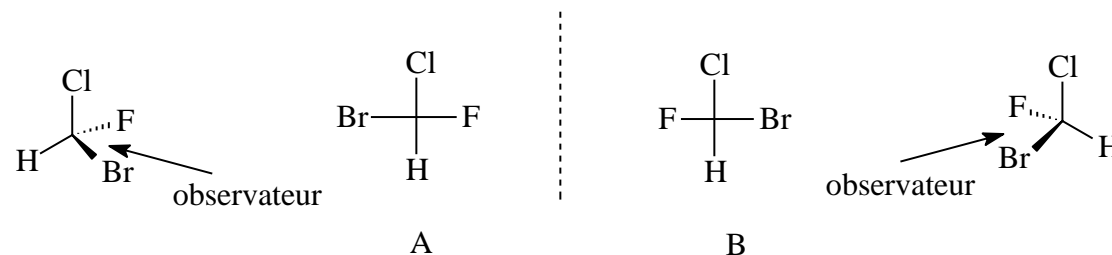
Un carbone possédant quatre substituants différents est appelé '**carbone stéréogénique**'.



Les deux molécules A et B sont des isomères, des stéréoisomères, des **énantiomères**. Des énantiomères sont deux molécules qui sont images spéculaires l'une de l'autre mais qui ne sont pas superposables.

Relation d'énantiométrie : toujours deux molécules.

Deux énantiomères diffèrent donc par l'arrangement spatial des atomes mais ne sont jamais liés entre eux par des rotations simples de liaison (pas des conformations) : on parle de **configurations**.

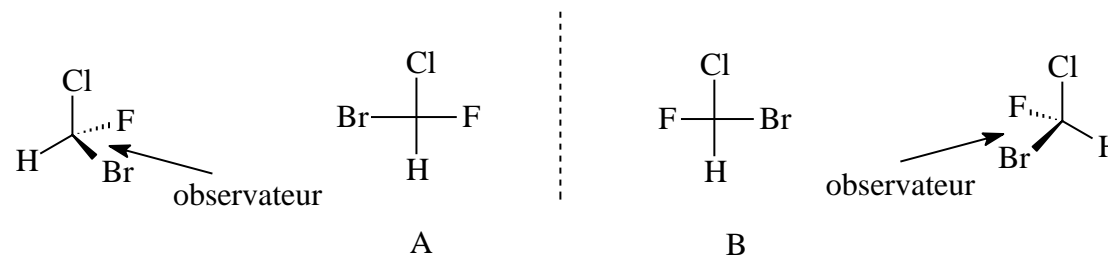


A -> B : briser des liaisons.

Très important : conformation vs configuration

Pour passer d'une conformation d'une molécule à une autre conformation, il suffit simplement de réaliser une ou plusieurs rotations de simples liaisons. Par contre, pour passer d'une configuration d'un carbone stéréogénique à la configuration opposée, il faut briser des liaisons.

Configuration absolue



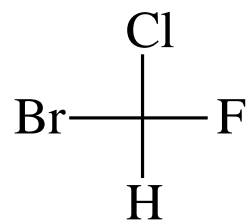
Comment différencier ces stéréoisomères ?

Règle de Cahn-Ingold-Prelog = Règle R et S

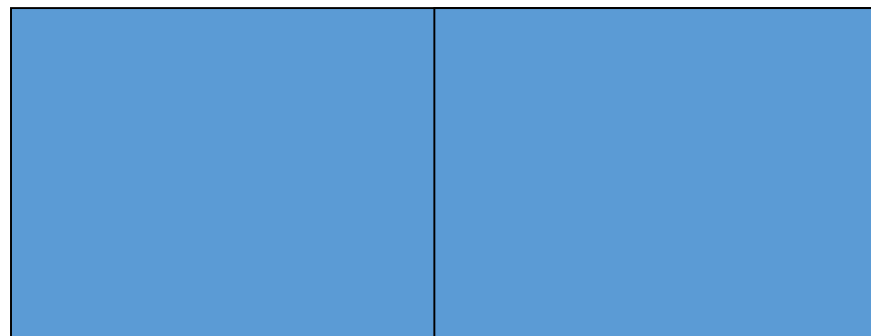
1° Classer les substituants du carbone stéréogénique : Règles de priorité

- 4 substituants sont classés par ordre décroissant de priorité de a vers d ;
- critère principal de priorité est le **nombre atomique Z** de l'atome directement lié au carbone stéréogénique ;

Exemples :



Br	Z=35
Cl	Z = 17
F	Z = 9
H	Z = 1



Configuration absolue

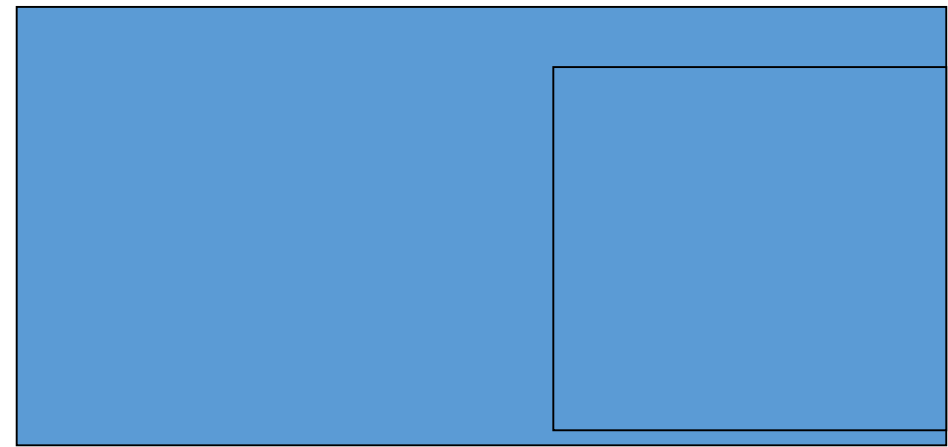
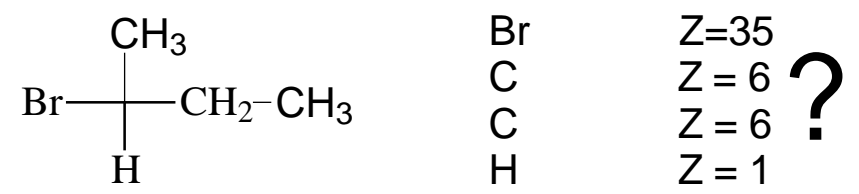
Comment différencier ces stéréoisomères ?

Règle de Cahn-Ingold-Prelog = Règle R et S

1° Classer les substituants du carbone stéréogénique : Règles de priorité

- 4 substituants sont classés par ordre décroissant de priorité de a vers d ;
- critère principal de priorité est le **nombre atomique Z** de l'atome directement lié au carbone stéréogénique ;
- si deux substituants sont liés au carbone par un atome du même élément, on les départage en considérant les atomes suivants....

Exemples :



Configuration absolue

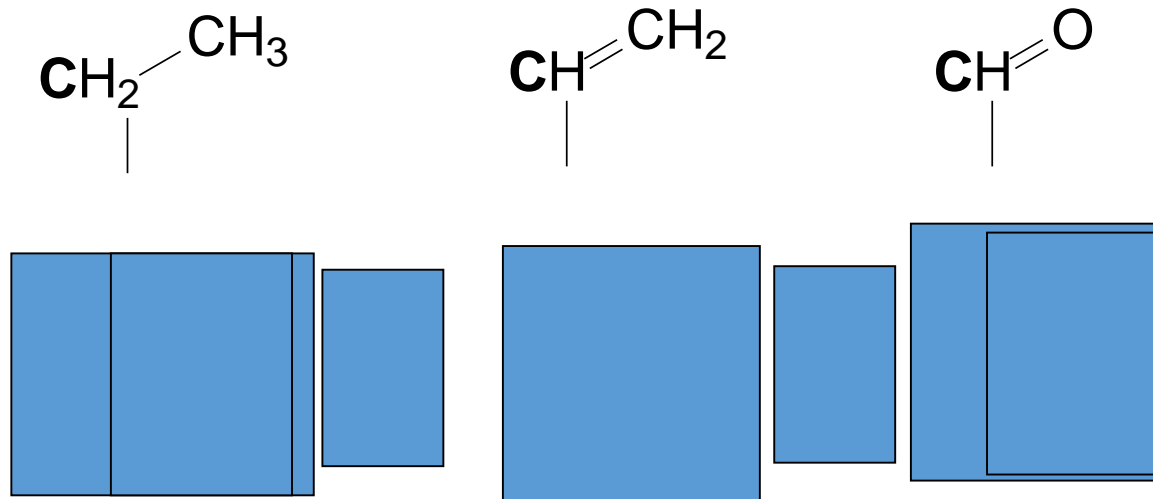
Comment différencier ces stéréoisomères ?

Règle de Cahn-Ingold-Prelog = Règle R et S

1° Classer les substituants du carbone stéréogénique : Règles de priorité

- 4 substituants sont classés par ordre décroissant de priorité de a vers d ;
- critère principal de priorité est le **nombre atomique Z** de l'atome directement lié au carbone stéréogénique ;
- si deux substituants sont liés au carbone par un atome du même élément, on les départage en considérant les atomes suivants....
- une liaison double (triple) est considérée comme l'équivalent de deux (trois) liaisons simples avec deux (trois) atomes du même élément.

Exemples :



Configuration absolue

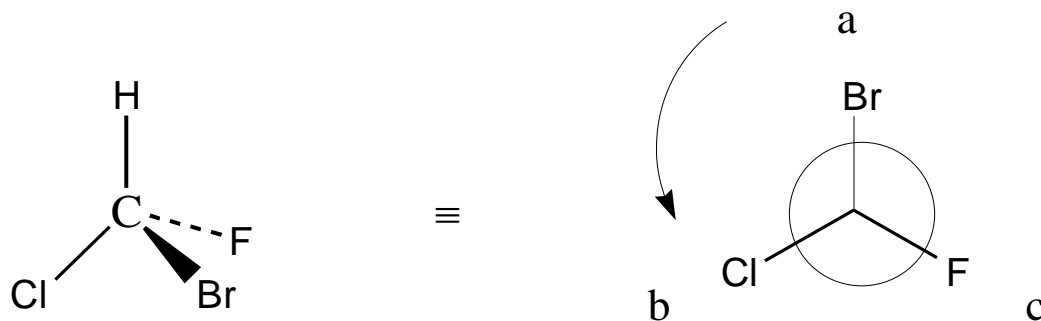
Règle de Cahn-Ingold-Prelog = Règle R et S

1° Classer les substituants du carbone stéréogénique : Règles de priorité

2° Etudier le sens de rotation de a vers d règle de la main gauche

Newman

observe la molécule en regardant dans l'axe partant du carbone stéréogénique vers le substituant de moindre priorité.



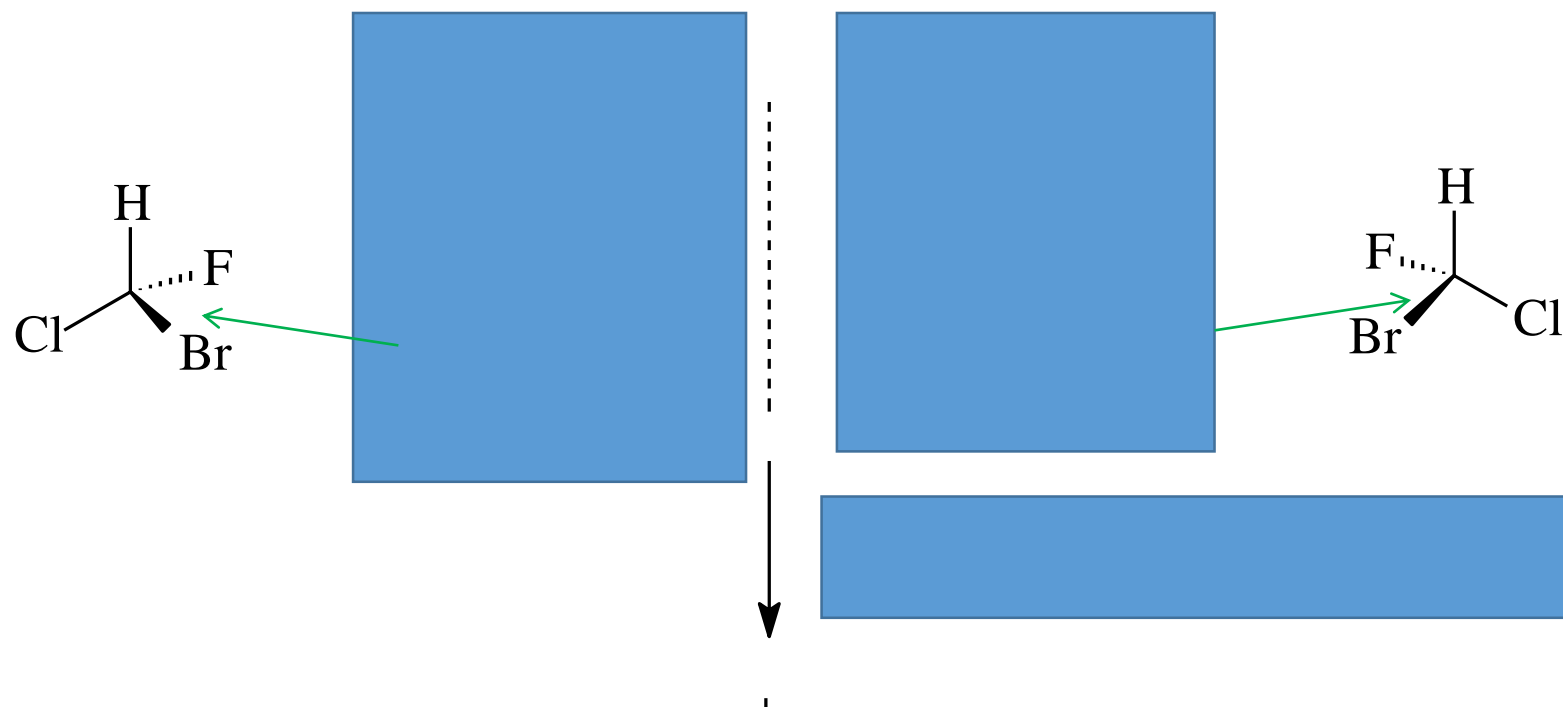
Si le passage de a vers b et c s'effectue dans le **sens horlogique**, la configuration est appelée **R** (« rectus » = droit)

Si ce passage s'effectue dans le **sens antihorlogique**, la configuration est appelée **S** (« sinister »=gauche)

2° Etudier le sens de rotation de a vers d

Projection de Fisher

Il faut représenter la bonne configuration et pas la configuration opposée !!!!!

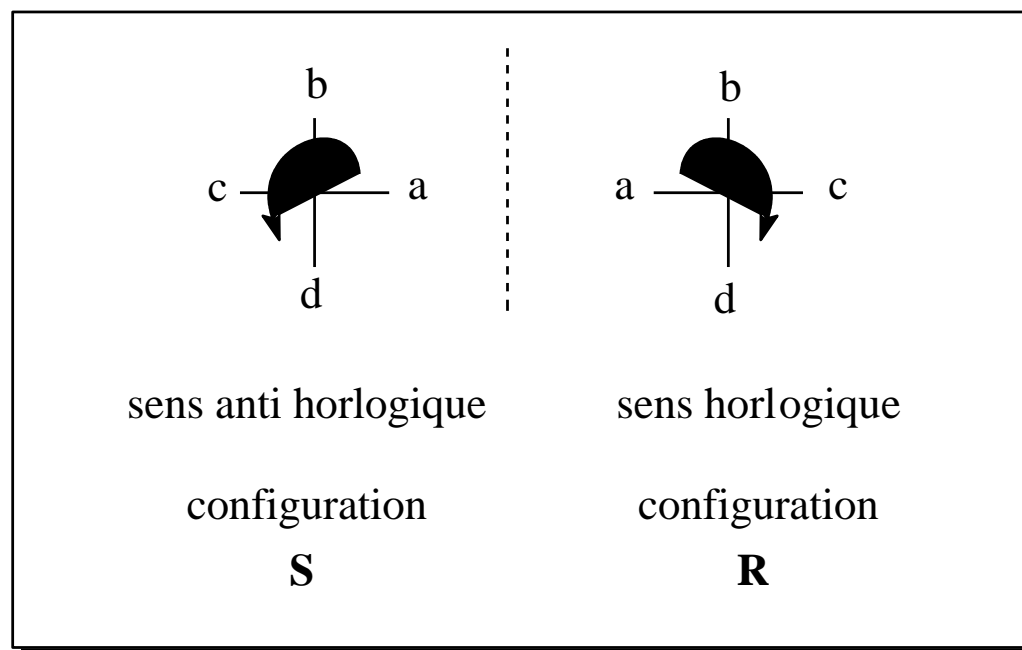
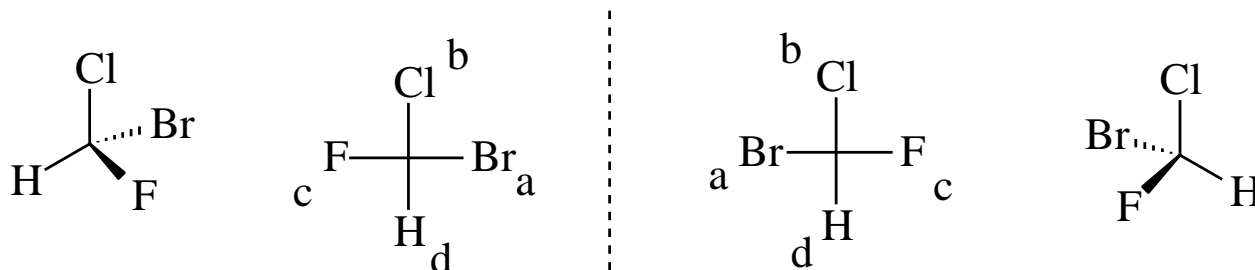


But : mettre le substituant le moins prioritaire à l'arrière

2° Etudier le sens de rotation de a vers d

Projection de Fisher

Il faut représenter la bonne configuration et pas la configuration opposée !!!!!



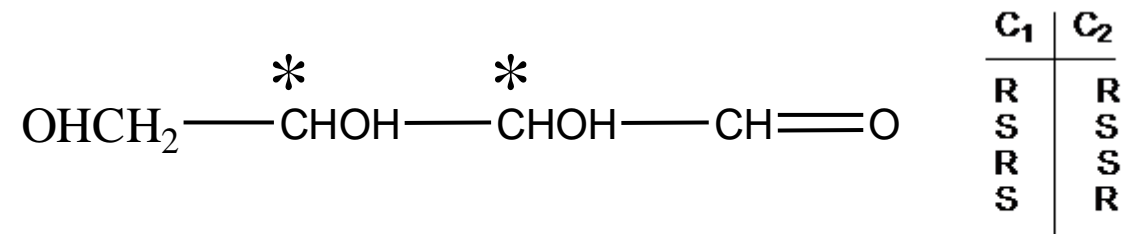
Permisses	Interdites
2 permutations	1 permutation
Nombre pair de permutations	Nombre impair de permutations
Rotation de 180° dans le plan	Rotation de 90° dans le plan
« Rotation » de 3 substituants = 2 permutations	Rotation de 180° hors du plan

Composés comportant plus d'un centre stéréogénique

1 centre stéréogénique => molécule est chirale

Plusieurs centres stéréogéniques ?????

Le 2, 3, 4-trihydroxybutanal



4 configurations différentes et 4 molécules différentes = 4 stéréoisomères

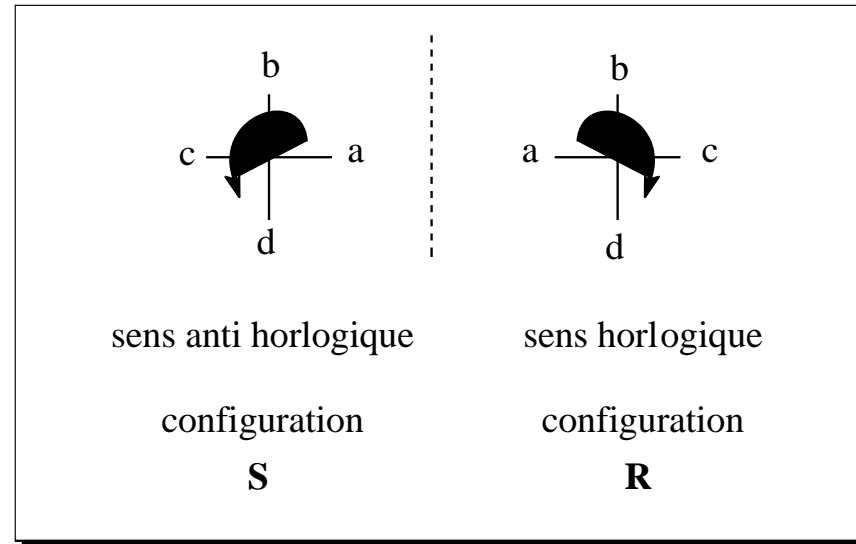
Les formes R,R et S,S sont images spéculaires et non superposables : 2 énantiomères

Les formes R,S et S,R sont images spéculaires et non superposables : 2 énantiomères

Les formes R,S et S,S (exemple) ne sont pas images spéculaires : **2 diastéréoisomères**

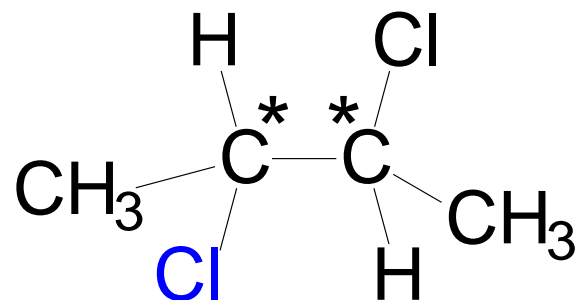
Deux stéréoisomères qui ne sont pas images spéculaires l'un de l'autre sont des diastéréoisomères

Très important :



S devient R et R devient S par réflexion dans un miroir.

Exercice : étudions la configuration des carbones stéréogéniques du glucose.



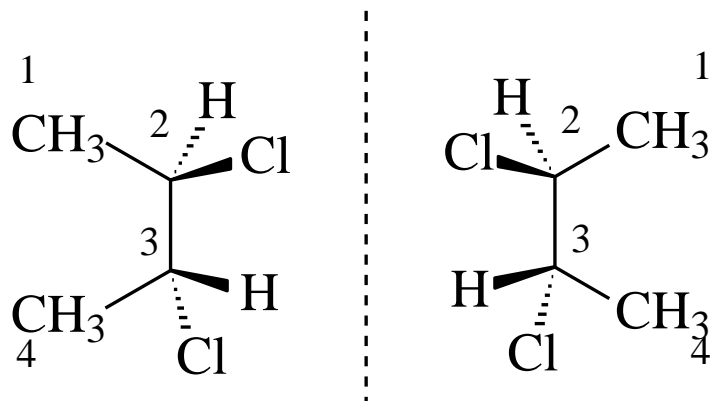
C ₁	C ₂
R	R
S	S
R	S
S	R

2ⁿ stéréoisomères

?? 4 configurations différentes et 4 molécules différentes = 4 stéréoisomères

1° les stéréoisomères (2R,3R) et (2S,3S) → 2 énantiomères

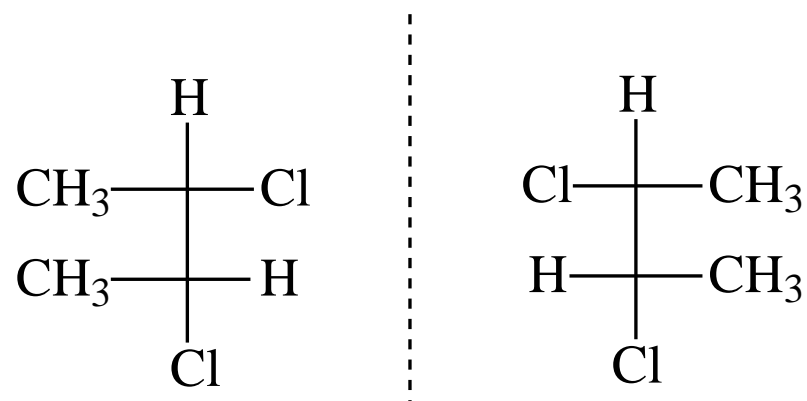
miroir ou plan de symétrie



(2R,3R)

(2S,3S)

miroir ou plan de symétrie

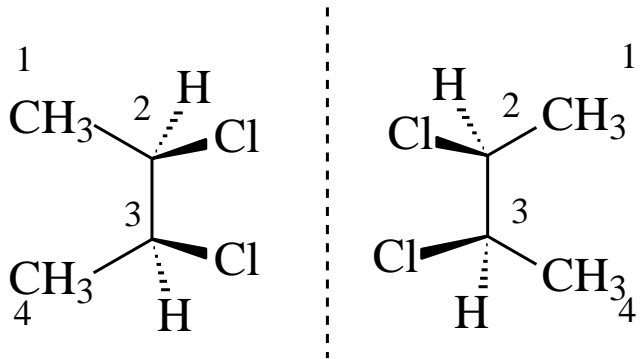


(2R,3R)

(2S,3S)

2° les stéréoisomères (2R,3S) et (2S,3R) \longrightarrow 2 énantiomères

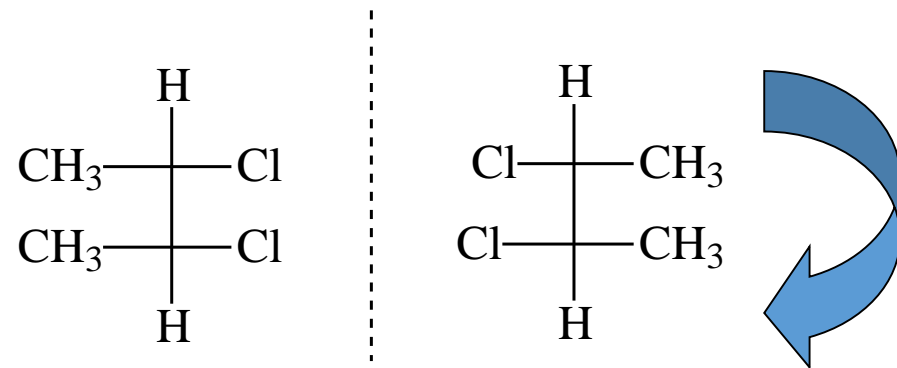
miroir ou plan de symétrie



(2R,3S)

(2S,3R)

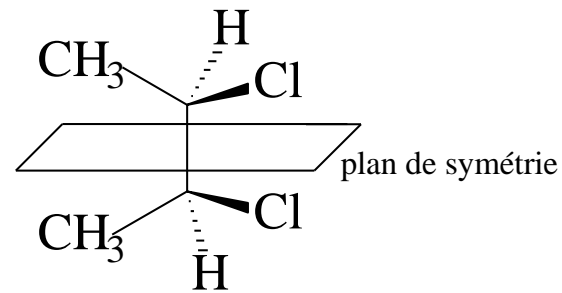
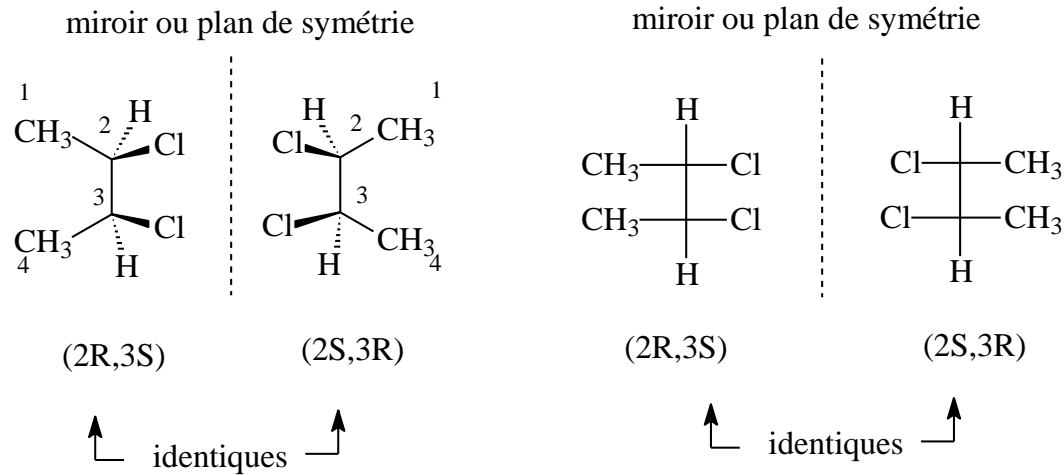
miroir ou plan de symétrie



(2R,3S)

(2S,3R)

2° les stéréoisomères (2R,3S) et (2S,3R) \longrightarrow 2 énantiomères



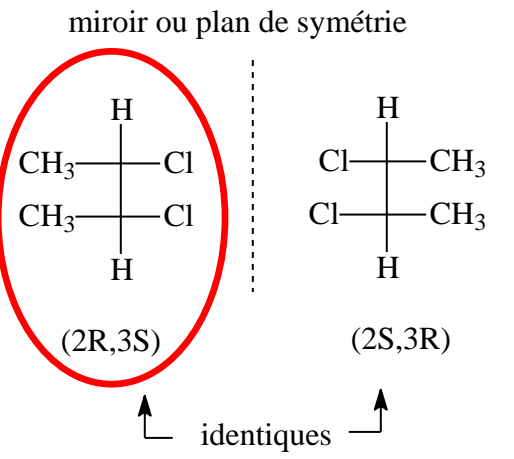
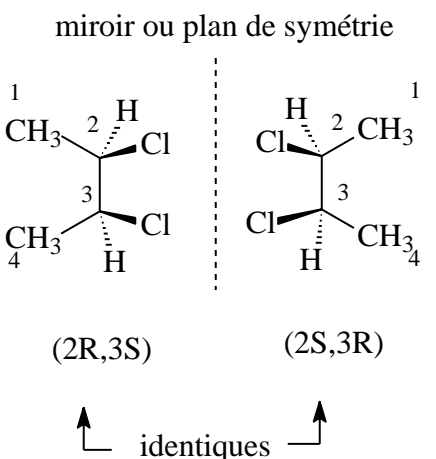
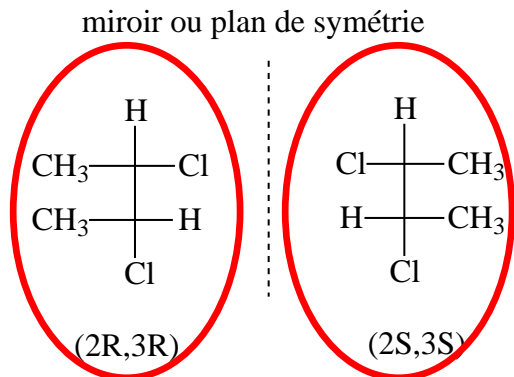
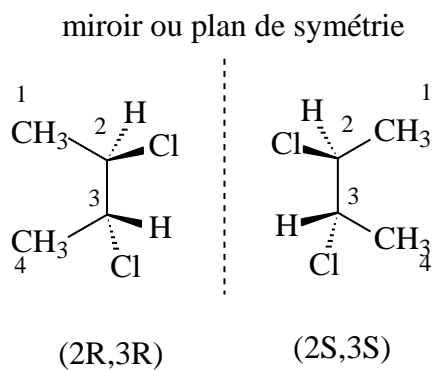
Les deux stéréoisomères sont superposables : identiques

=

une et une seule molécule

=

dérivé méso



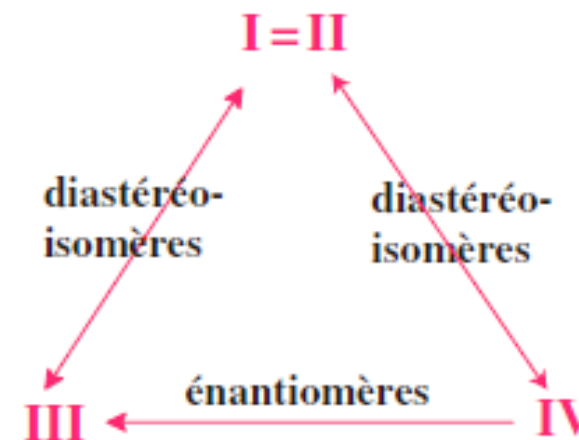
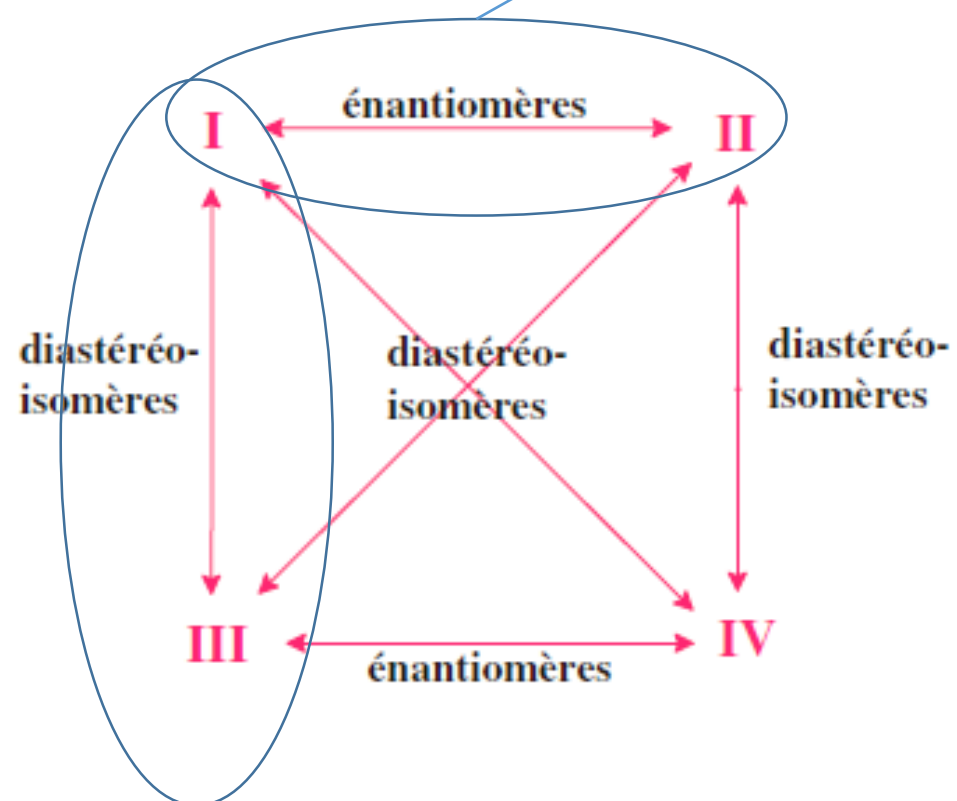
3 stéréoisomères seulement

n carbones stéréogéniques

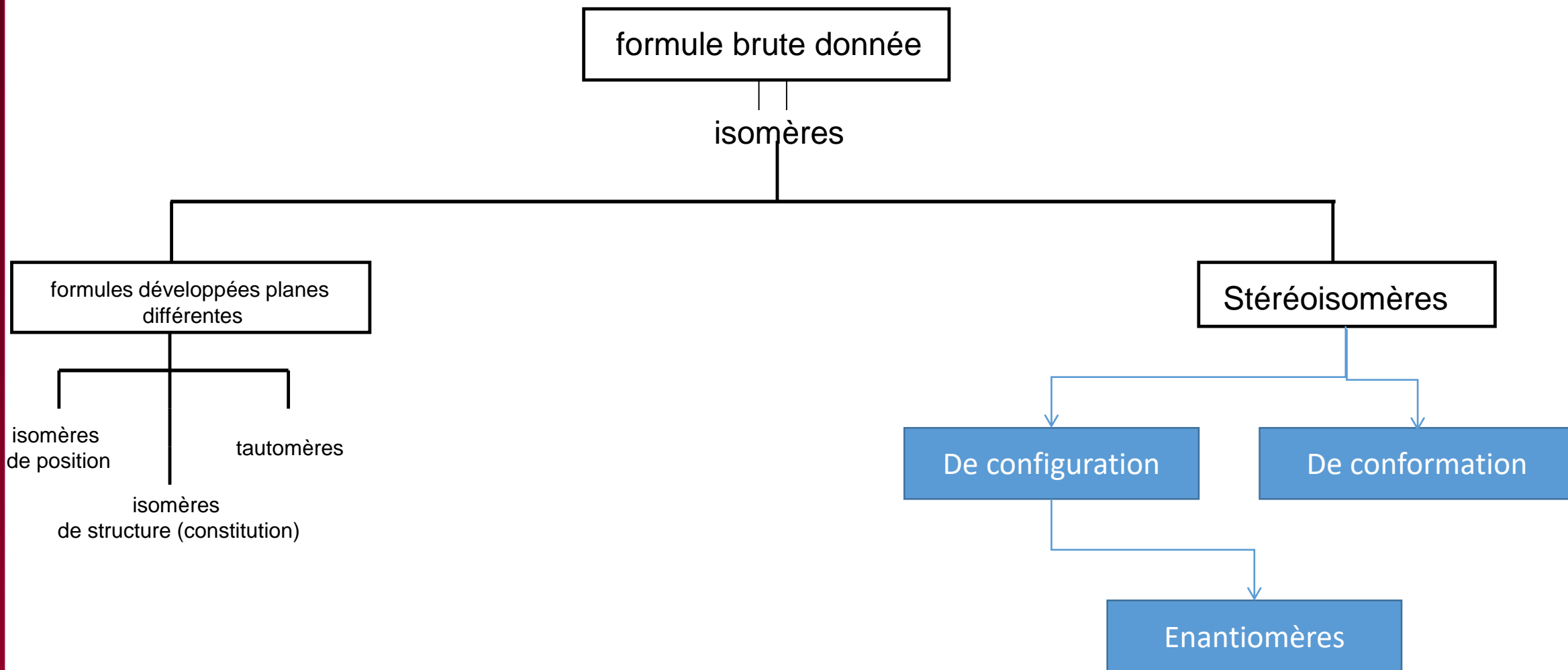
2^n stéréoisomères max
 2^{n-1} couples d'énantiomères max

On résume

Mêmes propriétés physico-chimiques SAUF...

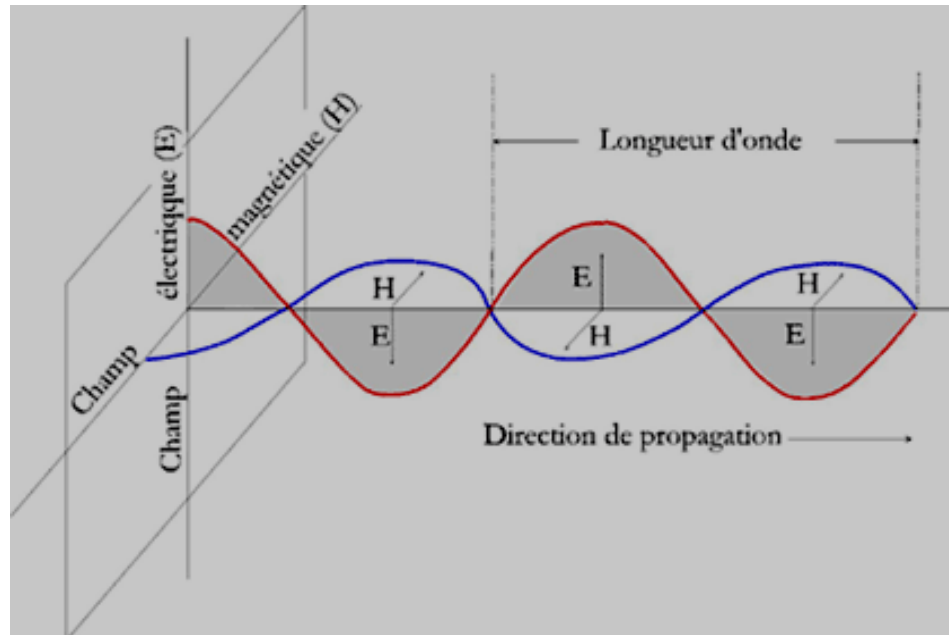


Propriétés physico-chimiques différentes



3. Conséquence de la chiralité : l'activité optique

Deux énantiomères se différencient et s'opposent toujours au niveau du pouvoir rotatoire et de l'activité optique.



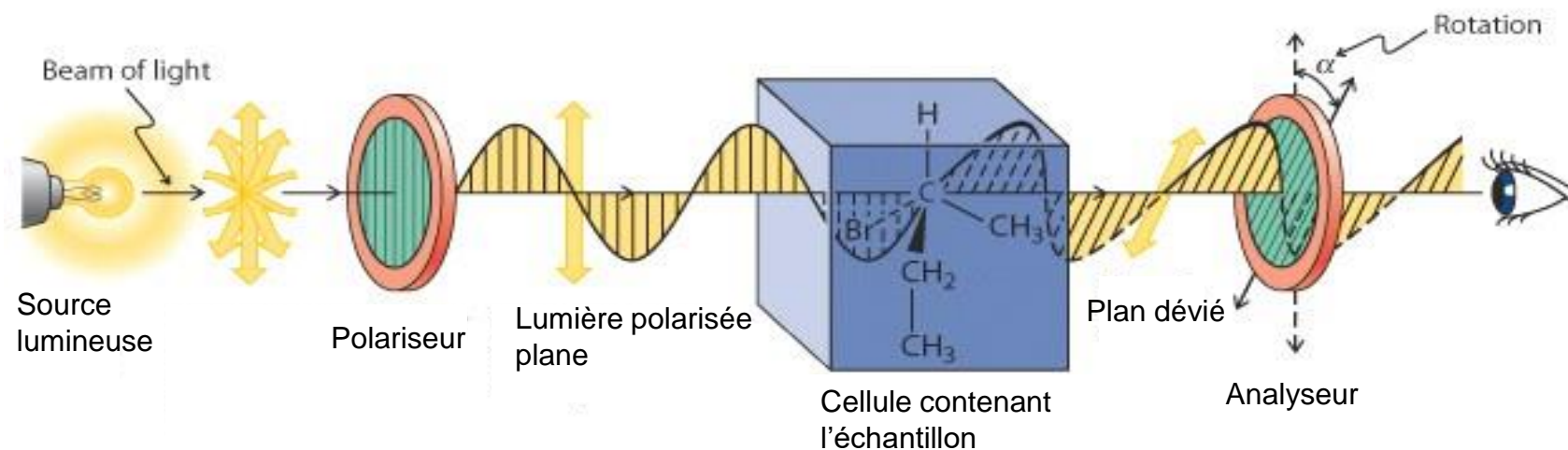
Lumière = onde électromagnétique

$$E \perp B (H)$$

lumière polarisée et prisme de Nicol

-Une substance chirale possède la propriété de faire tourner le plan de polarisation de la lumière polarisée : pouvoir rotatoire et activité optique ;

Mesure du pouvoir rotatoire : **Polarimétrie**



Rotation du plan d'un angle α : **pouvoir rotatoire**

Loi de Biot (**en solution**) :

$$\alpha = [a] \cdot l \cdot c$$

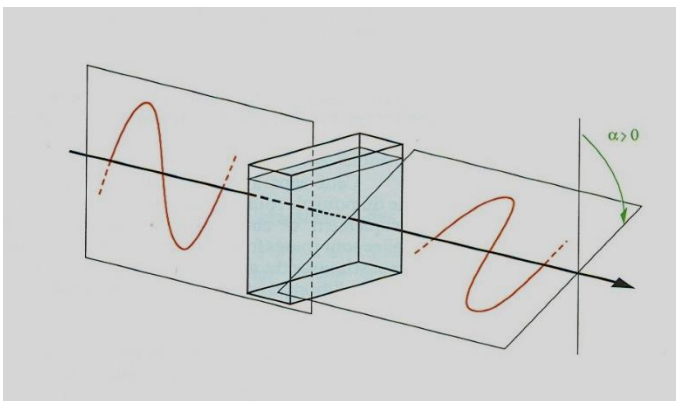
où

α = pouvoir rotatoire ou angle de rotation observé

$[a]$ = pouvoir rotatoire spécifique

l = la longueur du trajet de la lumière dans la solution (en dm)

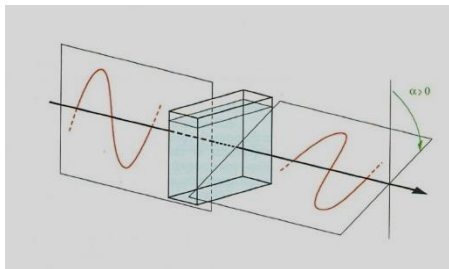
c = la concentration en substance active (g/ml)



Deux énantiomères ont des pouvoirs rotatoires (spécifiques) identiques en valeur absolue, mais opposés.

Ils sont également appelés *antipodes optiques* ou *isomères optiques*.

Par définition,



énantiomère

$$\alpha > 0$$

$$\alpha < 0$$

Sens des aiguilles d'une montre
dextrogyre

sens inverse des aiguilles d'une montre
lévogyre

Ex : - l'énantiomère dextrogyre du butan-2-ol $\text{CH}_3\text{-CHOH-CH}_2\text{-CH}_3$ est désignée comme le (+)-butan-2-ol.

Il est très important de noter qu'il n'y a pas de relation, autre que fortuite, entre la configuration absolue R ou S et la propriété dextrogyre ou lévogyre d'un composé chiral.

Si un mélange d'énantiomères a un pouvoir rotatoire nul: $\alpha = 0$

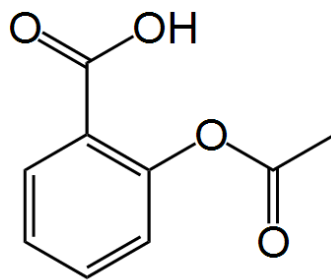


mélange racémique

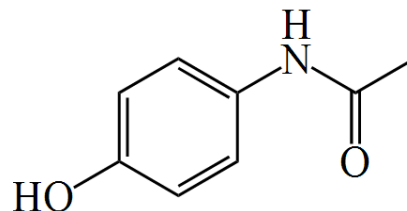
mélange en proportions égales des deux énantiomères

Médicaments chiraux

Analgésiques



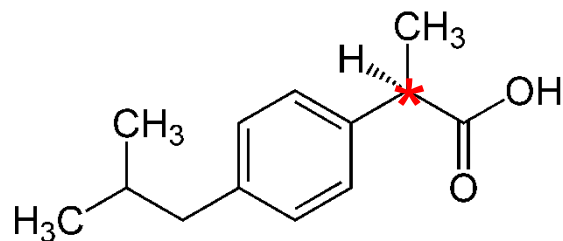
Aspirine
Acide acétylsalicylique



Paracétamol
4-acétylaminophénol
(Dafalgan, efferalgan, perdolan)

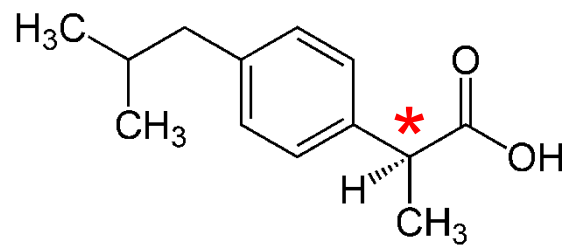
ACHIRAUX

Ibuprofène



Énantiomère R

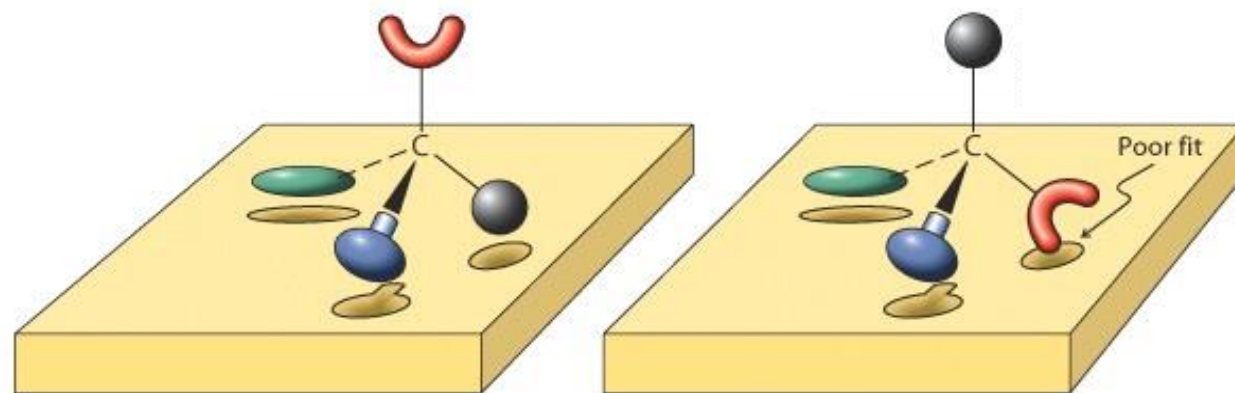
INACTIF



Énantiomère S

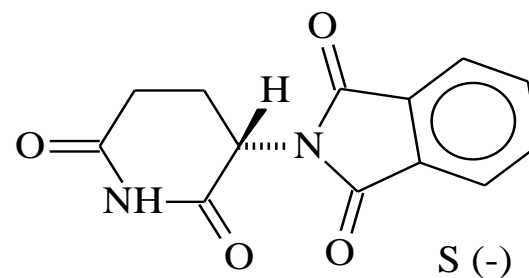
ACTIF

Représentation schématique de la reconnaissance dans un récepteur enzymatique



Séparation chimique de deux énantiomères

1963 : Thalidomide



Enantiomère R(+) : sédatif, non toxique

Enantiomère S(-) : tératogène SOFTENON

→Importance de les séparer ←

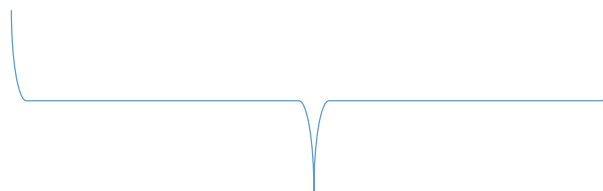
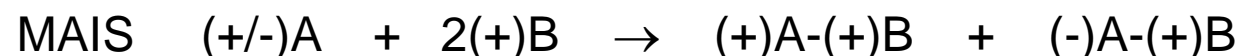
→résoudre le mélange racémique ←

Des **diastéréosiomères** sont des molécules différentes et peuvent **posséder des propriétés physicochimiques différentes**.

*Dans la plupart des cas : deux **énantiomères** ont les mêmes propriétés physico-chimiques*
ex: températures fusion et ébullition - densité - réactivité chimique.....

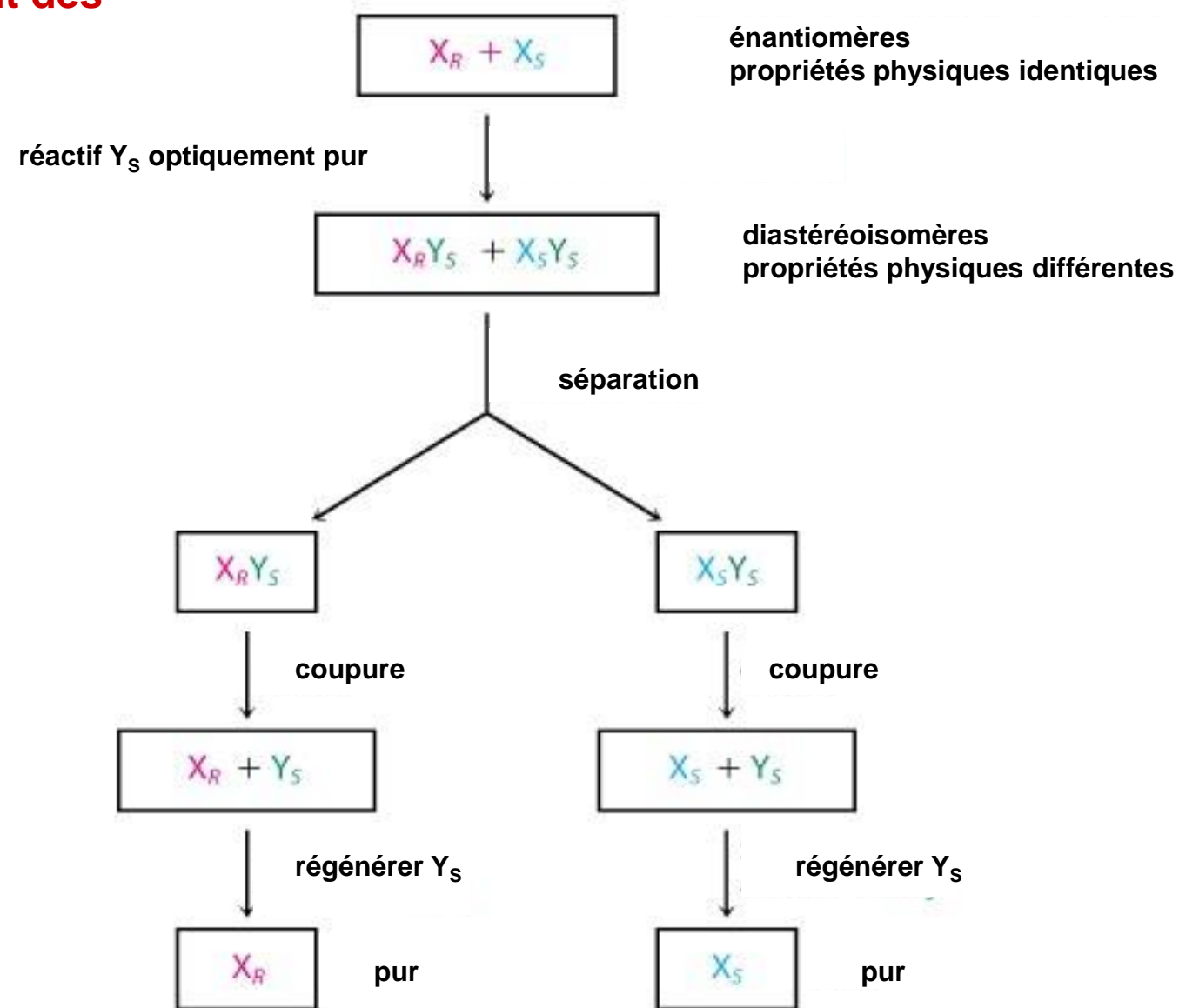
Impossible de les séparer par les techniques habituelles

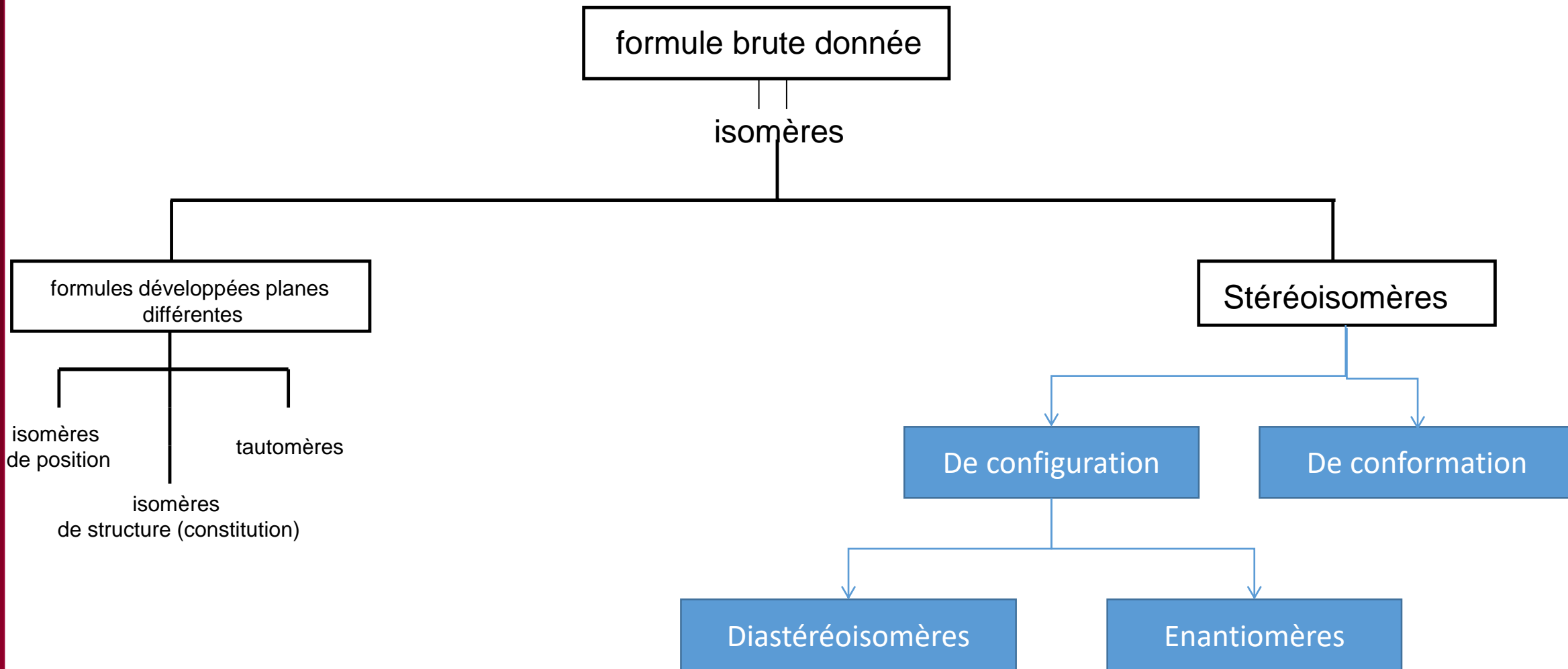
Comment séparer chimiquement des énantiomères ?



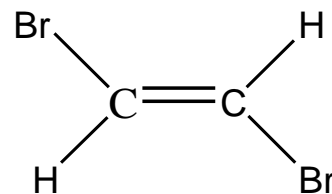
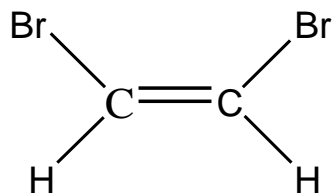
DIASTEREOISOMERES

Dédoublément des énantiomères



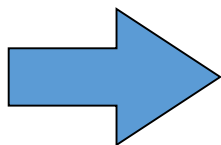


Composés comportant une double liaison :



Même nom mais pas même molécule
Comment les différencier?

→ {
deux stéréoisomères
Pas de rotation libre : pas des conformères
Pas de carbone stéréogénique, mais un plan de symétrie (plan de la molécule),
pas images spéculaires : pas énantiomères



Nomenclature : Z et E

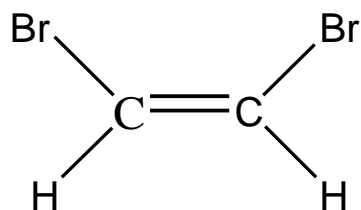
1° règle de priorité (Cahn-Ingold-Prelog) pour chaque atome
2° position relative des groupes prioritaires

s'ils sont du même côté de l'axe de la liaison C=C,

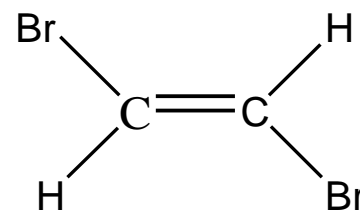
isomère Z (de l'allemand Zusammen) ;

s'ils sont de part et d'autre de cet axe,

isomère E (de l'allemand Entgegen).



(Z)-1,2-dibromoéthylène



(E)-1,2-dibromoéthylène

