Chimie organique

**Partie 1 : généralité préparant à l’étude des fonctions**

*Chapitre 1 : la structure électronique des molécules organiques*

# Généralités et rappels

## Historique

Début du XIX : objet chimie organique : espèce chimique uniquement isolées à partir du vivant (acide citrique, urée, cholestérol…) donc la chimie organique était la chimie des molécules issues du vivant.

1928 : Wöhler obtint de l’urée à partir d’autres molécules. Il y a donc une possibilité d’obtenir des composés par synthèse chimique. La chimie organique correspondait à la chimie des molécules carbonées, naturelles et artificielles.

Remarque : ce n’est pas le seul élément constitutif des molécules organiques : H, O, N également présents ainsi que les non-métaux Cl, Br, S, P et les métaux alcalins comme Na, Li, Mg.

Depuis Wöhler, il y a beaucoup plus de molécules organiques qui ont été synthétisées (nouvelle ou déjà existante).

## Définitions

### Atome

A = nombre de masse = N+Z Z = nombre de charge

Cf schéma 1

### Liaisons chimiques

* La liaison covalente

Elles résultent de la mise en commun de 2 électrons. Il y a deux cas :

-un atome fourni ces deux électrons.

-chaque atome participe à la liaison en fournissant un électron.

On parle de liaison covalente pure lorsqu’elle est entre deux atomes de même nature, et l’un parle de liaison covalente polarisée lorsqu’elle est entre deux atomes de nature différente.

Une fois que la liaison est formée on dit que le doublet de liaison appartient aux deux atomes unis par la liaison.

*Ex* : H°+H° -> H-H

Cette liaison est appelée s ou σ

C’est une liaison dite rigide :

Mélange : (formule 1)

#### Liaisons polarisées

C’est une liaison covalente entre 2 atomes forcément différents. Ce doublet de liaison n’est plus à mi-chemin de ces deux atomes. Le doublet est déplacé vers l’atome le plus électronégatif. Cette liaison est dite polarisée.

*Ex* : cf exemple 1

Remarque : une liaison polarisée est plus fragile qu’une liaison covalente pure.

Electroattracteurs= électronégativité (noté X) c’est selon Pauling, le pouvoir d’un atome d’attirer à lui les électrons.

Fig 1 : échelle d’électronégativité ≠ électropositif ou électrodonneurs

*Ex* : carbone plus électronégatif que le lithium (cf exemple 2)

Remarque : deux atomes différents ont des électronégativités différentes

#### Liaisons multiples

2 (ou 4) électrons supplémentaires peuvent être mis en commun : on obtient une liaison double (ou triple).

*Ex* : (cf exemple 3)

Les liaisons supplémentaires sont de nature différentes et portent un autre nom : p ou π

Elles sont plus réactives que les liaisons s ou σ.

Doublets libres : tous les électrons ne sont pas forcément impliqués dans des liaisons. Certains d’entre eux forment des doublets non liants (=libres). Ils sont appelés doublet « n ».Ces doublets sont d’autant plus disponibles (réactifs) que l’atome est moins électronégatif.

*Ex* : (cf exemple 4) électronégativité croissante donc réactivité décroissante

#### Liaisons ioniques

Elles résultent du transfert d’un ou plusieurs électrons d’un atome vers un autre (d’un élément électropositif sur la couche externe d’un élément électronégatif.

*Ex* : (cf exemple 5)

# Liaison covalente

Il y a deux modèles qui permettent de décrire des « édifices chimiques » :

#### modèle de Lewis :

-relativement simple

-explique beaucoup de phénomène (réactivité, orientation des liaisons…)

-cependant certains phénomènes restent inexpliqués (rigidité des doublets liaisons, réactivité des systèmes conjugués)

#### modèle ondulatoire

-plus performant mais plus difficile

-il n’explique pas tous les phénomènes

Pour ces deux raisons le modèle de Lewis est encore largement utilisé

## 1) Modèle de Lewis et méthode VSEPR

### a) Principe du modèle de Lewis

Liaisons chimiques entre deux atomes : c’est la mise en commun d’un doublet d’électrons. Il y a deux possibilités :

-liaison de covalence normale (cf schéma 2)

-liaison de covalence dative (de coordination) (cf schéma 3)

### b) Etat de valence

La construction des molécules nécessite d’associer les atomes par des liaisons. Ce qui nécessite de connaître les schémas atomiques de Lewis. On l’obtient en répartissant le cortège électronique d’un atome dans les cases quantiques déduit de la configuration électronique des atomes :

-principe de Pauli

-règle de Hund

-règle de Klechkowski (cf figure 2)

En suivant ces règles et ce principe, on obtient l’état fondamental qui est l’état le plus faible en énergie. Mais cela ne permet pas toujours d’obtenir les vraies liaisons. L’état excité a été introduit pour expliquer certaines liaisons par modification du schéma de Lewis atomique.

Etats excités : modifie la valence d’un atome.

Définition : Valence = nombre de liaisons qu’un atome peut faire cela correspond au nombre d’électrons célibataires de la couche de valence

*Exemple 6* :

Les électrons de valence sont les électrons sur la couche de valence dit périphérique. Le nombre d’électrons de valence ne changent pas, par contre la valence change. (On la note V)

### Schémas moléculaires de Lewis

Supposons une molécule AB entre les deux atomes A et B suivants :

(cf schéma 4) On va pouvoir avoir 3 liaisons datives.

Principe : associer les deux atomes par la création de liaisons de covalence.

(Ne pas oublier de représenter les doublets libres (en bleu foncé) qui ne participent à aucune liaison (donnent des propriétés particulières)).

On déduit le nombre de liaison de la connaissance des atomes (ici peut dépendre de l’électronégativité).

Remarque : souvent il y a plusieurs voies possibles et des schémas moléculaires identiques. Mais s’il y a plusieurs possibilités d’associer ces atomes entre eux et si on obtient des schémas moléculaires sont différents. Ce sont des mésomères.

### Méthode VSEPR (valence Shell Electron Pair Repulsion)

C’est la théorie de répulsion des électrons de la couche de valence. C’est le prolongement de la couche de Lewis au niveau stéréochimique (géométrie spatiale) et cela permet de savoir l’orientation des liaisons autour des atomes.

Principe : on va assimiler les paires d’électron à des charges électriques ponctuelles.

(cf schéma 5)

En première approximation on considère que les paires d’électrons se déplacent sur une sphère centrée sur le noyau. L’objectif c’est d’avoir quelque chose le plus stable possible donc de minimiser les répulsions électroniques, c'est-à-dire celle qui minimise les distance inter-doublets électroniques.

Considérons la molécule AXpEn :

-A : atome centrale considérée

-p : nombre de doublets liants X (double et triple liaisons assimilées à un doublet liant)

-n : nombre de doublets non liants liées à A

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| AX2, AXE | n+p = 2 | Géométrie linéaire |
| AX3, AX2E, AXE2 | n+p = 3 | Géométrie trigonale |
| AX4, AX3E, AX2E2 | n+p = 4 | Géométrie tétraédrique |

## 2) Modèle ondulatoire

### Principe

#### Principes du modèle de Lewis restant valables (ceux encore bon pour ce modèle) :

-seuls les électrons périphériques interviennent dans les liaisons

-une liaison c’est toujours deux électrons (doublet d’électrons)

-le doublet d’électron peut venir de deux atomes ou d’un seul atome (qui donne deux électrons)

-les deux électrons de la liaison appartiennent aux deux atomes

-au plus 8 électrons sur la couche périphérique de chaque atome (sauf les métaux), cela correspond à la règle de l’octet

#### Principes supplémentaires du modèle ondulatoire (ou des orbitales) :

-les électrons occupent (gravitent) des espaces définis centrés sur le noyau (dépend des sous-couches, et ne sera pas forcément des sphères)

-la forme de ces espaces (=orbitales) dépend de la nature des électrons (s, o, d…) et seuls les électrons s et p donnent des orbitales et des liaisons bien définies

-dans une orbitale on aura au plus deux électrons

-4 orbitales s ou p pourront avoir au maximum 8 électrons donc on justifie la règle de l’octet.

Remarque : pour simplifier, l’aspect théorique est non détaillé (mécanique quantique)

### Forme des orbitales atomiques

L’orbitale atomique est l’espace où un électron a la probabilité maximum de se trouver, l’électron peut être ailleurs (de temps en temps il sort des orbitales atomiques).

La forme des orbitale atomique s : -est sphérique et centrée sur le noyau

-contient les deux électrons s

(cf schéma 6) Pour la couche 1 il y a une orbitale plus petite que pour l’orbitale de la couche 2, 3…

Les orbitales atomiques p : -au nombre de trois

-correspond aux 6 électrons p

-en forme d’un double lobe centré sur le noyau

-disposées suivant les 3 axes orthonormés (symétrie trigonale) (px, py, pz) (schéma 7)

### Orbitales moléculaires σ et π

Les orbitales moléculaires sont le résultat de combinaison mathématique des orbitales atomiques, cela correspond aux liaisons covalentes. On a plusieurs possibilités :

-rapprochement de 2 atomes suivant l’axe internucléaire (cf schéma 7), cela donne un chevauchement des deux orbitales atomiques, c’est un recouvrement (=chevauchement) axial. On obtient la fusion des deux orbitales atomiques pour la formation d’une orbitale moléculaire σ.

*Exemple 7* :

Dans le cas d’une orbitale atomique s il y a qu’une seule possibilité d’orbitale qui sera forcément axiale.

-si les orbitales atomiques sont perpendiculaires à l’axe internucléaire, c’est une orbitale moléculaire π (=recouvrement latéral).

*Exemple 8* :

C’est une probabilité de plus forte présence, les électrons peuvent passer de l’une à l’autre (bulles, langage familier).

Remarque : -Pour avoir un recouvrement optimum, axes orbitales atomique doivent être dans le même plan.

-L’énergie de liaison σ > énergie de liaisons π

*Exemple 9* :

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| méthane | éthène | éthyne |
|  |  |  |
| Ce sont toutes des liaisons σ |  |  |

### Orbitales hybrides

Il existe des observations qui sont en contradiction avec la théorie. On a donc introduit une nouvelle notion l’hybridation. A l’observation on se rend compte que les 4 liaisons du carbone sont parfaitement identiques (tétravalence du C), et il faut la même énergie pour les casser. On introduit la théorie de l’hybridation des orbitales.

Elle vient du fait qu’il y a une différence d’énergie faible entre les électrons de la sous-couche s par rapport à ceux de la sous-couche p :

-les électrons s peuvent devenir p et vie et versa (passage permanant possible de s à p)

-les 4 électrons de même nature sp (intermédiaires entre s et p)

C’est ce qu’on appelle l’hybridation des orbitales : 4 orbitales hybrides « sp » intermédiaires.

(Schéma 8) double lobe dissymétrique centré sur le noyau

Si l’orbitale s est hybridée avec 3 orbitales p on va pouvoir former une orbitale hybride sp3 :

-4 orbitales identiques tétraédriques sp

-25% de caractères + 75% de caractère p (au niveau de la longueur, ça va faire une longueur intermédiaire, au niveau énergétique c’est pareil)

(cf figure 3 dans le poly)

Si l’orbitale atomique s est hybridée avec deux orbitales p, on va pouvoir former une hybridation sp² :

-3 orbitales identiques trigonales

-33% de caractères s + 67% de caractères p

(cf figure 4 dans le poly)

Si l’orbitales s est hybridée avec une orbitale p, on a une hybridation sp :

-2 orbitales identiques sur une même ligne

-50% de caractère s + 50% de caractère p

(cf figure 5 du poly)

*Ex* : figure 6

# La polarisation des liaisons

## Notions

Si une liaison covalente entre deux atomes différents :

-le plus électronégatif attire plus fortement le doublet

-la liaison est dite polarisée

Le plus électronégatif a un excès de charges négatives, le moins électronégatif a un excès de charges positives.

*Exemple 12* :

Plus la différence d’électronégativité entre les deux atomes liés est importante plus la polarisation de liaison est importante.

Quand δ+ égale 1 ou δ- égale on a une liaison ionique.

0< δ+ <1 -1< δ- <0

(cf figure 7)

Il est possible de raisonner en groupements : électronégativité du groupement est liée à sa composition.

(cf figure 8 du poly)

## Effets inductifs

L’effet inductif est lié aux différentes électronégativités des atomes, c’est la traduction de la polarisation des liaisons en termes de réactivité.

Soit une molécule entre un atome A et un atome de carbone C :

-si χA >χC

A exerce un effet inductif attracteur sur C

(cf schéma 11)

-si χA < χC

A exerce un effet inductif donneur sur C

(cf schéma 12)

*Exemple* d’atomes attracteurs par rapport au C (cf figure 9 du poly)

*Exemple* d’atomes donneurs par rapport au C (cf figure 10 du poly)

Remarques : les effets inductifs se transmettent le long des liaisons :

-fort amortissement des liaisons σ (plus faiblement le long de ces liaisons)

(*exemple* 12)

-bonne transmission des liaisons δ

Mais il n’y a plus d’effet inductif au-delà du troisième atome de C.

L’effet inductif est surtout sur un atome lié à l’électroattrateur ou l’électrodonneur

(schéma 13)

L’intensité de l’effet inductif peut être renforcée ou atténuée par la présence de charges.

(schéma 14) l’oxygène possède une charge positif, donc il veut encore plus amener les électrons vers lui donc l’effet inductif est renforcé.

L’effet inductif est cumulatif (schéma 15). On additionne tous les effets inductifs sur les liaisons de carbone pour avoir la résultante.

## Influence sur la réactivité

Les effets inductifs sont responsables de l’existence dans les molécules :

-des sites « riches » en électrons (δ-)

-des sites « déficitaires » en électrons (δ+)

Les réactions sont possibles entre des sites déficitaires et des sites riches en électrons.

# Structures à électrons délocalisés

## Principe

Certaines propriétés physico-chimiques des molécules n’étaient pas expliquées uniquement par des liaisons localisées (simples σ ou multiples π). On va introduire la délocalisation, c'est-à-dire des systèmes conjugués. C’est le cas des molécules possédant des systèmes dits « conjugués ».

(cf figure 11)

Une molécule à structures délocalisées :

-présente souvent une alternance de liaisons multiples (en générale doubles) et de liaisons simples

-les atomes sont généralement trigonaux (possèdent une orbitale atomique p)

Le recouvrement latéral des orbitales p permet la « délocalisation » des électrons π.

On dit aussi que le système d’électrons est « conjugué ».

(cf figure 11 & schéma 16)

## Mésomérie

Certaines molécules ne sont pas correctement décrites par une seule structure de Lewis. Il est nécessaire d’écrire plusieurs structures : « formes mésomères ». Entre ces différentes formes : il y a  « mésomérie » ou « résonance ».

On les sépare dans l’écriture par le signe «   » .

Les formes mésomères sont purement formelles et fictives. La molécule réelle est l’ »hybride de résonnance » :

-c’est la moyenne des différentes formes de mésomères

-ce n’est pas le mélange de molécules de structures différentes

-ce n’est pas non plus des molécules prenant alternativement les différentes structures

Remarque : certaines formes de mésomères ont plus de poids que d’autres.

## Conditions de la mésomérie

La mésomérie est liée à la délocalisation des électrons. On a 3 types principaux :

-délocalisation électron π-électron π

-délocalisation électron π-case vide

-délocalisation électron π-électron n

### Electron π-Electron π

C’est le système conjugué correspondant au butadiène

(cf exemple 14)

Il va avoir 3 formes mésomères possibles :

(cf schéma 17)

L’hybride de résonnance : (les atomes ne bougent pas, seuls les électrons bougent)

### Electron π – Case vide

Cette délocalisation est liée au système conjugué correspondant au propénylium

(cf schéma 16)

Cela donne deux formes mésomères:

Pour la moyenne on parle de l'hybride de résonance:

### Electron π – Electron n

Cette délocalisation est liée au système correspondant au propén-2-yle (c'est le cas de cette molécule)

(schéma 17)

Cela donne deux formes mésomères:

Pour la moyenne: hybride de résonance :

## Règles d'écriture des formes mésomères et formes prépondérantes

Il va voir 3 règles à respecter:

-seuls les électrons π, n et les cases vides peuvent être déplacées

-la charge globale de la molécule doit être la même dans toutes les formes mésomères

-règle de l'octet, mais il est possible d'avoir une couche externe incomplète.

La forme prépondérante correspond à la forme mésomère la plus stable (plus c'est stable, plus c'est prépondérant). Les règles pour faire des formes prépondérantes :

-les formes mésomères avec des couches périphériques saturées sont prépondérantes.

(cf schéma 18)

-les formes mésomères avec des charges électriques en accord avec l'électronégativité sont prépondérantes.

(schéma 19)

-la stabilité des formes chargées est moins importante que la stabilité des formes neutres. C'est les formes neutres qui sont les plus stables.

(schéma 20)

Si une forme est chargée:

-meilleure stabilité avec des formes qui ont des charges de signes contraires éloignées

(cf schéma 21)

-très faible stabilité avec des formes qui ont des charges de même signe proches

(cf schéma 22)

## Conséquences de la délocalisation des électrons

### Stabilisation des molécules

La délocalisation est un facteur de stabilisation des molécules. On rétabli l'instabilité qui était local sur l'ensemble de la molécule et ainsi la rend plus stable. Ce gain de stabilité est un gain d'énergie. Ce gain d'énergie est un gain d'énergie de résonance. Toute réaction entraînant une délocalisation possible est favorisée.

Remarque: la délocalisation modifie la longueur et l'énergie des liaisons en leur donnant un caractère intermédiaire aux liaisons σ et π.

(cf schéma 23)

### Effet mésomère

L'effet mésomère entraîne une apparition de charges partielles:

-l'effet mésomère peut-être donneur (noté « +M »)

(cf *exemple* 13) c'est un exemple électron π-électron n

-l'effet mésomère peut-être attracteur (noté « -M »)

(cf *exemple* 14)c'est un exemple électron π-électron π

Les principaux groupes ayant un effet mésomère donneur (cf figure 14), les principaux groupes ayant un effet mésomère attracteur (cf figure 15).

*Remarques :*

-l'effet mésomère: propagation est possible et infinie de l'effet mésomère s'il relayé par système ininterrompu de double liaisons conjuguée.

-l'intensité de l'effet mésomère va dépendre de l'électronégativité de l'élément chimique: plus l'électronégativité d'un atome augmente, moins il cède son doublet.

(cf *exemple* 15)

-l'intensité de l'effet mésomère est fonction de la taille de l'atome: plus la taille de l'atome augmente, plus la formation de double liaison est difficile (question d'encombrement)

(cf *exemple* 16)

-généralement dans les molécules les effets mésomère et inductif sont associés (cf schéma 24)

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| -M, -I | +M, +I | +M, -I |
|  |  |  |

Si les deux effets s'opposent c'est souvent l'effet mésomère qui l'emporte sur l'effet inductif (pour nous ce sera toujours le cas).