

Chimie Organique 1

4TBX 209 U

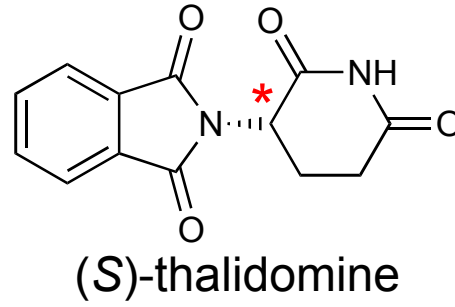
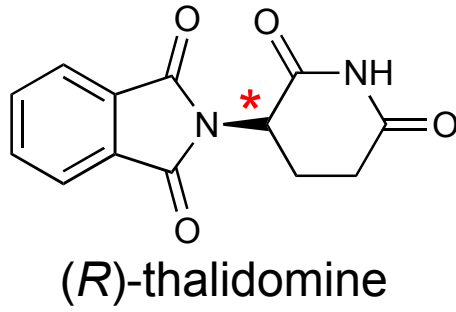
**Théories électroniques, structurales et
grands principes de la chimie organique**
**Réactivité de quelques composés
aliphatiques et aromatiques**

Denis Deffieux (denis.deffieux@u-bordeaux.fr)
Jean-Luc Pozzo (Jl.pozzo@ism.u-bordeaux1.fr)

SYLLABUS

- **16 cours**
- **17 TD** (2 groupes - Jean Luc Pozzo groupe A1
 - Denis Deffieux groupe A2)
- **1 DS (0,15)**
- **2 à 3 Tests** durant les cours **(0,10)**
- **Examen final DST (0,25)**
- Boites de **modèles moléculaires** (17 euros)
- Moodle (espace formation ENT)
- Application Socrative

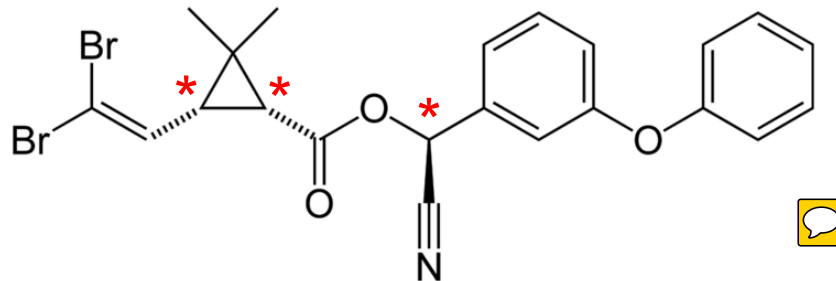
Thalidomide : antiémétique



tératogène



Deltaméthrine : insecticide



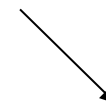
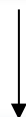
énantiomère : inactif



Objectif : comprendre la réactivité des molécules organiques



Structure de ces molécules



Partie I. (5 cours)

Structure géométrique

Liaison chimique :
La liaison covalente du
carbone : structure des alcanes

Isomérisie de conformation

Ethane, butan-2-ol

Cyclohexane

Sucres – forme cyclique

Stéréochimie

Enantiomérisie

Diastéréoisomérisie

Partie II. (5 cours)

Introduction à la notion de
réactivité - Structure
électronique

Types de réactions

Profils de réaction

Effets électroniques :

Effets inductifs

Effets mésomères

Types de réactifs :

Bases et Acides

Nucléophiles et Electrophiles

Intermédiaires réactionnels

Partie III. (6 cours)

Réactivité :

- des alcanes

- des alcènes

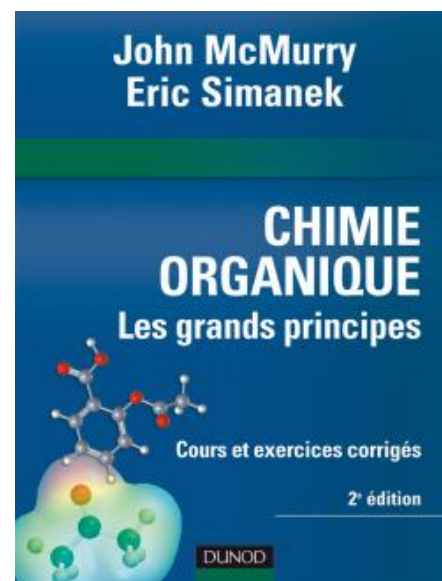
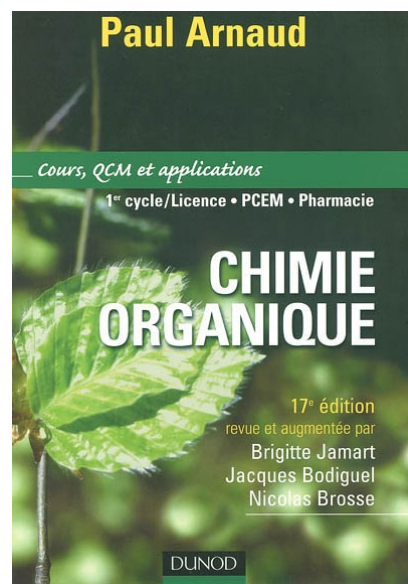
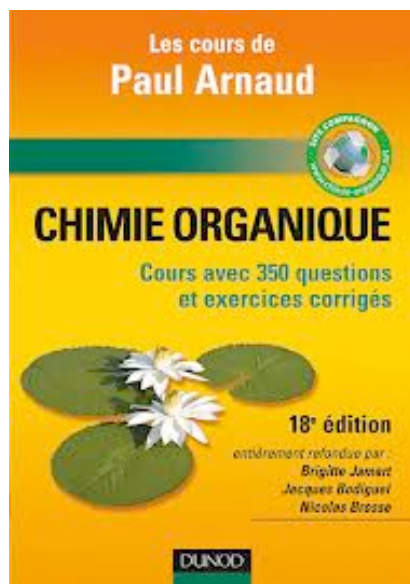
- des alcynes

- des aromatiques

- des composés halogénés

- des organomagnésiens

Lecture obligatoire



"Chimie Organique", Paul Arnaud (18^e et 17^e éditions)
PARTIE I : CHIMIE ORGANIQUE GÉNÉRALE

Objectif : comprendre la réactivité des molécules organiques



Structure de ces molécules

Paul Arnauld :

Chapitres 1-3

4-5, 12, 26

8-10, 12, 13-14

Partie I. (5 cours)

Structure géométrique

Liaison chimique :
La liaison covalente du
carbone : structure des alcanes

Isomérisation de conformation
Ethane, butan-2-ol
Cyclohexane
Sucres – forme cyclique

Stereochimie
Enantiomérisation
Diastéréoisomérisation

Partie II. (5 cours)

Introduction à la notion de
réactivité - Structure
électronique

Types de réactions
Profils de réaction

Effets électroniques :
Effets inductifs
Effets mésomères

Types de réactifs :
Bases et Acides
Nucléophiles et Electrophiles
Intermédiaires réactionnels

Partie III. (6 cours)

Réactivité :

- des alcanes
- des alcènes
- des alcynes
- des aromatiques
- des composés halogénés
- des organomagnésiens

Chapitre 1 : rappels - généralités sur la chimie organique

1. Définition

2. Éléments constitutifs des molécules organiques

TABLEAU PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS

<http://www.ktf-split.hr/periodni/fr/>

PÉRIODE	GROUPE																		GROUPE					
	1	2																	18	19				
1	1 1.0079 H HYDROGÈNE																		2 4.0026 He Hélium					
2	3 6.941 Li LITHIUM	4 9.0122 Be BÉRYLLIUM																	5 10.811 B BORE	6 12.011 C CARBONE	7 14.007 N AZOTE	8 15.999 O OXYGÈNE	9 18.998 F FLUOR	10 20.180 Ne NÉON
3	11 22.990 Na SODIUM	12 24.305 Mg MAGNÉSium																	13 26.982 Al ALUMINIUM	14 28.086 Si SILICIUM	15 30.974 P PHOSPHORE	16 32.065 S SULFURE	17 35.453 Cl CHLORE	18 39.948 Ar ARGON
4	19 39.098 K POTASSIUM	20 40.078 Ca CALCIUM	21 44.956 Sc SCANDIUM	22 47.867 Ti TITANE	23 50.942 V VANADIUM	24 51.996 Cr CHROME	25 54.938 Mn MANGANÈSE	26 55.845 Fe FER	27 58.933 Co COBALT	28 58.693 Ni NICKEL	29 63.546 Cu CUIVRE	30 65.39 Zn ZINC	31 69.723 Ga GALLIUM	32 72.64 Ge GERMANIUM	33 74.922 As ARSENIC	34 78.96 Se SÉLÉNIUM	35 79.904 Br BROME	36 83.80 Kr KRYPTON						
5	37 85.468 Rb RUBIDIUM	38 87.62 Sr STRONTIUM	39 88.906 Y YTRIUM	40 91.224 Zr ZIRCONIUM	41 92.905 Nb NIObIUM	42 95.94 Mo MOLYBDÈNE	43 (98) Tc TECHNÉTIUM	44 101.07 Ru RUTHÉNIUM	45 102.91 Rh RHODIUM	46 106.42 Pd PALLADIUM	47 107.87 Ag ARGENT	48 112.41 Cd CADMIUM	49 114.82 In INDIUM	50 118.71 Sn ÉTAIN	51 121.76 Sb ANTIMOINE	52 127.6 Te TELLURE	53 126.90 I IODE	54 131.29 Xe XÉNON						
6	55 132.91 Cs CÉSium	56 137.33 Ba BARYUM	57-71 La-Lu Lanthanides	72 178.49 Hf HAFNIUM	73 180.95 Ta TANTALE	74 183.84 W TUNGSTÈNE	75 186.21 Re RHÉNIUM	76 190.23 Os OSMIUM	77 192.22 Ir IRIDIUM	78 195.08 Pt PLATINE	79 196.97 Au OR	80 200.59 Hg MERCURE	81 204.38 Tl THALLIUM	82 207.2 Pb PLOMB	83 208.98 Bi BISMUTH	84 (209) Po POLONIUM	85 (210) At ASTATE	86 (222) Rn RADON						
7	87 (223) Fr FRANCIUM	88 (226) Ra RADIUM	89-103 Ac-Lr Actinides	104 (261) Rf RUTHERFORDIUM	105 (262) Db DUBNIUM	106 (266) Sg SEABORGIUM	107 (264) Bh BOHRIUM	108 (277) Hs HASSIUM	109 (268) Mt MEITNERIUM	110 (281) Uun UNUNNIUM	111 (272) Uuu UNUNNIUM	112 (285) Uub UNUNBIUM		114 (289) Uuq UNUNQUADIUM										

Lanthanides

57 138.91 La LANTHANE	58 140.12 Ce CÉRIUM	59 140.91 Pr PRASEODYME	60 144.24 Nd NÉODYME	61 (145) Pm PROMÉTHIUM	62 150.36 Sm SAMARIUM	63 151.96 Eu EUROPIUM	64 157.25 Gd GADOLINIUM	65 158.93 Tb TERBIUM	66 162.50 Dy DYSPROBIUM	67 164.93 Ho HOLMIUM	68 167.26 Er ERBIUM	69 168.93 Tm THULIUM	70 173.04 Yb YTTÉRIUM	71 174.97 Lu LUTÉTIUM
------------------------------------	----------------------------------	--------------------------------------	-----------------------------------	-------------------------------------	------------------------------------	------------------------------------	--------------------------------------	-----------------------------------	--------------------------------------	-----------------------------------	----------------------------------	-----------------------------------	------------------------------------	------------------------------------

Actinides

89 (227) Ac ACTINIUM	90 232.04 Th THORIUM	91 231.04 Pa PROTACTINIUM	92 238.03 U URANIUM	93 (237) Np NEPTUNIUM	94 (244) Pu PLUTONIUM	95 (243) Am AMÉRICIUM	96 (247) Cm CURIUM	97 (247) Bk BERKÉLIUM	98 (251) Cf CALIFORNIUM	99 (252) Es EINSTEINIUM	100 (257) Fm FERMIUM	101 (258) Md MENDELÉVIUM	102 (259) No NOBÉLIUM	103 (262) Lr LAWRENCIUM
-----------------------------------	-----------------------------------	----------------------------------------	----------------------------------	------------------------------------	------------------------------------	------------------------------------	---------------------------------	------------------------------------	--------------------------------------	--------------------------------------	-----------------------------------	---------------------------------------	------------------------------------	--------------------------------------

(1) Pure Appl. Chem., 73, No. 4, 667-683 (2001)
La masse atomique relative est donnée avec cinq chiffres significatifs. Pour les éléments qui n'ont pas de nucléides stables, la valeur entre parenthèses indique le nombre de masse de l'isotope de l'élément ayant la durée de vie la plus grande.
Toutefois, pour les trois éléments Th, Pa et U qui ont une composition isotopique terrestre connue, une masse atomique est indiquée.

Editor: Michel Ditiu

Tableau Périodique des éléments et électronégativité approchée

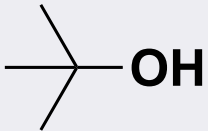
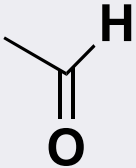

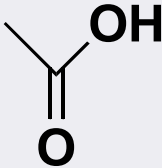
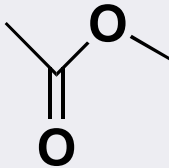
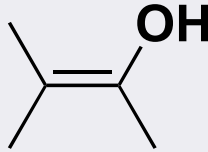
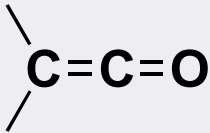
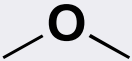
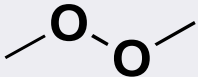
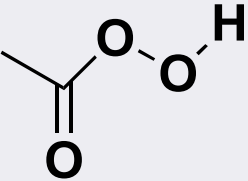
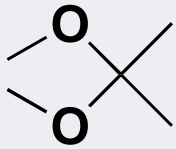
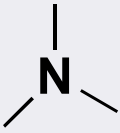

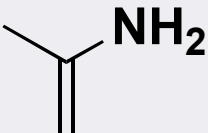
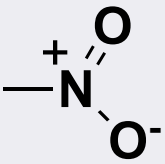
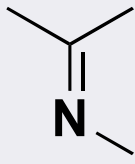
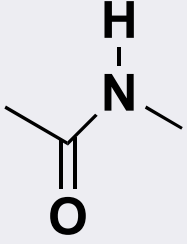
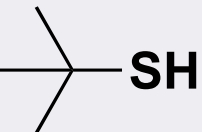
H 2,2							He
Li 1	Be 1,5	B 2	C 2,5	N 3	O 3,5	F 4	Ne
Na 0,9	Mg 1,3	Al 1,6	Si 1,9	P 2,2	S 2,6	Cl 3,2	Ar
K 0,8	Ca 1					Br 3	
						I 2,7	

A savoir

Chapitre 1 : rappels - généralités sur la chimie organique

- 1. Définition**
- 2. Éléments constitutifs des molécules organiques**
- 3. Formules moléculaire brute**
- 4. Formules développée plane**
- 5. Nomenclature - *Paul Arnauld : Chapitre 7***
- 6. Groupements fonctionnels**

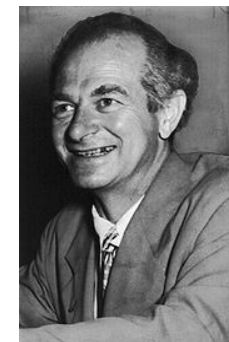
Quelques groupements fonctionnels

					
alcool	aldéhyde	cétone	acide carboxylique	ester	énol
					
cétène	éther	péroxyde	péracide	cétal	amine
					
nitrile	énamine	organonitré	imine	amide	thiol

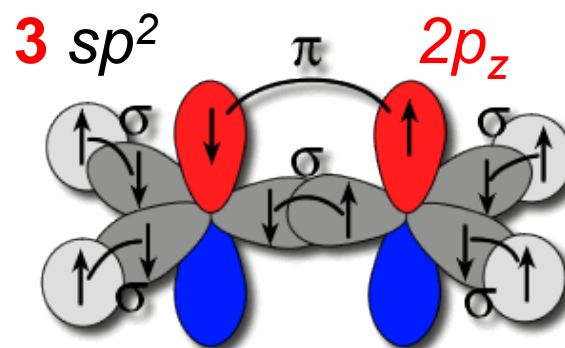
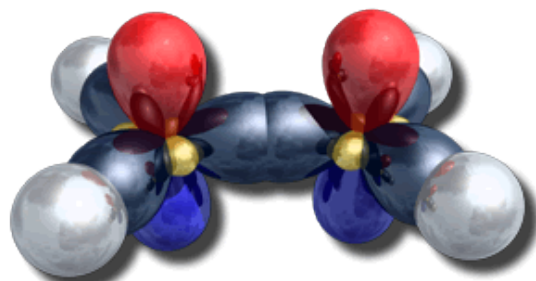
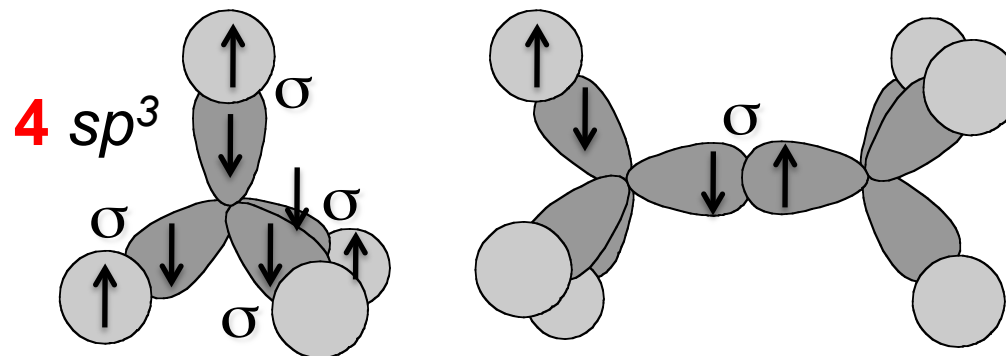
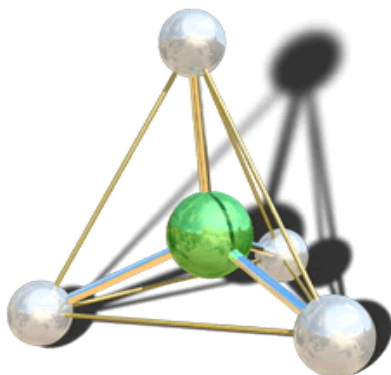
Chapitre 2 : l'isomérisation

1. Définition
2. Isomérisation de constitution
3. Géométrie moléculaire

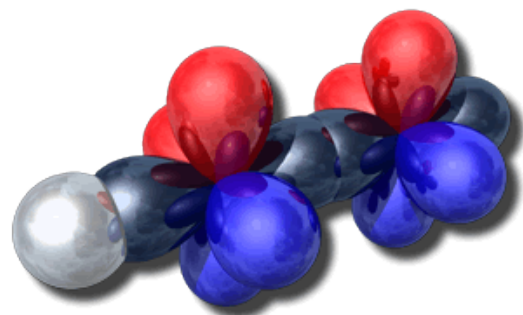
Rappels : géométrie moléculaire



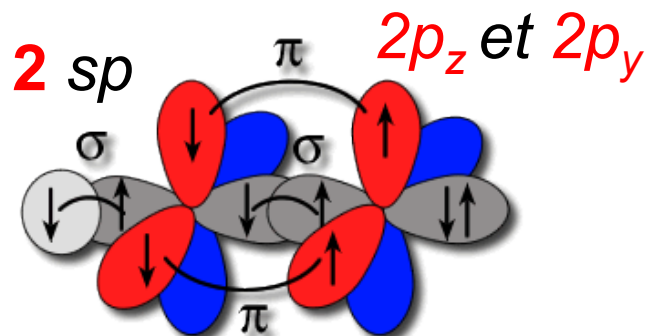
L. Pauling
en 1954



C-H 1,07 Å
439 kJ/mol



C-C 1,54 Å
377 kJ/mol



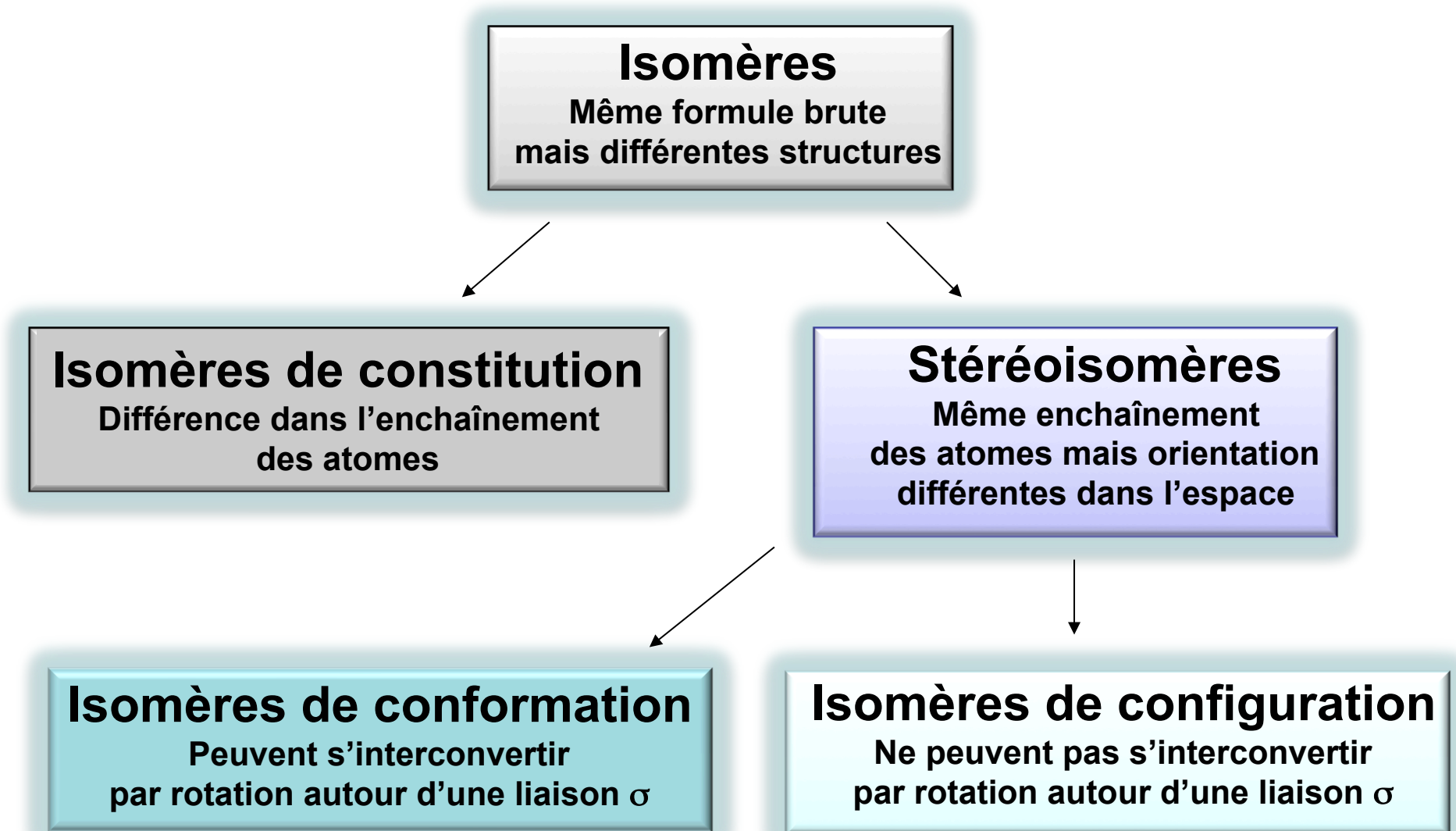
C=C 1,34 Å
682 kJ/mol

C≡C 1,20 Å
962 kJ/mol

Chapitre 2 : l'isomérisation

1. Définition
2. Isomérisation de constitution
3. Géométrie moléculaire
4. Stéréoisomérisation

Chapitre 2 : l'isomérisation



Chapitre 2 : l'isomérisie

5. Méthodes de représentation graphique des molécules



La Cité idéale (1475), Piero della Francesca

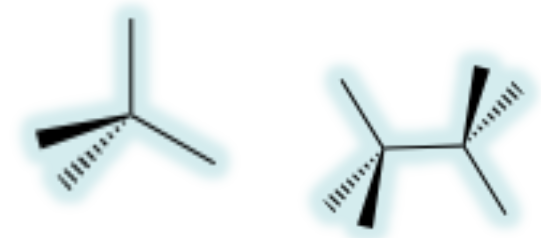


L'École d'Athènes, (1510-1511) Raphaël Palais du Vatican

Chapitre 2 : l'isomérisie

5. Méthodes de représentation graphique des molécules

a. Représentation de Cram



b. Projection de Newman

- Adaptée à l'étude des conformations



c. Projection de Fischer

- Adaptée à l'étude des configurations

- Sucres

- Acides aminés



Chapitre 3 : stéréoisomérie de conformation

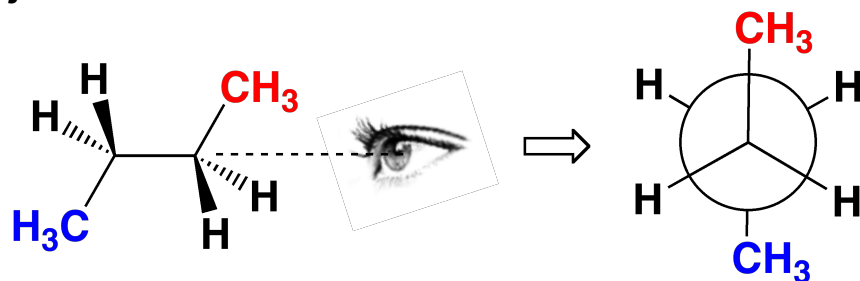
1. Analyse conformationnelle d'une courbe de torsion : cas de l'éthane

a. Principe de la libre rotation

Energie de torsion ou **tension de Pitzer**

due à la répulsion des nuages électroniques des liaisons C-H et C-H ou C-H et C-CH₃ en conformation éclipsée :

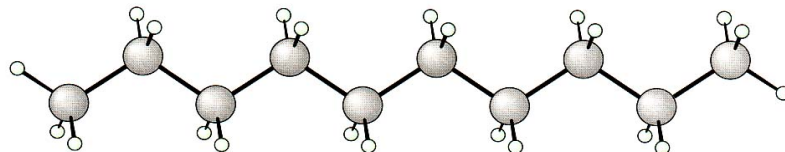
b. Projection de Newman



c. Courbe de torsion de l'éthane (anim.)

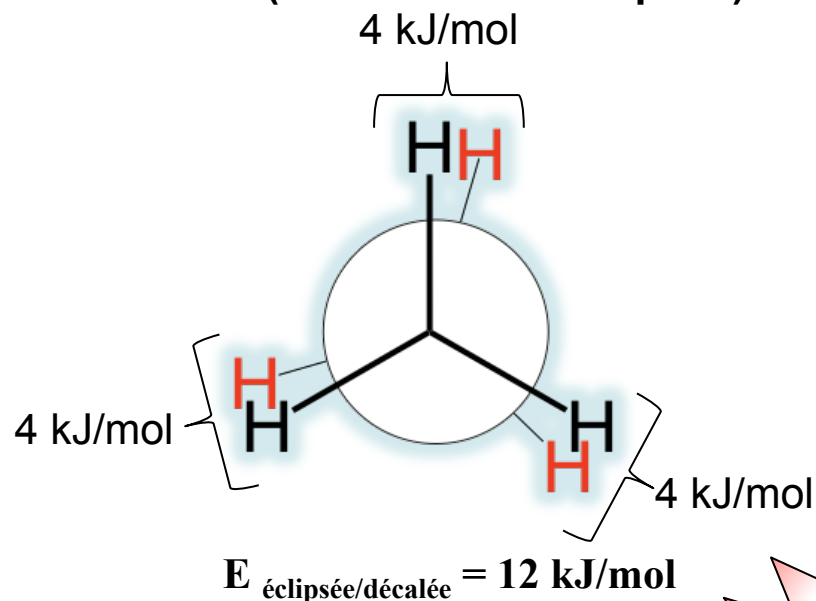
2. Courbe de torsion du butane (anim.)

3. Généralisation aux alcanes linéaires

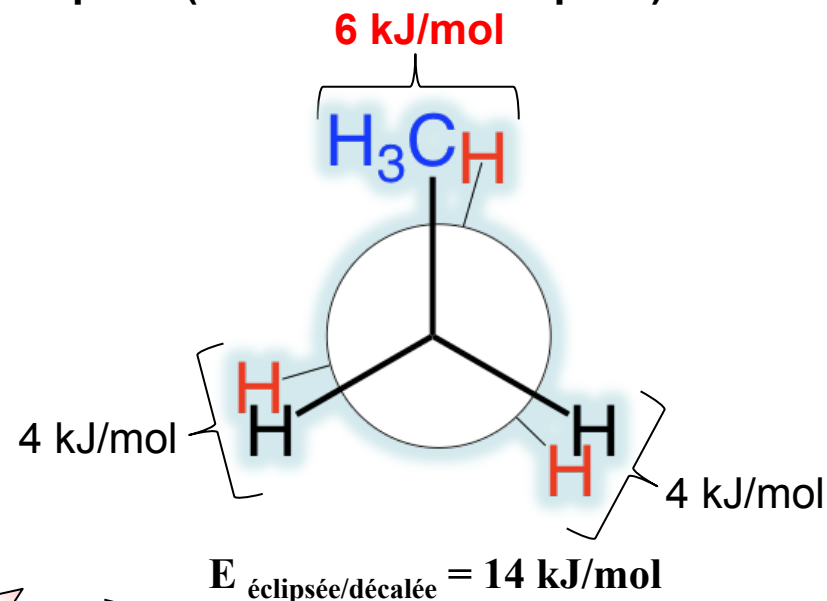


Chapitre 3 : stéréoisomérie de conformation

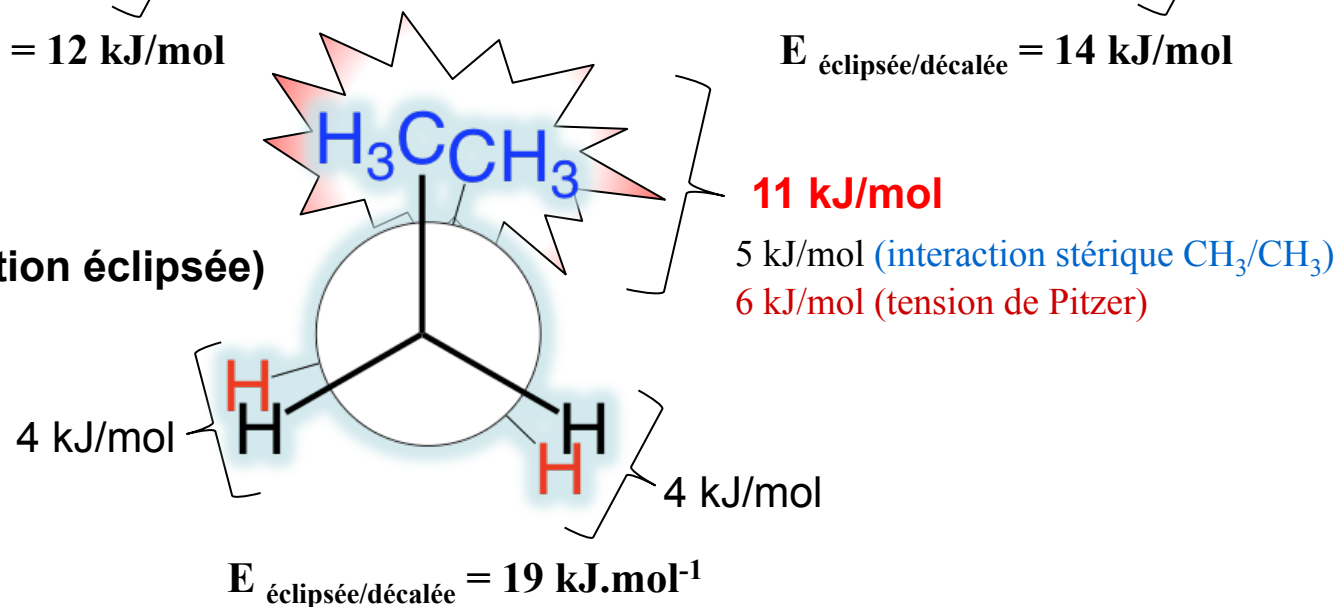
Ethane (conformation éclipsée)



Propane (conformation éclipsée)



Butane (conformation éclipsée)



Chapitre 3 : stéréoisomérie de conformation

4. Série cyclique

a. Stabilité - enthalpie de combustion



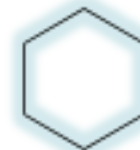
60°



90°

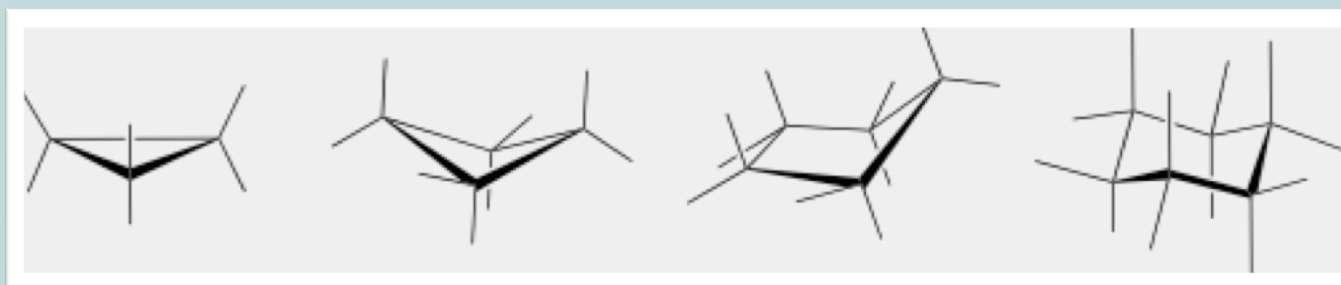


108°



120°

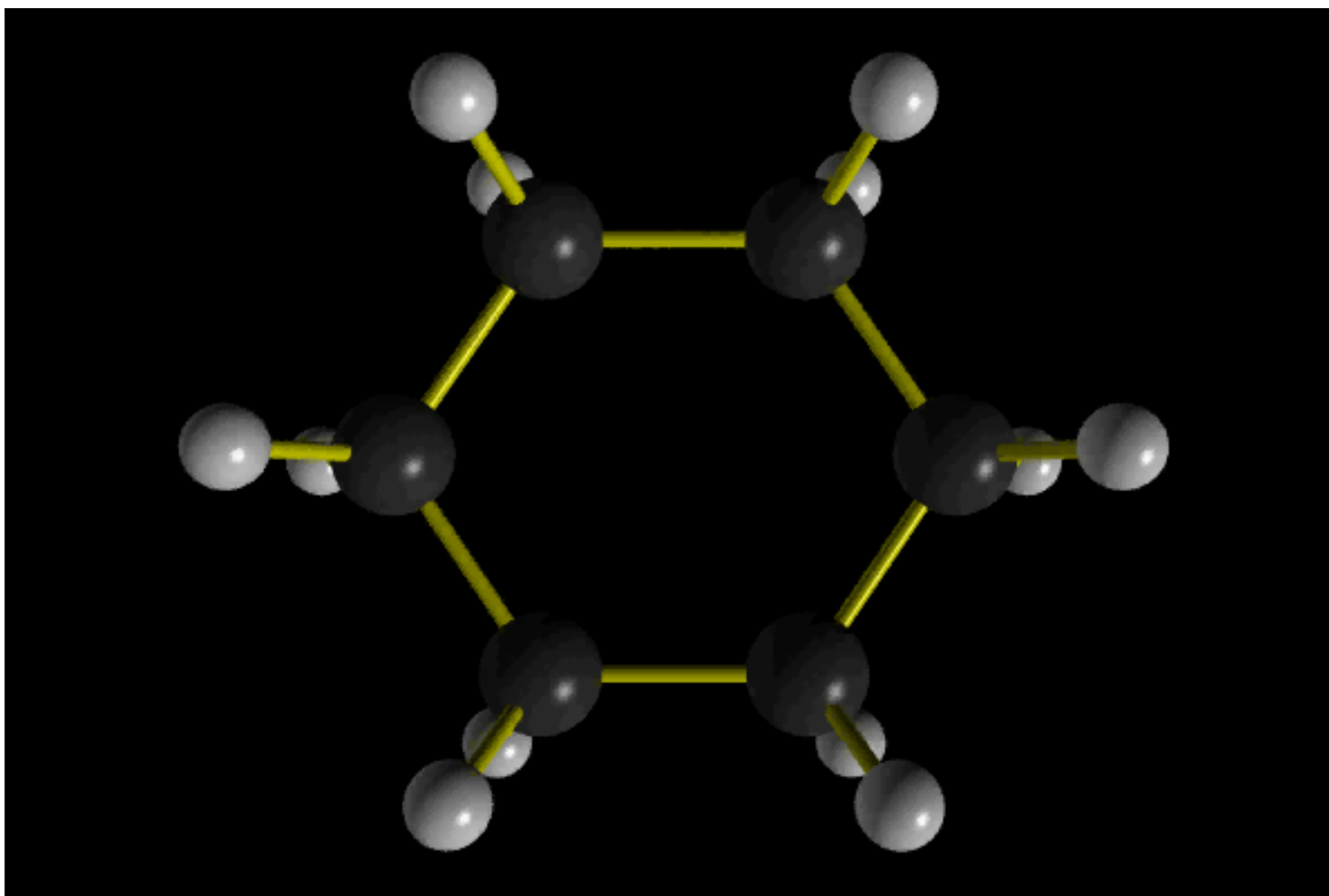
- Tension d'angle ou tension de Baeyer
- Tension de Pitzer
- Tension de Van der Waals



Chapitre 3 : stéréoisomérie de conformation

4. Série cyclique

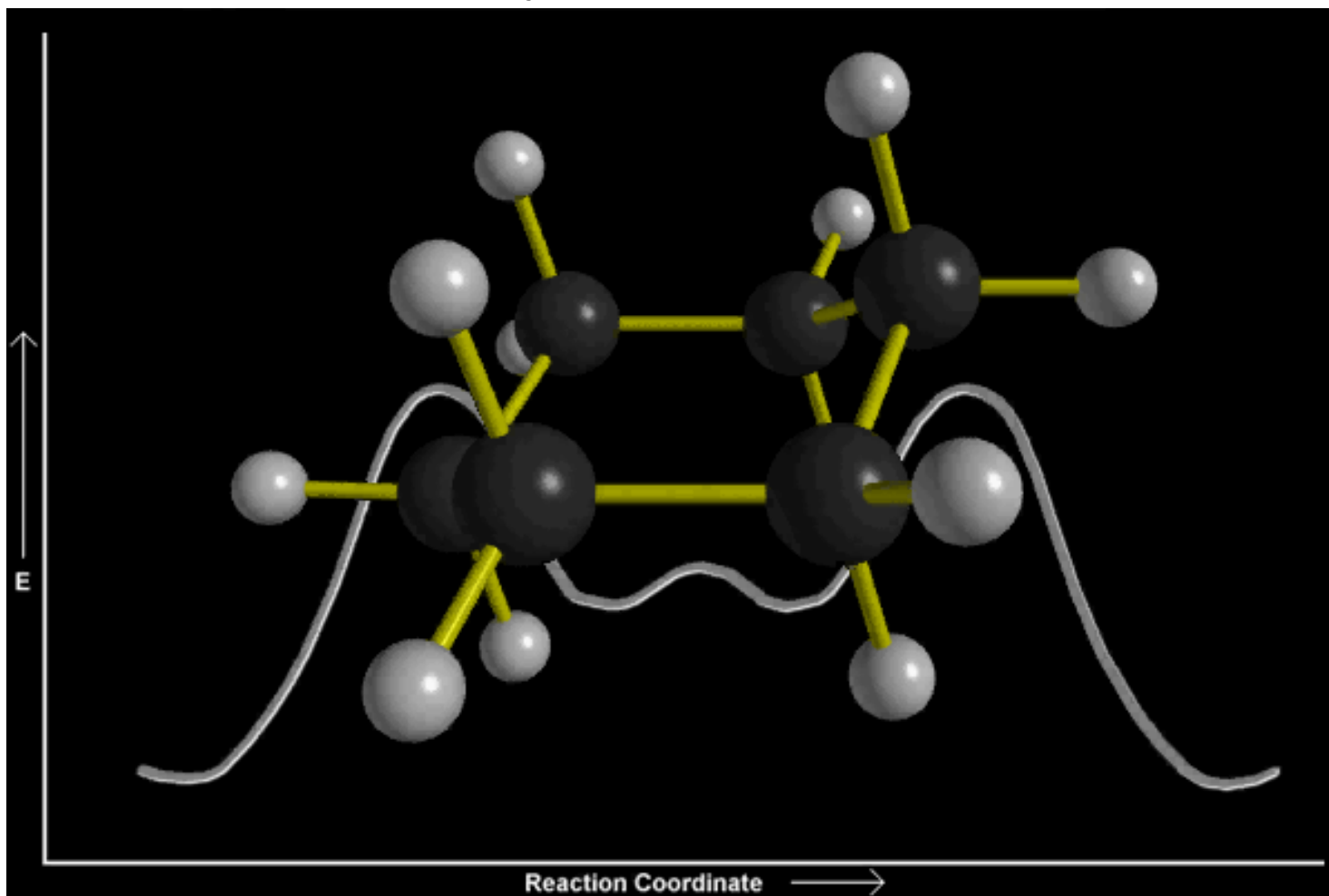
b. Cas du cyclohexane



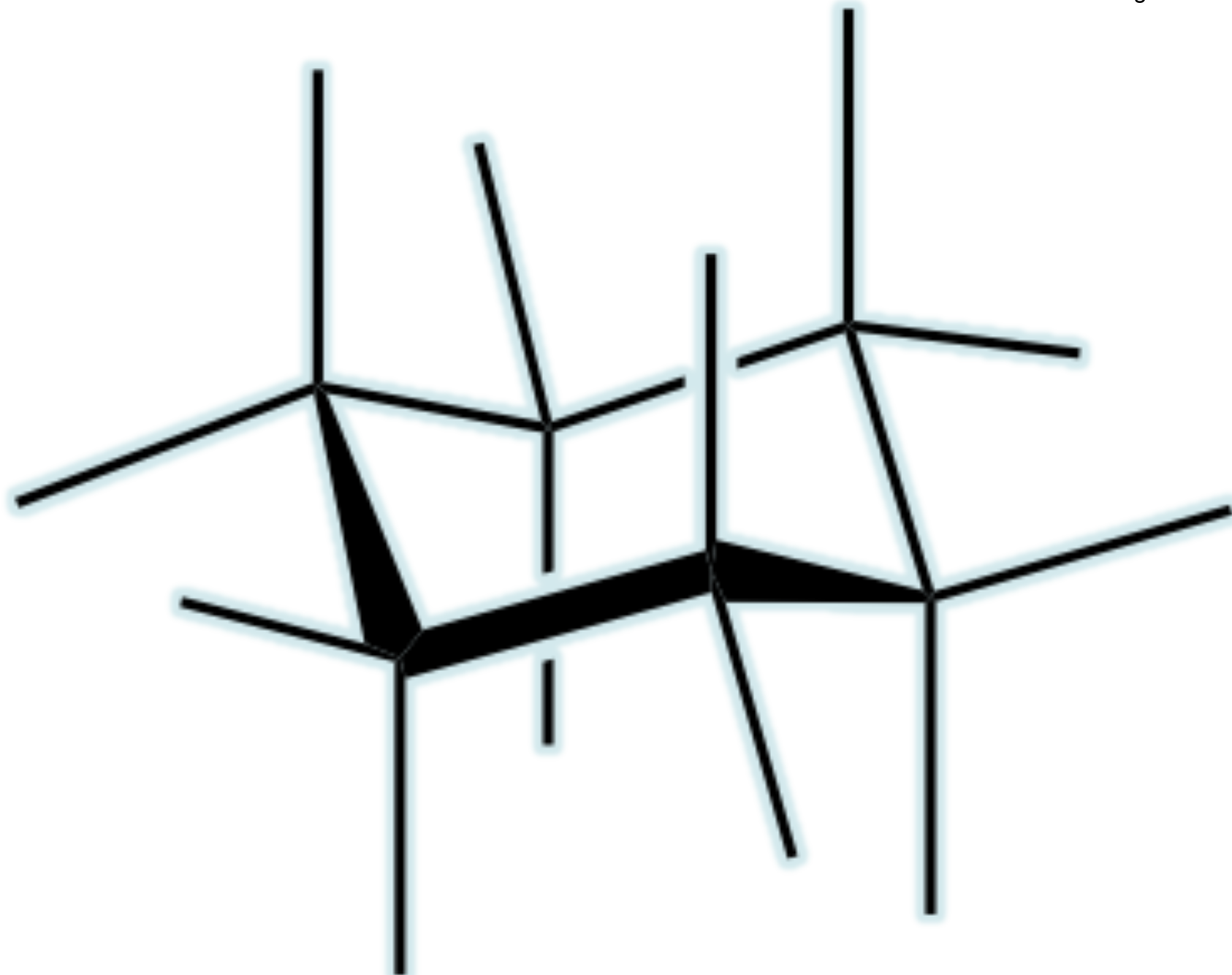
Chapitre 3 : stéréoisomérie de conformation

4. Série cyclique

b. Cas du cyclohexane



Barrière de potentiel = $44 \text{ kJ.mol}^{-1} < 100 \text{ kJ.mol}^{-1}$

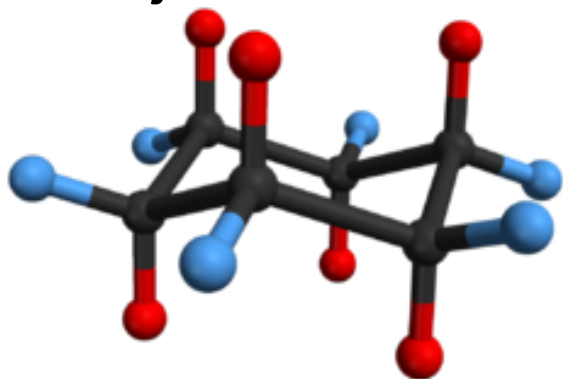


Chapitre 3 : stéréoisomérie de conformation

4. Série cyclique

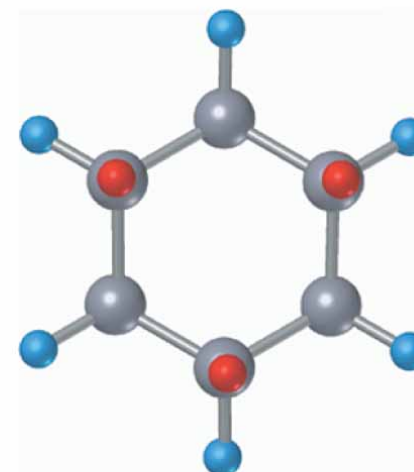
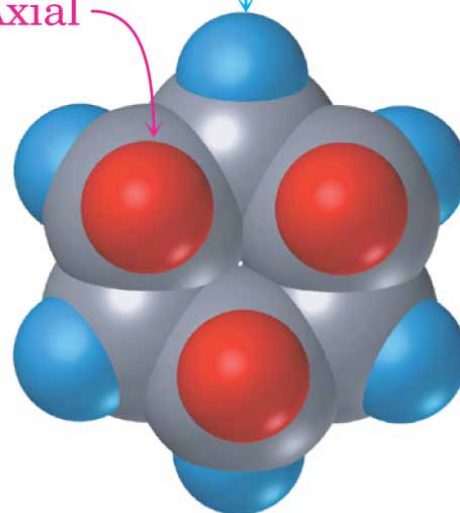
d. Cas du cyclohexane

Projection de Newman

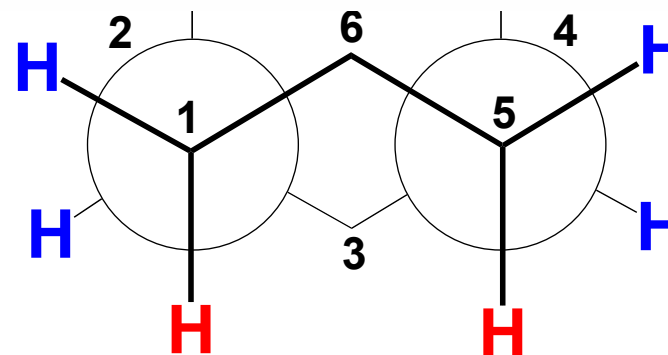
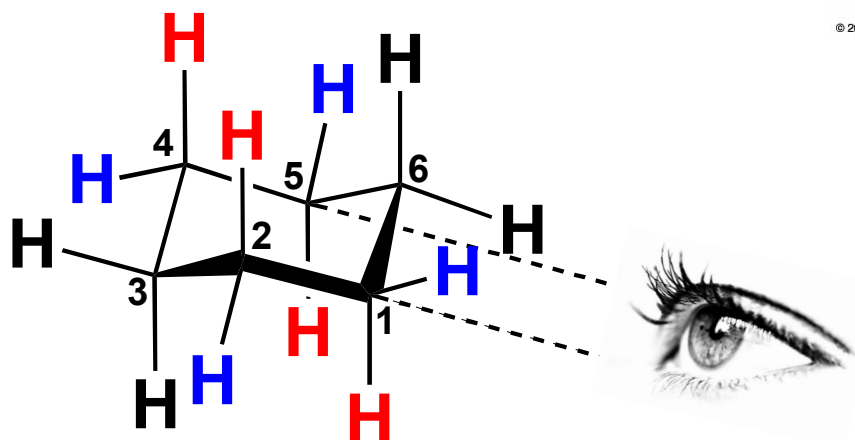


Equatorial

Axial



© 2004 Thomson/Brooks Cole

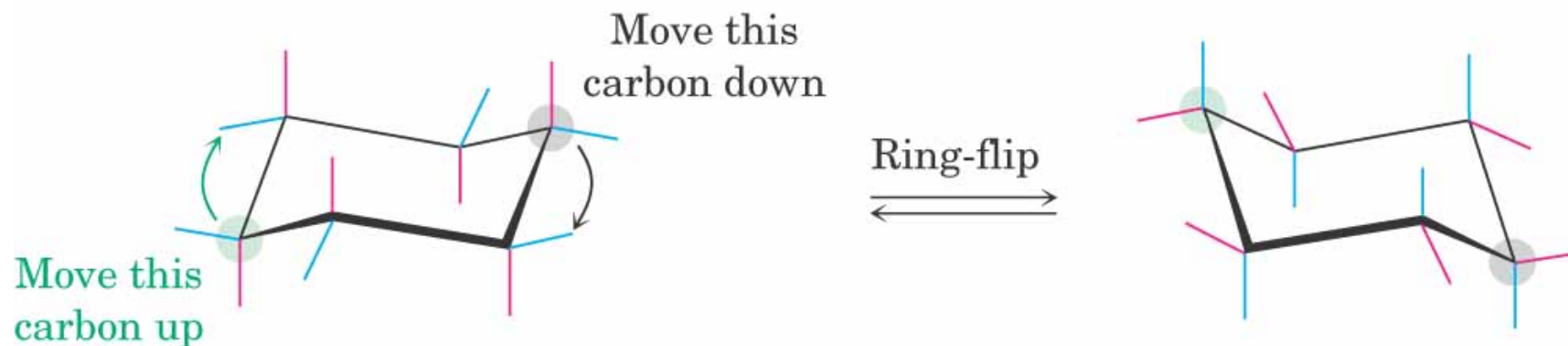
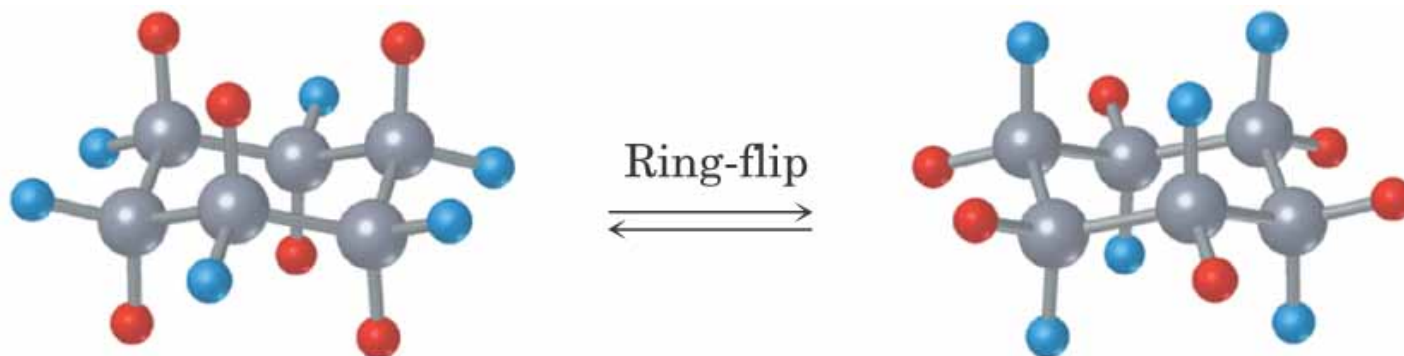


Chapitre 3 : stéréoisomérie de conformation

4. Série cyclique

b. Cyclohexane

Interconversion chaise-chaïse

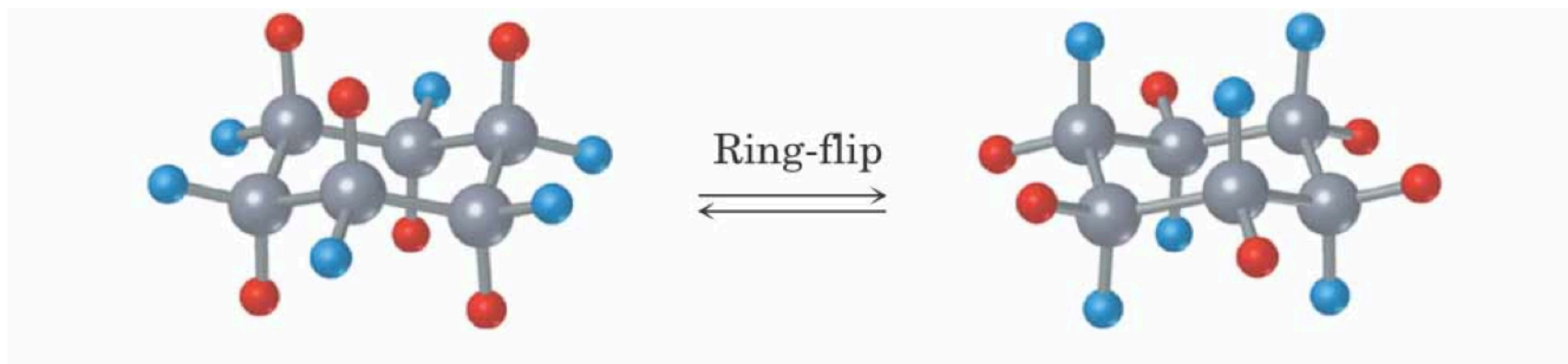


Chapitre 3 : stéréoisomérie de conformation

4. Série cyclique

b. Cyclohexane

Interconversion chaise-chaise

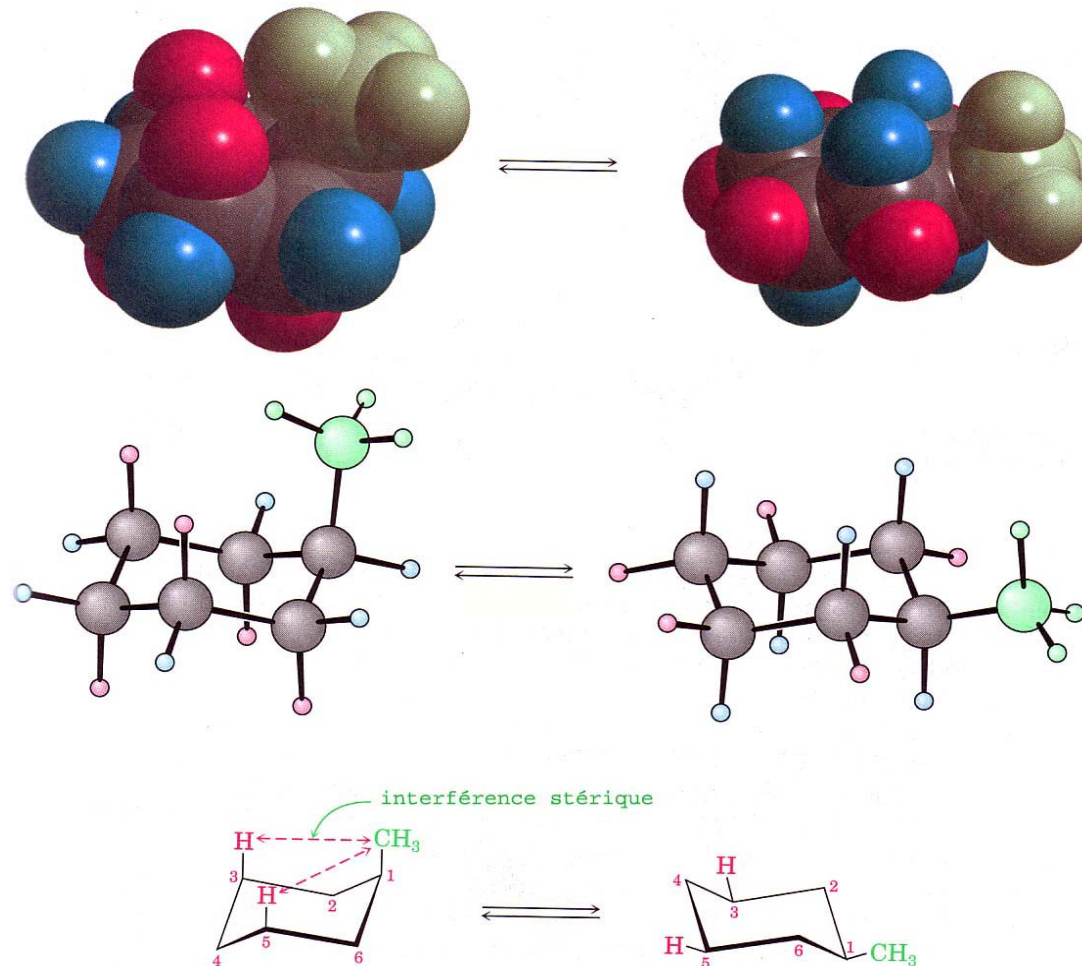


- Toutes les liaisons axiales deviennent équatoriales
- Toutes les liaisons équatoriales deviennent axiales
- Les liaisons vers le “haut” restent vers le “hauté”
- Les liaisons vers le “bas” restent vers le “bas”

Chapitre 3 : stéréoisomérie de conformation

4. Série cyclique

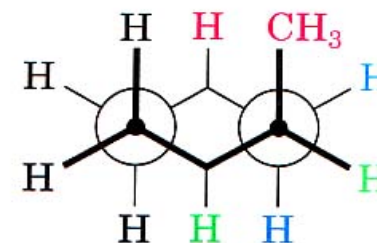
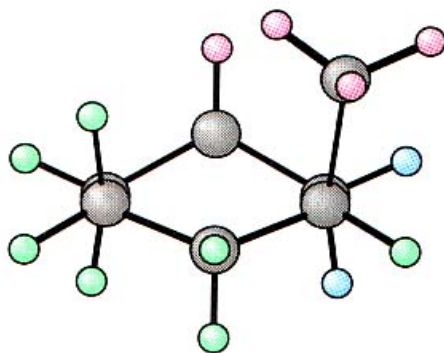
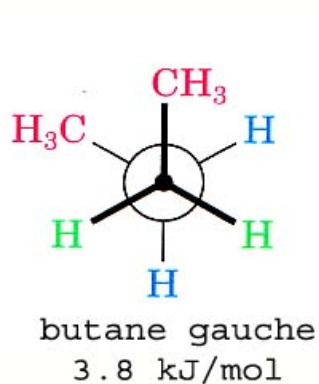
c. Cas du méthylcyclohexane



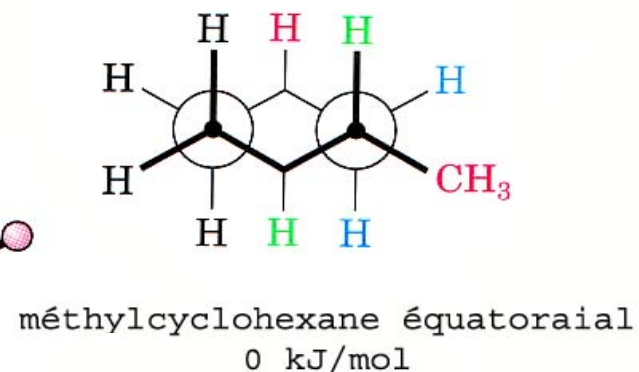
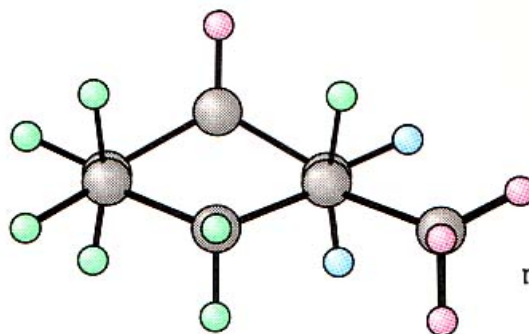
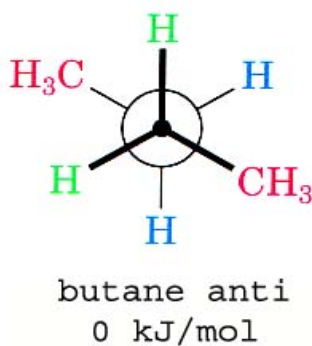
Chapitre 3 : stéréoisomérisie de conformation

4. Série cyclique

c. Cas du méthylcyclohexane



2 interactions 1,3-diaxiales

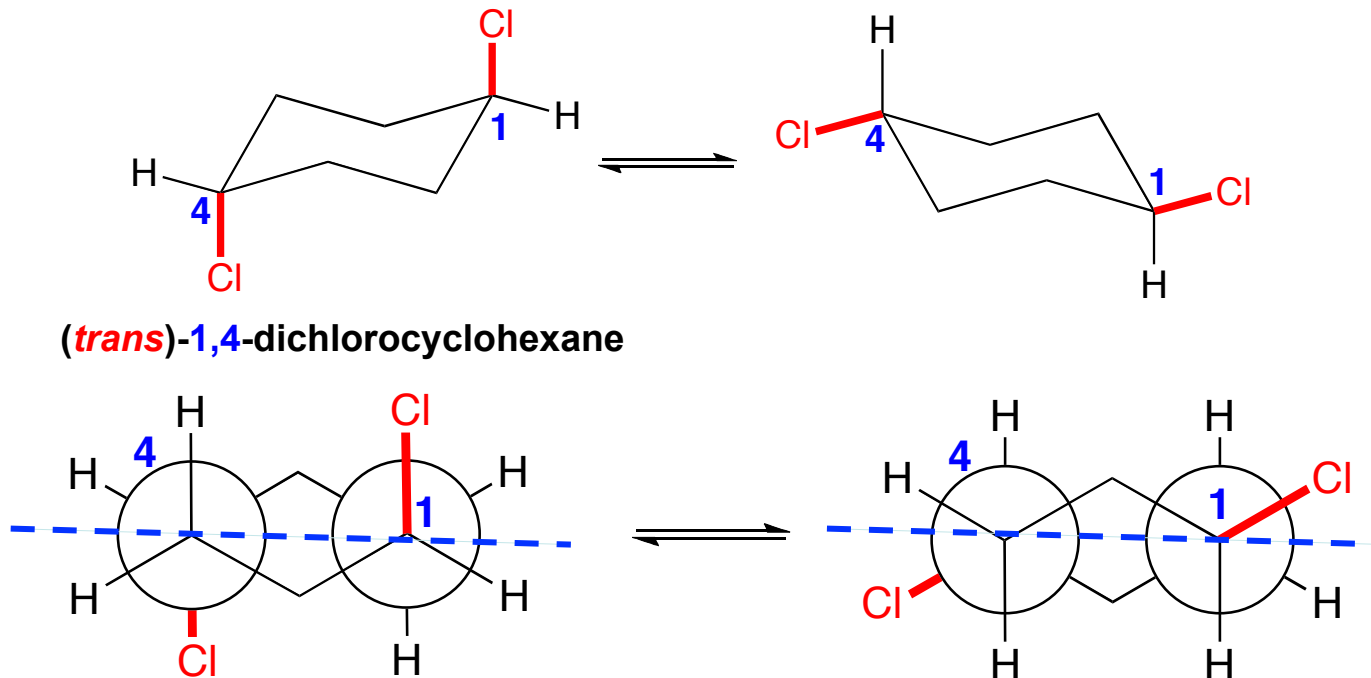
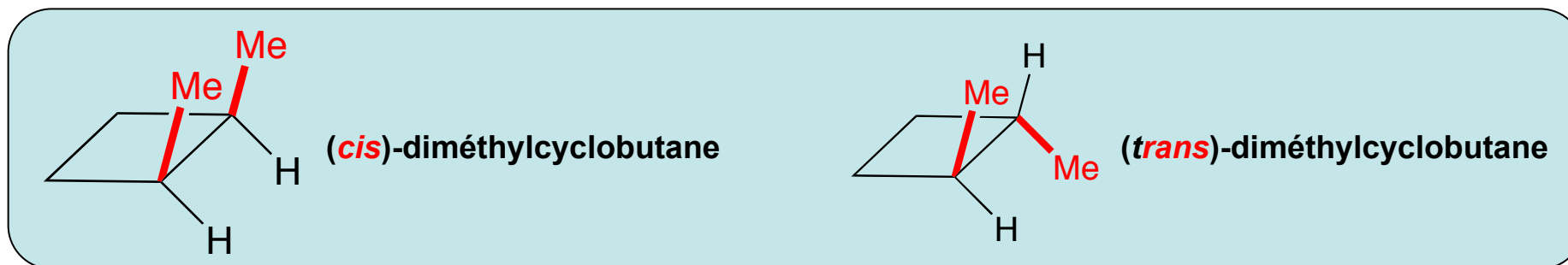


Règle de BARTON

Chapitre 3 : stéréoisomérisie de conformation

4. Série cyclique

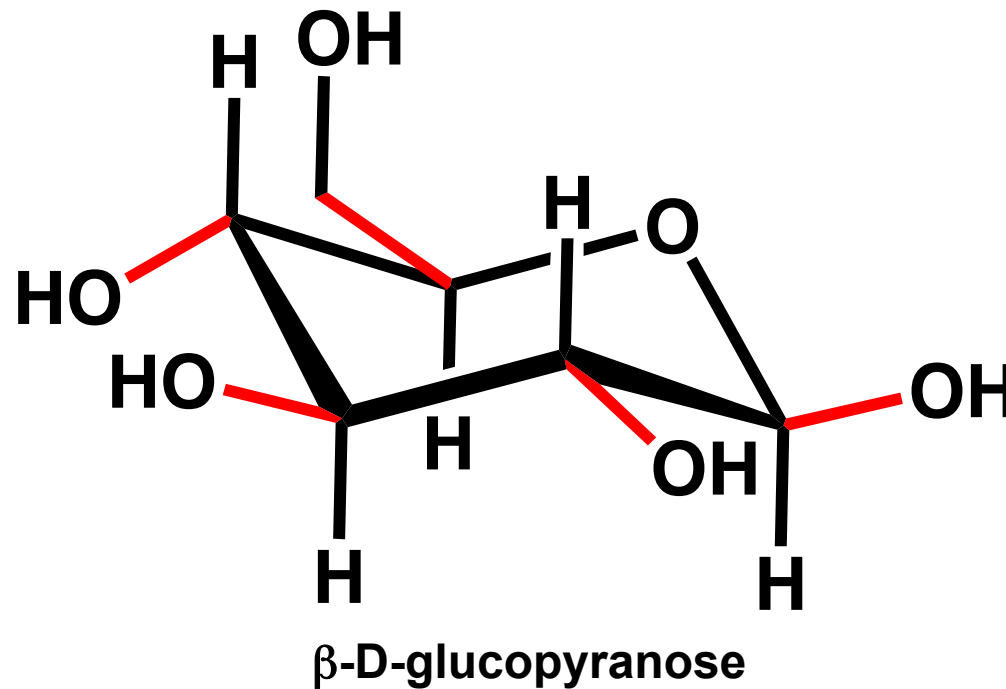
d. Nomenclature (*cis* – *trans*)



Chapitre 3 : stéréoisomérisie de conformation

4. Série cyclique

e. Cas du glucose ($C_6H_{12}O_6$)

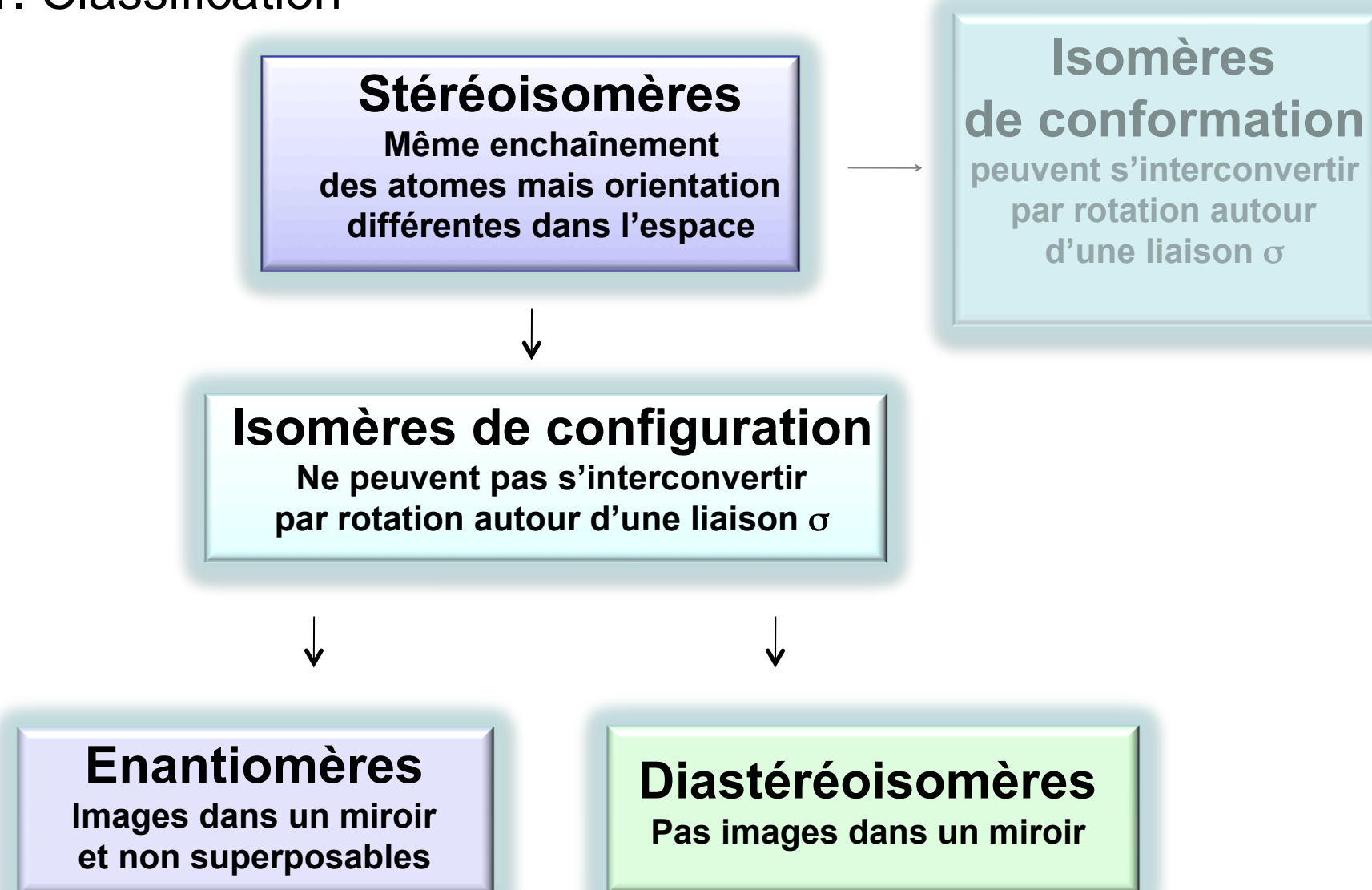


Conformation la plus stable

Tous les substituants sont en position équatoriale

Chapitre 4 : stéréoisomérisation de configuration

1. Classification



Chapitre 4 : stéréoisomérisation de configuration

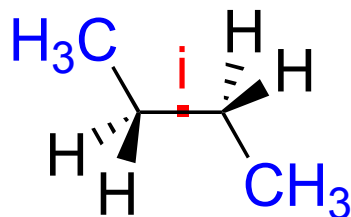
2. Enantiomérisation

a. Définition

Un objet est chiral lorsque son image spéculaire (à travers un miroir) ne lui est pas superposable (anim.)

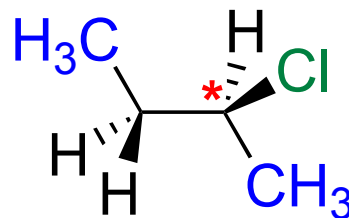
Une molécule est chirale si elle ne possède ni plan, ni centre de symétrie

Centre
de symétrie



Achirale

Absence de centre
de symétrie (et de plan)

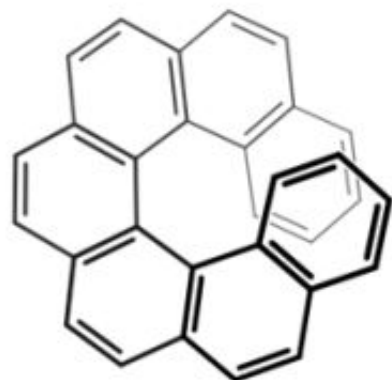


Chirale

Chapitre 4 : stéréoisomérisation de configuration

2. Enantiomérisation

a. Définition

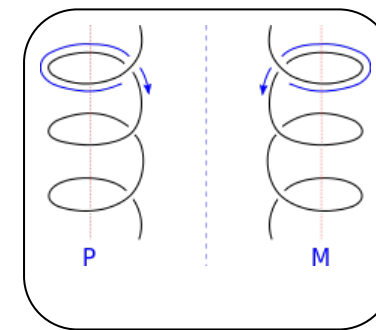


P (plus)

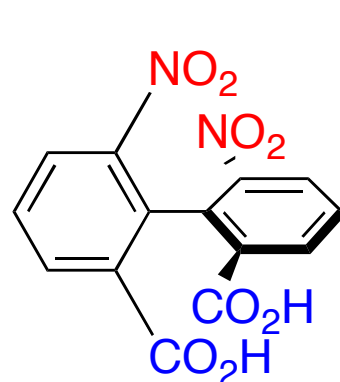
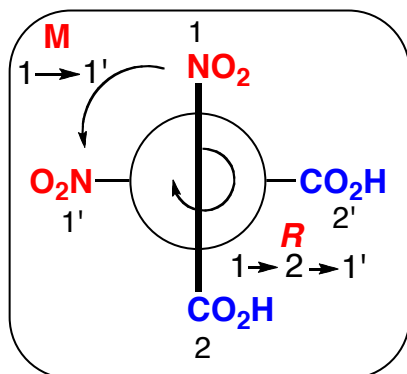
miroir



M (minus)

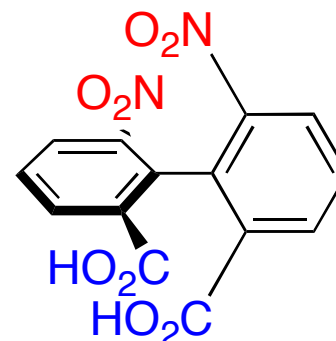


heptahélicène



M = R

mirror



P = S

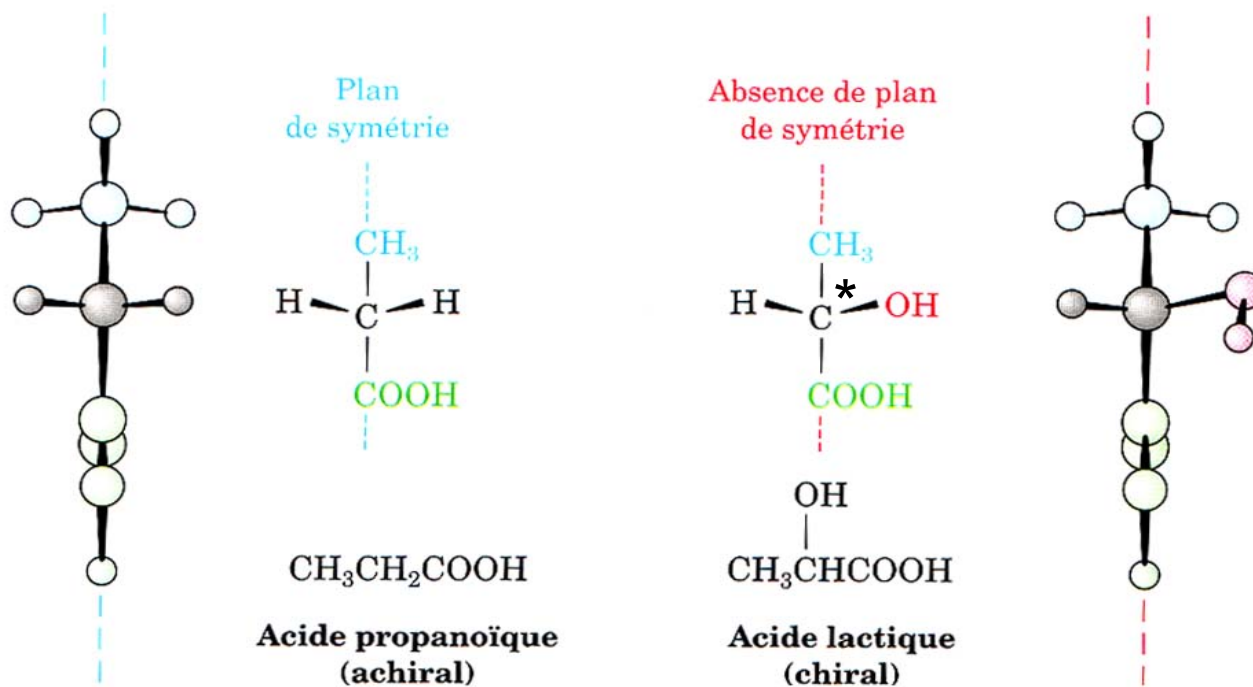
atropoisomères
=
énantiomères

Cependant, la présence d'un carbone asymétrique rend obligatoirement la molécule chirale

Chapitre 4 : stéréoisomérie de configuration

2. Enantiométrie

b. Carbone asymétrique



Carbone central de l'acide lactique est un centre chiral : carbone asymétrique *

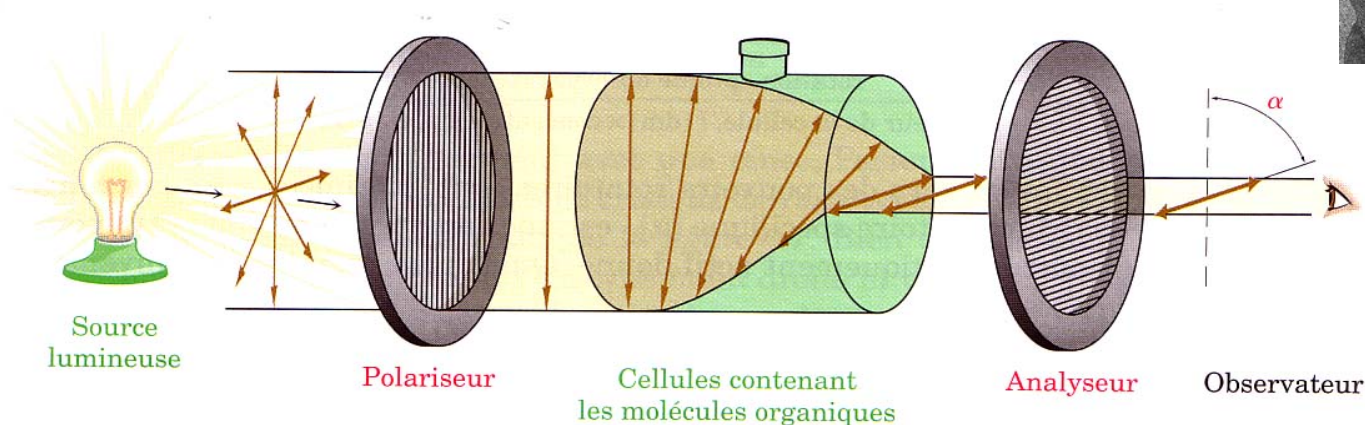
Chapitre 4 : stéréoisométrie de configuration

2. Enantiométrie

c. Propriétés (anim.)



J.B. Biot
(1774-1862)



Pouvoir rotatoire spécifique (loi de BIOT)

rotation optique α (°)

$$[\alpha]_D^T = \frac{\text{rotation optique } \alpha \text{ (°)}}{\text{longueur de la cellule, } l \text{ (dm)} \times \text{concentration, } C \text{ (g.mL)}} = \alpha / l \times C$$

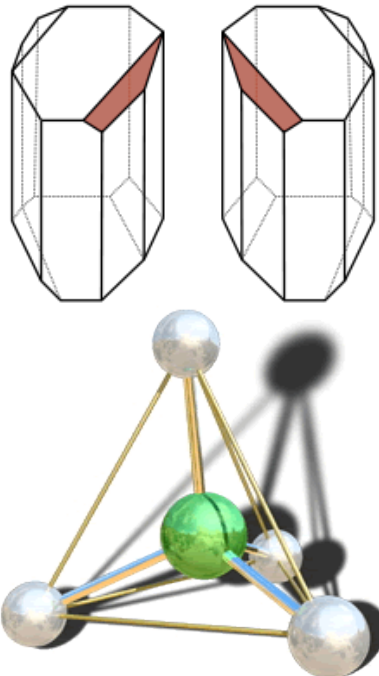
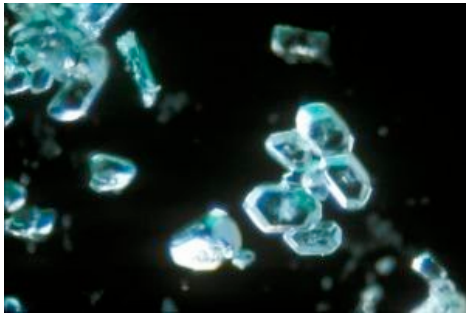
Longueur d'onde de la raie D du sodium = 589,6 nm , T = 25°C

$\alpha > 0$: dextrogyre : d ou (+)

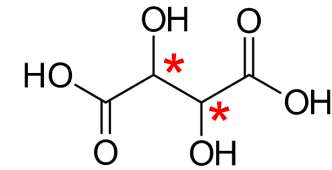
$\alpha < 0$: lévogyre : l ou (-)

Chapitre 4 : stéréoisomérisation de configuration

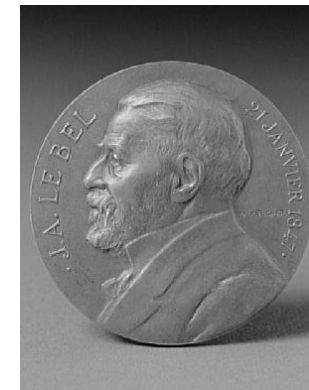
2. Enantiomérisation d. Historique



**L. Pasteur
(1822-1895)**
Racemic tartaric acid



**J. H. van't Hoff
(1852-1911)**

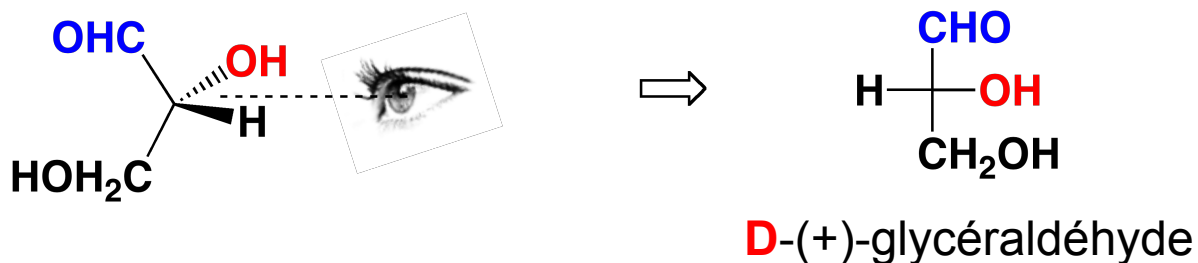


**J.A. Le Bel
(1847-1930)**

Chapitre 4 : stéréoisomérisation de configuration

2. Enantiomérisation

e. Projection de Fischer et nomenclature



Le(s) carbone(s) asymétrique(s) occupe le point d'intersection de deux lignes formant une croix

1. La chaîne carbonée la plus longue est dessinée verticalement
2. L'atome de **carbone le plus oxydé** est placé en haut de la verticale
3. Les groupes sur l'horizontale pointent vers l'avant

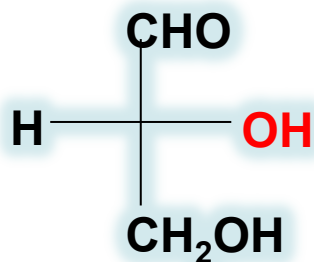
Si le groupement **OH** est à droite la molécule est appelée **D**
(si le groupement **OH** est à gauche, la molécule est appelée **L**)

Chapitre 4 : stéréoisomérisation de configuration

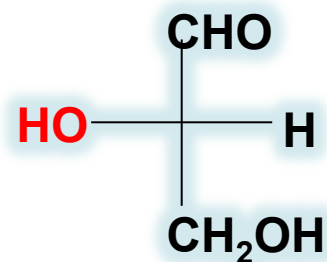
2. Enantiomérisation

e. Projection de Fischer et nomenclature

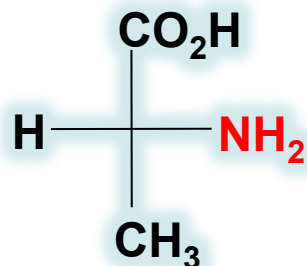
Série D et L pour les sucres et les α -amino acides



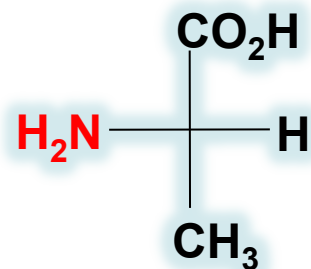
D-(+)-glycéraldéhyde



L-(-)-glycéraldéhyde



D-(-)-alanine

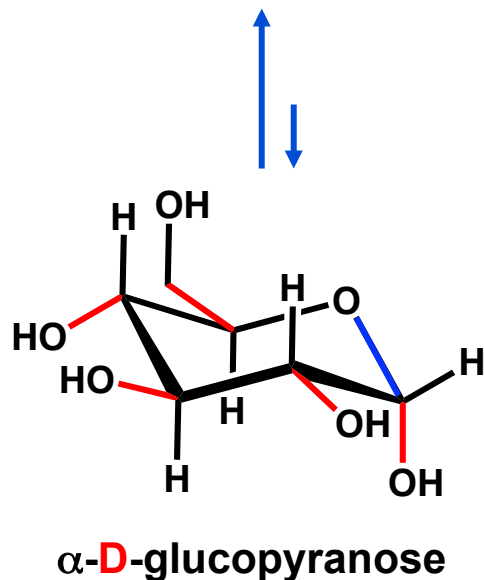
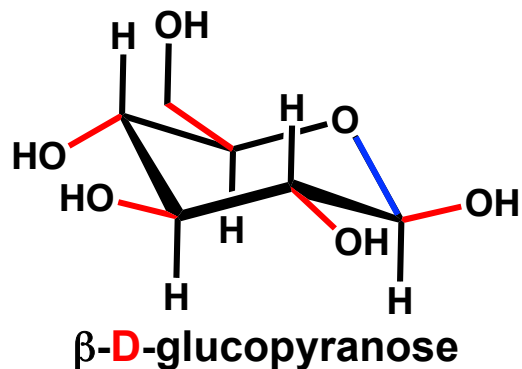


L-(+)-alanine

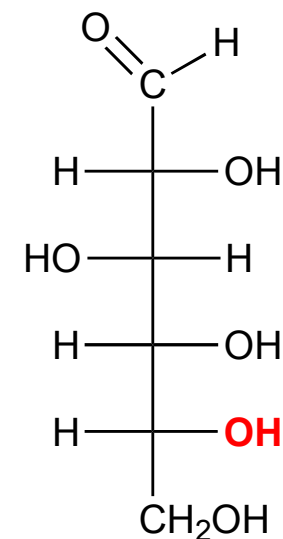
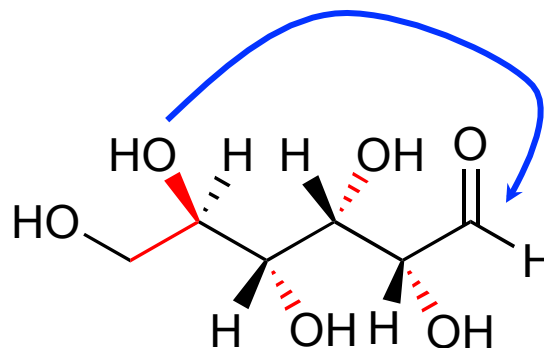
Chapitre 4 : stéréoisomérie de configuration

2. Enantiométrie

e. Projection de Fischer et nomenclature



Le glucose ($C_6H_{12}O_6$)



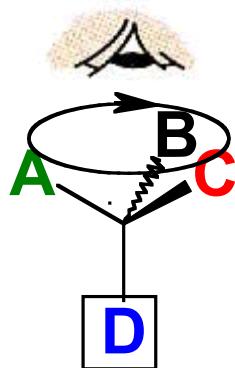
65 % de β -D-glucopyranose
35 % d' α -D-glucopyranose
0,5 % de D-glucose linéaire

Chapitre 4 : stéréoisométrie de configuration

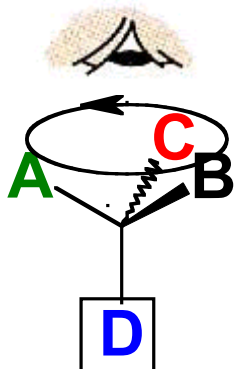
2. Enantiométrie

f. Nomenclature : **R,S** (Cahn, Ingold, Prelog) 1956

- 1- On classe les 4 substituants par priorité décroissante, selon les règles vues ci-après : **A > B > C > D**
- 2- On regarde du côté opposé à **D**



Si la séquence **A** → **B** → **C** tourne dans le sens des aiguilles d'une montre (*sens rectus*),
la configuration est « **R** »



Si la séquence **A** → **B** → **C** tourne vers la gauche (*sens sinister*),
la configuration est « **S** »

Chapitre 4 : stéréoisométrie de configuration

2. Enantiométrie

c. Nomenclature : **R,S** (Cahn, Ingold, Prelog) 1956

Classement des substituants

Règle séquentielle de CIP

- 1- Rang des atomes liés au centre chiral :
- 2- Les atomes de rang 1 sont classés par priorité décroissante dans l'ordre des numéros atomiques



- 3- S'il y a égalité au rang 1, la comparaison est reportée au rang 2 et ainsi de suite jusqu'à ce qu'une décision intervienne

Tableau Périodique des éléments et électronégativité approchée

H 2,2							He
Li 1	Be 1,5	B 2	C 2,5	N 3	O 3,5	F 4	Ne
Na 0,9	Mg 1,3	Al 1,6	Si 1,9	P 2,2	S 2,6	Cl 3,2	Ar
K 0,8	Ca 1					Br 3	
						I 2,7	

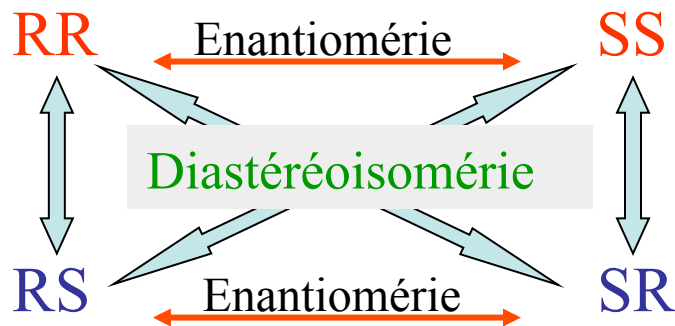
Chapitre 4 : stéréoisomérisation de configuration

2. Diastéréoisomérisation

Intrinsèque (nC^*) - de torsion (double liaison)

a. intrinsèque

•ex. $H_3C-CH^*Cl-CH^*F-CH_3$: 2 C^* \Rightarrow 4 = 2^2 stéréoisomères possibles



Chapitre 4 : stéréoisomérisation de configuration

2. Diastéréoisomérisation

a. intrinsèque

Généralisation

Si n C^* : \Rightarrow 2^n stéréoisomères possibles (au maximum
car des symétries peuvent diminuer ce nombre)

(soit 2^{n-1} couples d'énantiomères)

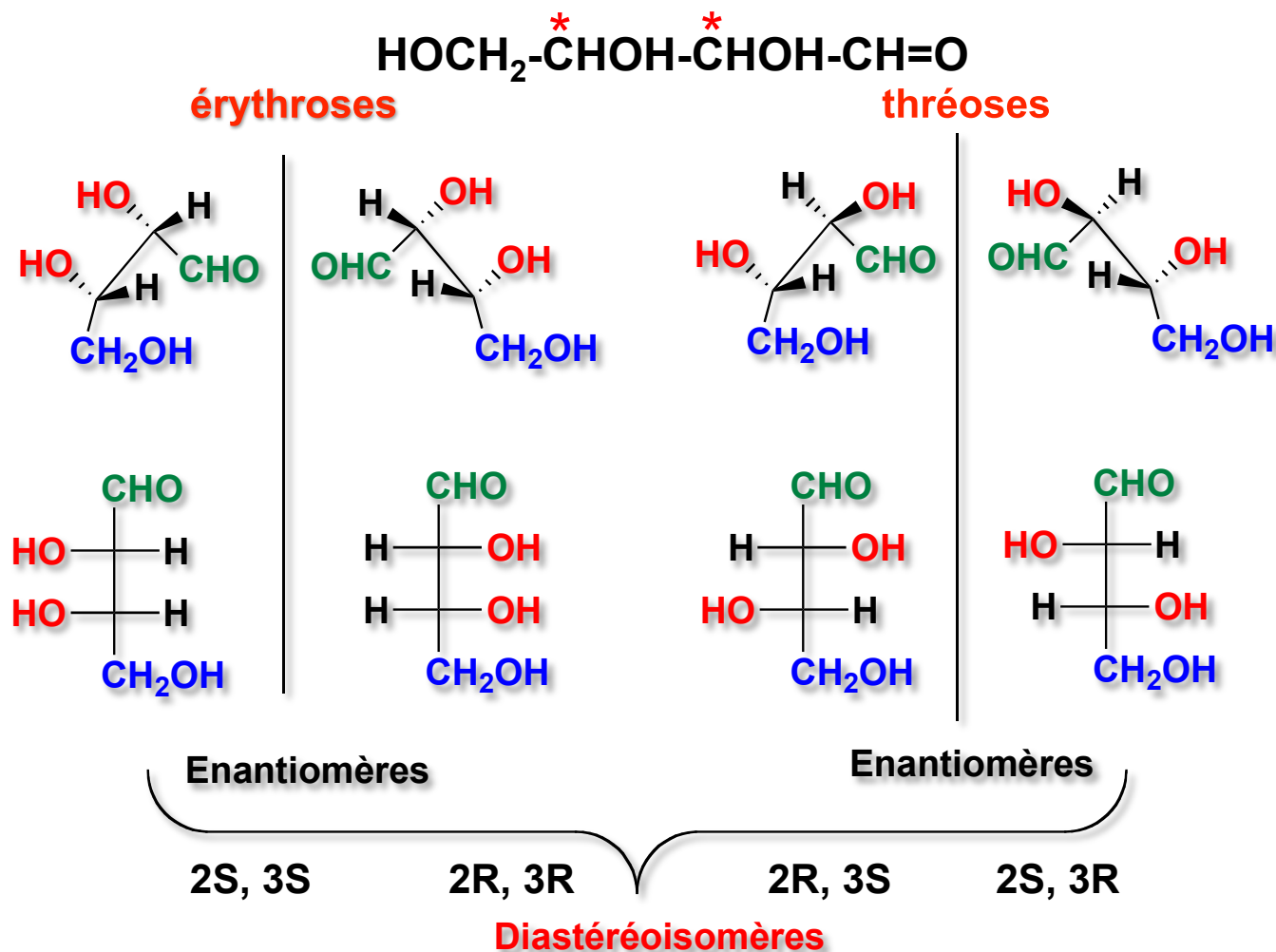
un énantiomère a $2^n - 2$ diastéréoisomères

Chapitre 4 : stéréoisomérisation de configuration

2. Diastéréoisomérisation

a. Intrinsèque : configuration relative thréo/érythro

Les 4 stéréoisomères du 2,3,4-trihydroxybutanal :

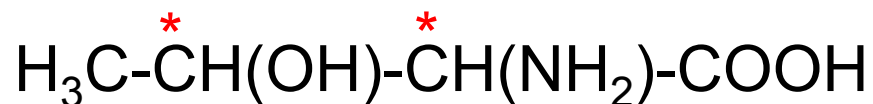


Chapitre 4 : stéréoisomérisation de configuration

2. Diastéréoisomérisation

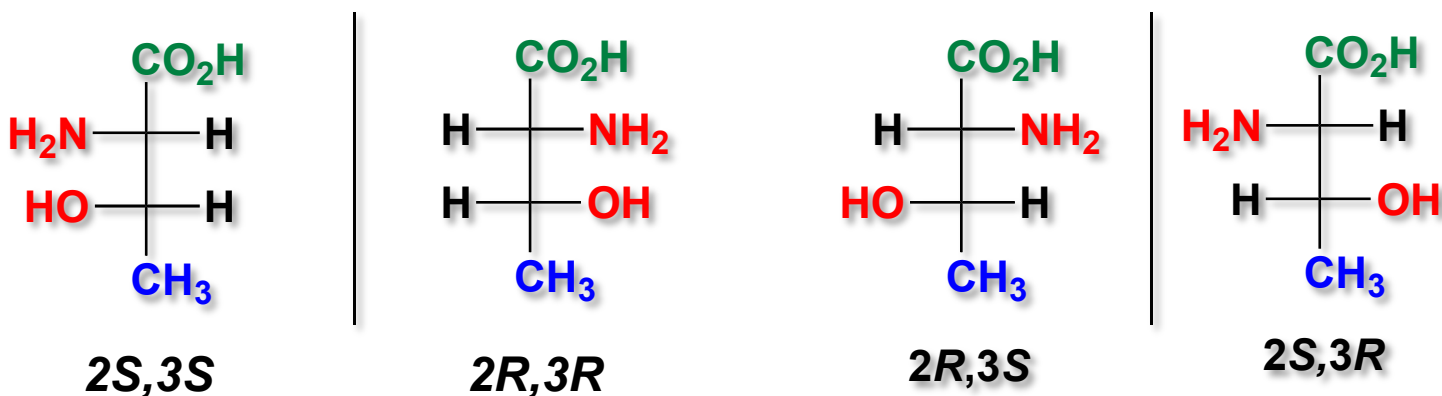
a. Intrinsèque : configuration relative thréo/érythro

Extension



érythro

thréo



Enantiomères

Enantiomères

Diastéréoisomères

Seul l'isomère 2S,3R (-) de la thréonine existe à l'état naturel

Chapitre 4 : stéréoisomérisation de configuration

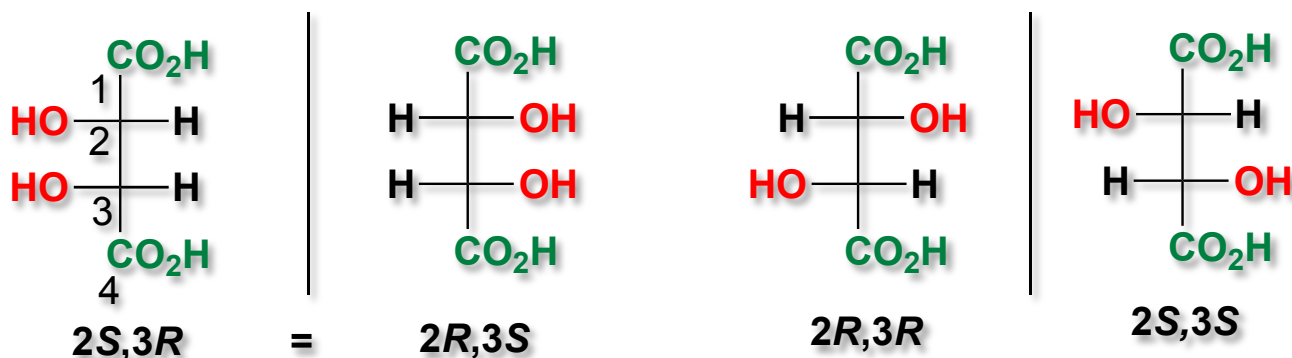
2. Diastéréoisomérisation

a. Intrinsèque : thréo/érythro et **méso**



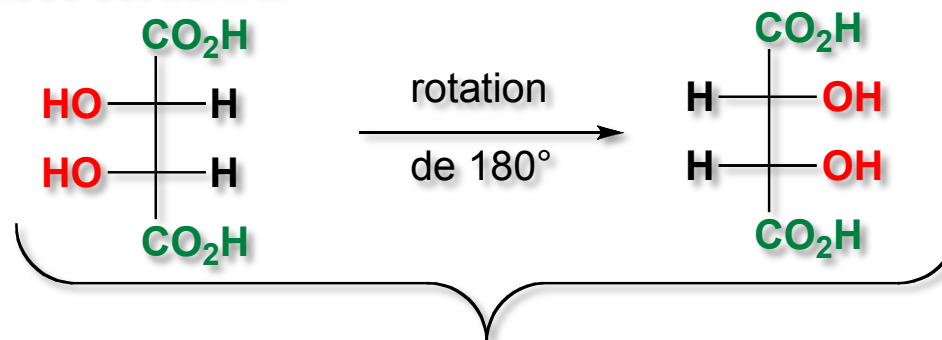
érythro (méso)

thréo



le méso est achiral

Enantiomères



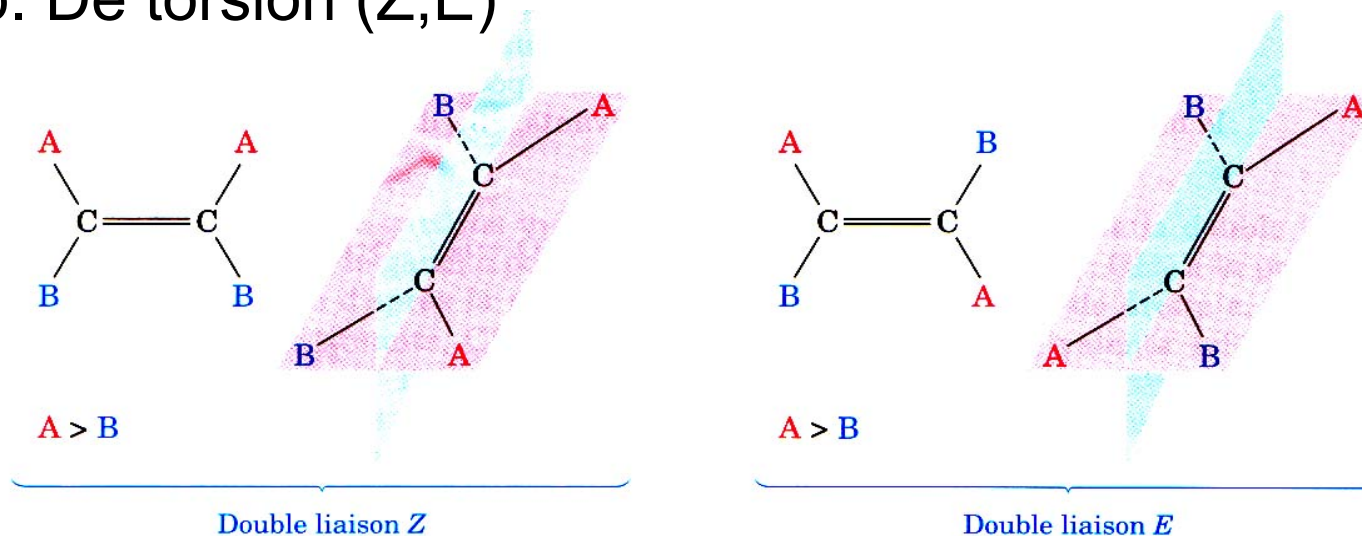
identique

un seul stéréoisomère méso

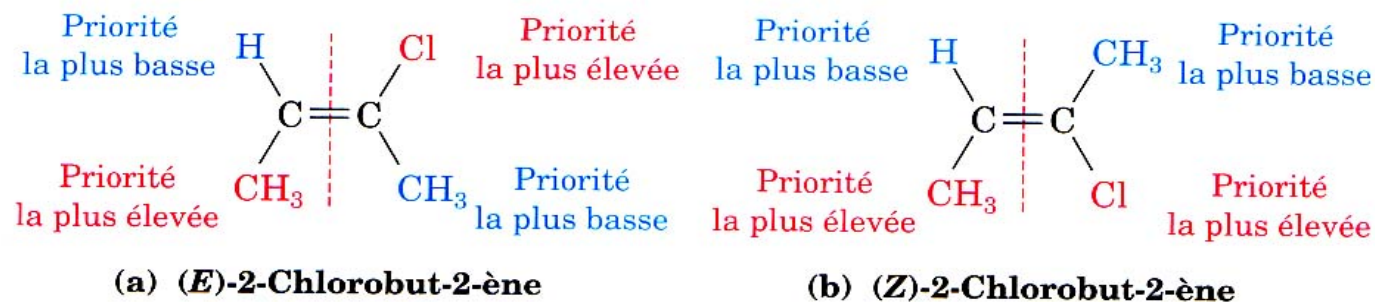
Chapitre 4 : stéréoisomérisation de configuration

2. Diastéréoisomérisation

b. De torsion (Z,E)



Par exemple :

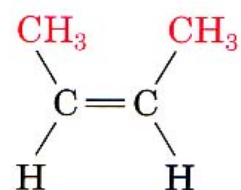


Chapitre 4 : stéréoisomérisation de configuration

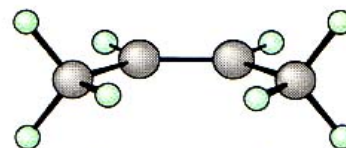
2. Diastéréoisomérisation

b. De torsion (Z,E)

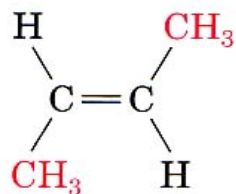
Dans certains cas *cis*, *trans*



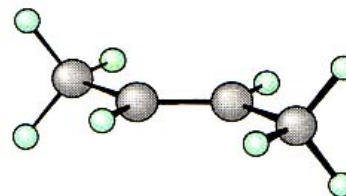
cis-But-2-ène



Vue spatiale



trans-But-2-ène



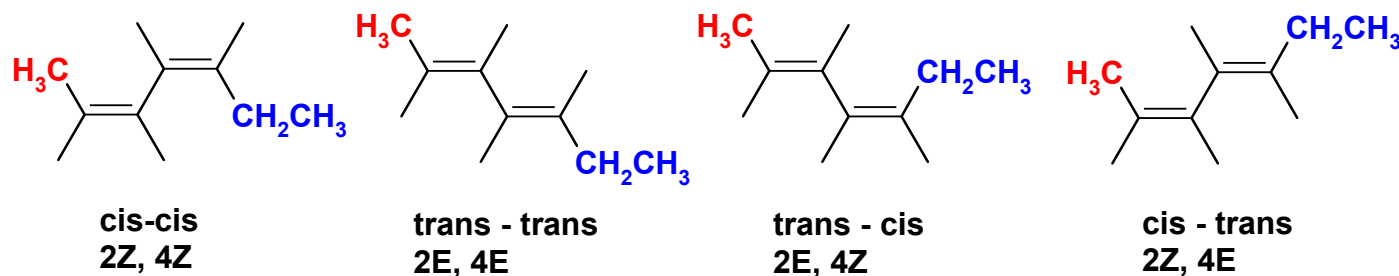
Vue spatiale

Chapitre 4 : stéréoisomérisation de configuration

2. Diastéréoisomérisation

c. n C=C

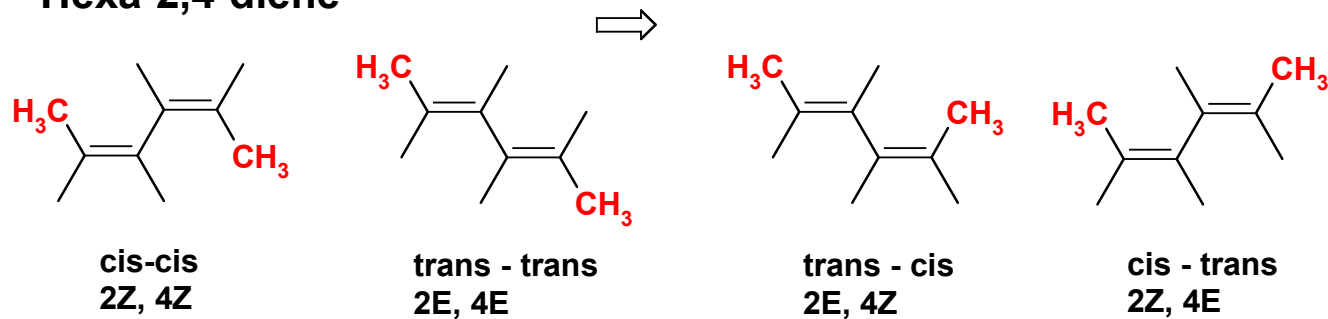
Cas du Hepta-2,4-diène



S'il y a n C=C présentant l'isomérisation Z/E, il y a 2^n stéréoisomères au maximum

Ce nombre diminue, s'il y a des symétries :

Hexa-2,4-diène

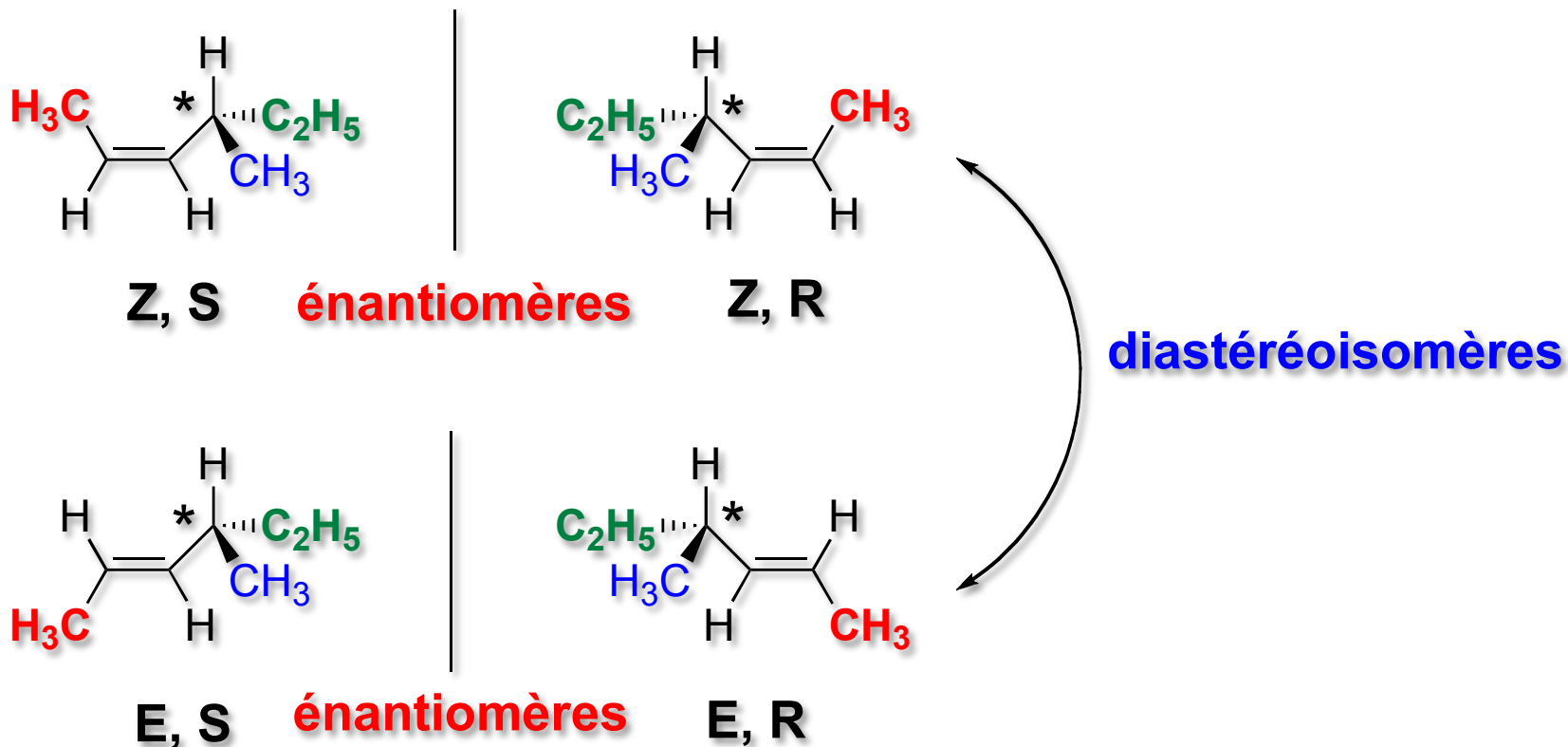


identiques

Chapitre 4 : stéréoisomérisation de configuration

2. Diastéréoisomérisation

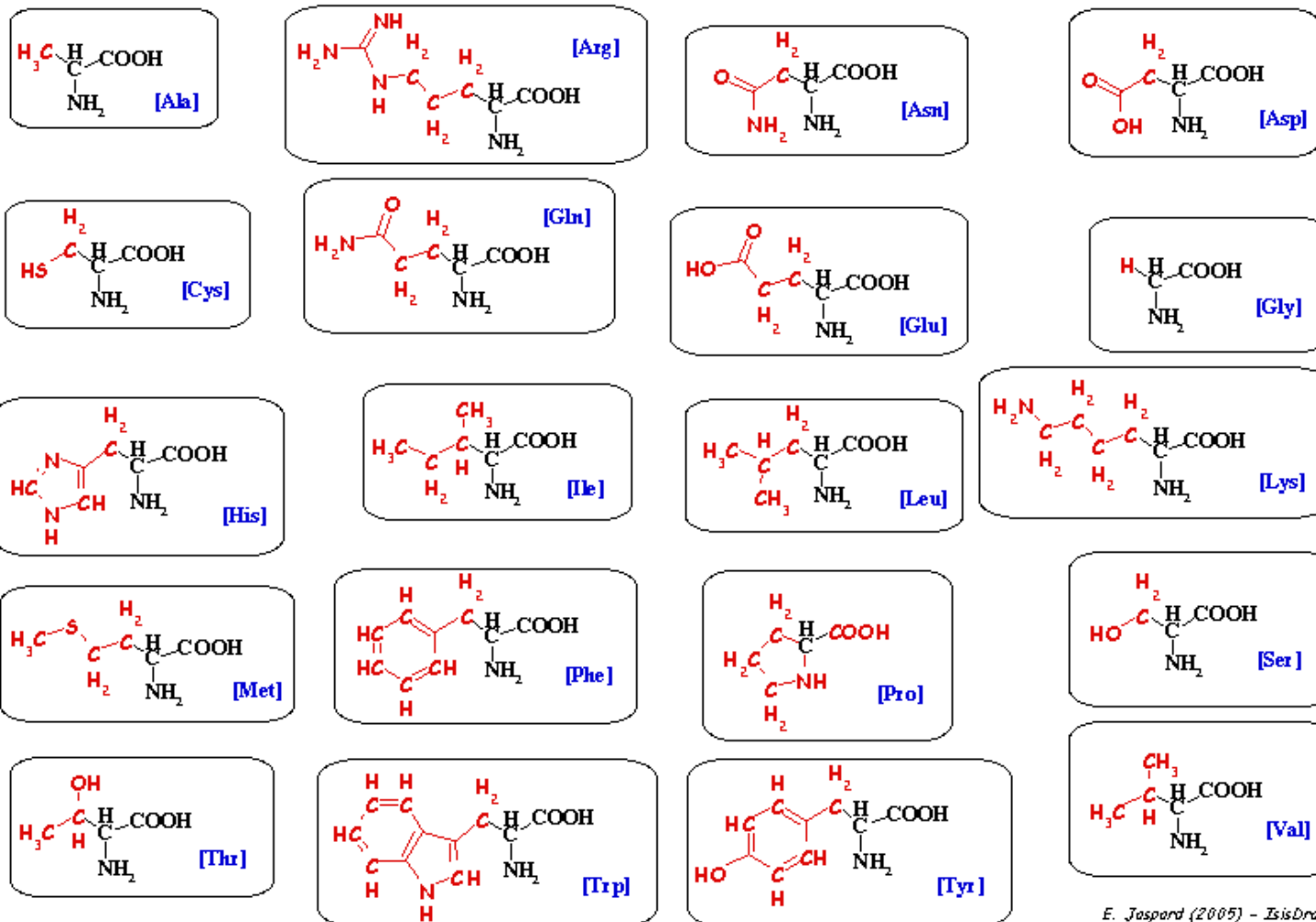
d. $n \text{ C}=\text{C} + m \text{ C}^*$



$n \text{ C}=\text{C} + m \text{ C}^*$ donne 2^{n+m} stéréoisomères
au maximum

Chapitre 4 : stéréoisomérie de configuration

3. Propriétés : homochiralité du vivant Acides aminés : série L Sucres : série D



Mission Rosetta 2014-2015

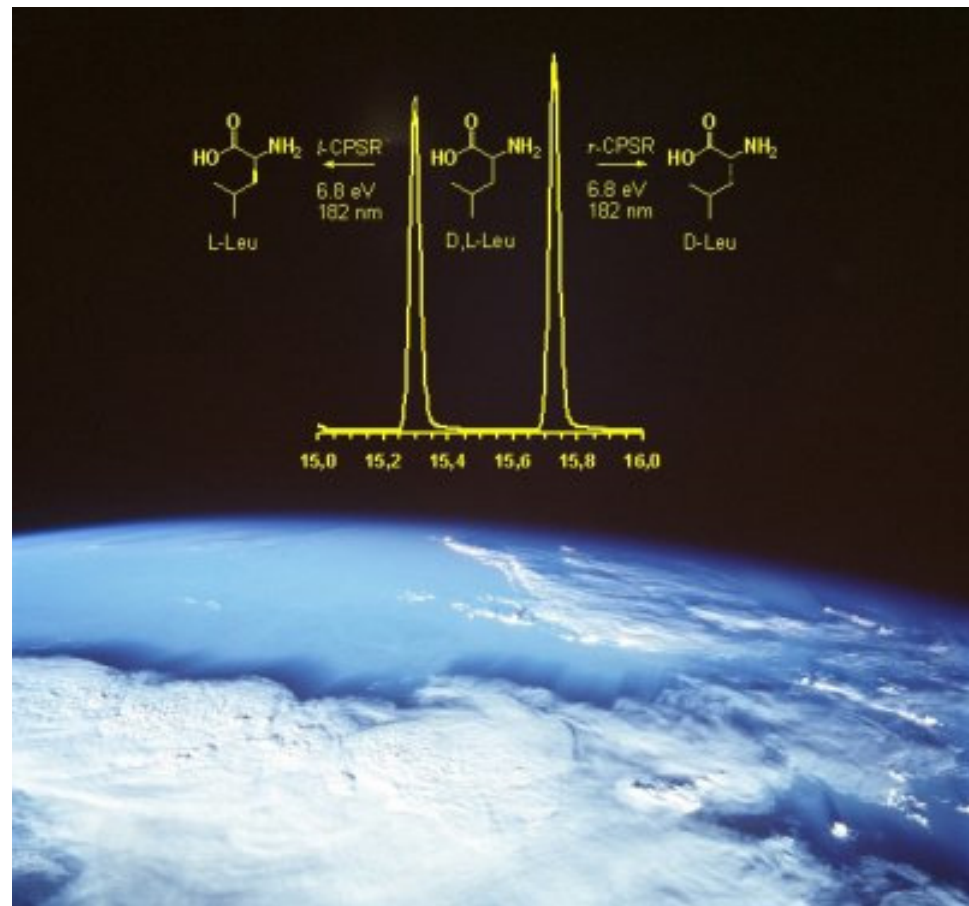


Robot Philae, 12 novembre 2014 sur
la comète 67P/Churyumov-Gerasimenko (67P/C-G)



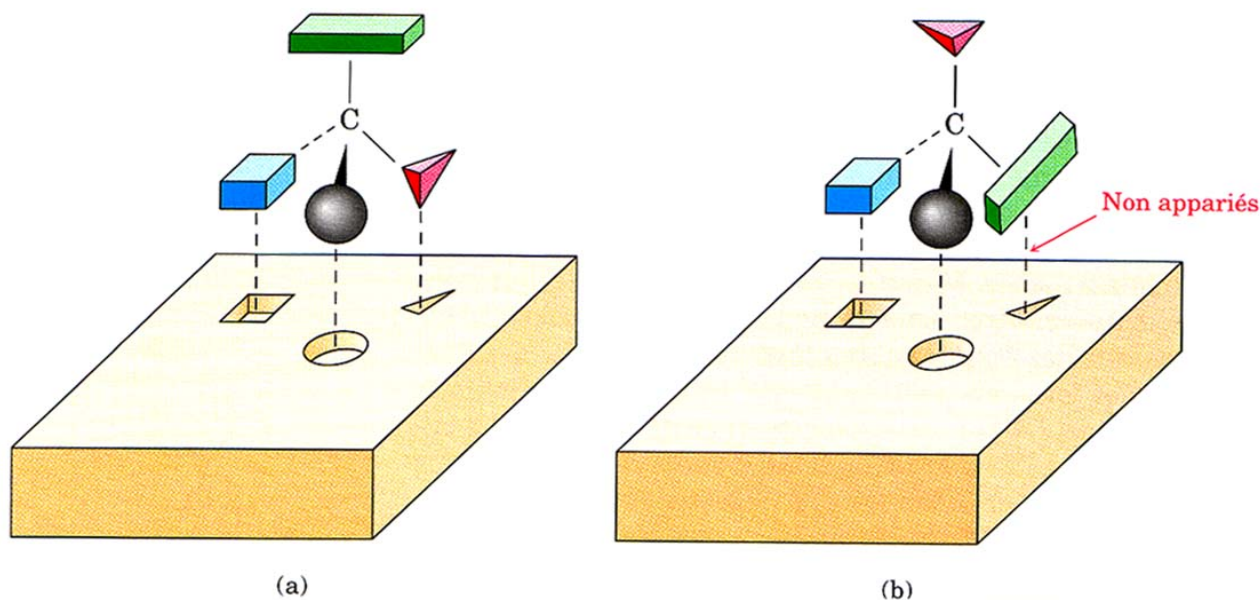
Philae équipé du module (COSAC) “Cometary Sampling and Composition”

Chromatographe
équipé de colonnes
chirales pour détecter,
séparer et identifier
d'éventuels
énantiomères



Chapitre 4 : stéréoisométrie de configuration

3. Propriétés



(a) Un énantiomère s'emboîte facilement dans un récepteur chiral pour exercer son activité biologique,

(b) l'autre énantiomère ne peut pas s'emboîter dans le même récepteur.