

Chapitre ORG 00

Langage de la chimie organique

Sommaire

I. Hydrocarbures

- I.1. Formules topologiques
- I.2. Nomenclature des alcanes
- I.3. Nomenclature des alcènes et alcynes

II. Familles organiques

- II.1. Fonctions monovalentes
- II.2. Fonctions divalentes
- II.3. Fonctions trivalentes

III. Réactivité organique

- III.1. Types de réactions
 - III.2. Formalisme des flèches courbes
 - III.3. Nucléophilie et électrophilie
-

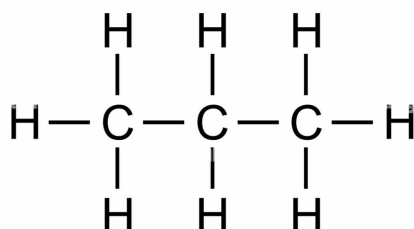
Ce chapitre est numéroté 00 et ne comporte de liste explicite de capacités exigibles car il fournit un ensemble de pré-requis pour les autres chapitres.

I. Hydrocarbures

I.1. Formules topologiques

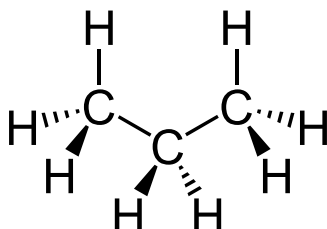
Les molécules organiques peuvent contenir plusieurs dizaines d'atomes et de liaisons covalentes. Il faut donc un moyen efficace de les représenter, plus simple à mettre en oeuvre que les formules développées ou semi-développées. C'est le but des formules topologiques, qui seront toujours utilisées pour représenter des molécules carbonées en chimie organique.

Considérons la molécule de propane. Une recherche sur Internet avec les mots-clés "formule développée propane" renvoie par exemple l'image suivante.



Il s'agit effectivement de la formule développée du propane, telle que souvent représentée. Néanmoins, mettons-la en perspective avec la méthode VSEPR étudiée dans le chapitre STR 01a. Chaque atome de carbone est de type AX_4E_0 , donc de géométrie tétraédrique.

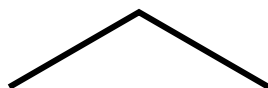
Les 4 liaisons qui entourent chaque atome de carbone ne sont donc pas dans le même plan, contrairement à ce que l'image pourrait laisser penser. Et les trois atomes de carbone ne peuvent pas être alignés. Une représentation plus proche de la réalité serait la suivante¹, utilisant la représentation de Cram :



La formule topologique se base sur cette représentation, avec deux simplifications majeures :

- la lettre C pour chaque atome de carbone n'est pas représentée,
- les liaisons C-H et les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés.

On obtient (l'usage est de commencer par un trait "montant"), avec un angle de 109° environ, conformément à la théorie VSEPR :

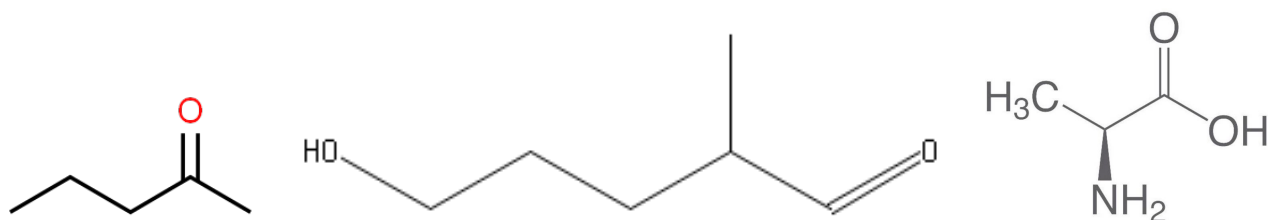


On sait qu'il y a un atome de carbone à chaque extrémité de trait, et on sait combien d'atomes d'hydrogène sont implicites pour respecter la règle de l'octet sur les atomes de carbone.

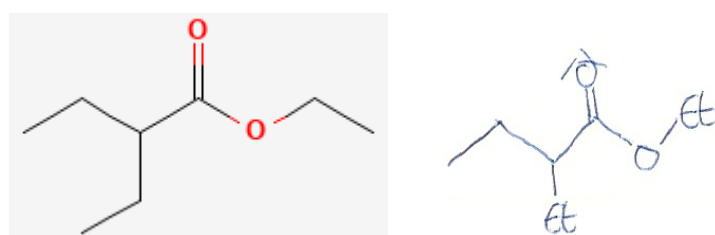
Lorsque des hétéroatomes, c'est-à-dire des atomes autres que carbone et hydrogène, sont présents, ils doivent être explicitement représentés, ainsi que les atomes d'hydrogène qui sont directement liés à ces hétéroatomes.

1. Issue de la page Wikipédia du propane, par NEUROtiker — Travail personnel, Domaine public, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=7027662>

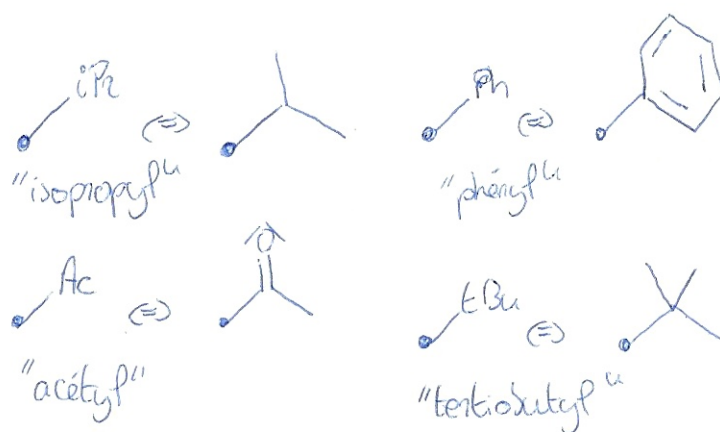
Application 1 Représenter les formules développées associées aux molécules suivantes :



On utilise également sur certaines formules topologiques la notation que j'appelle "superatome", utilisées dans les molécules organiques assez grandes. Elle sert à abrégé une chaîne dans une molécule. Considérons la molécule suivante à gauche, elle peut aussi être notée comme représentée à droite, avec les notations superatomes, utilisées le plus souvent pour les chaînes "secondaires". "-Et" est donc équivalent à "-CH₂-CH₃".



Les notations superatomes les moins usuelles sont fournies dans les données des énoncés. La figure suivante répertorie quelques groupements usuels et leurs notations (la petite sphère symbolise le reste de la molécule). On note aussi X un atome halogène (F, Cl, Br, I) de manière générique, M un métal, et D le deutérium, isotope ²H de l'hydrogène.



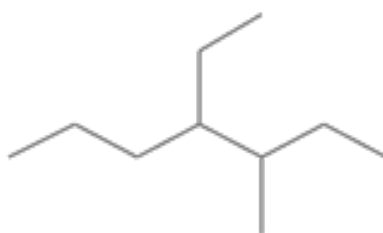
I.2. Nomenclature des alcanes

Les molécules doivent pouvoir être nommées de manière univoque, c'est-à-dire que deux molécules différentes ne peuvent pas avoir le même nom. Il existe pour cela un ensemble de règles, qui peuvent être relativement complexes pour des molécules conséquentes. Dans le cadre du programme de CPGE, nous resterons à la nomenclature de molécules relativement simples. Le bagage du lycée est déjà assez complet pour cela.

Les noms des molécules sont construits à partir de leurs chaînes carbonées, donc des alcanes correspondants. Qu'il faut de fait savoir nommer sans hésitation. Commençons par un rappel des préfixes selon le nombre d'atomes de carbone.

Nb de C	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Préfixe	méth	éth	prop	but	pent	hex	hept	oct	non
"Superatome"	Me	Et	Pr	Bu					

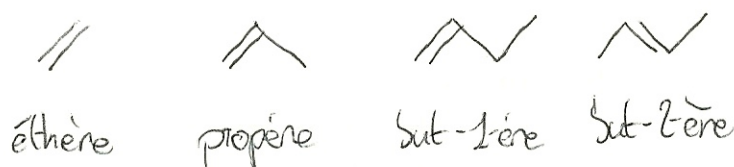
Pour nommer une molécule il faut rechercher la chaîne carbonée principale, c'est-à-dire celle qui comporte le plus d'atomes de carbone. Cela indique le point de départ pour nommer la molécule, grâce au tableau précédent. Les substituants sont ensuite indiqués en préfixes du nom de la molécule, avec un nombre pour préciser sur quel atome de carbone il est placé (la chaîne carbonée est numérotée de manière à ce que cet indice soit minimal, sauf quand une fonction impose la numérotation, comme pour les esters ou les acides carboxyliques, voir II.3.). Les substituants sont placés par ordre alphabétique dans le nom. Ainsi la molécule suivante se nomme 4-éthyl-3-méthylheptane.



Application 2 Représenter les formules topologiques associées aux composés suivants : 3-éthyl-2,2-diméthylhexane ; 2,3,4-triméthyl-5-propyloctane ; 1,2-diméthylcyclopentane

I.3. Nomenclature des alcènes et alcynes

Les alcènes sont des composés qui possèdent une double liaison carbone-carbone. Leurs noms dérivent de ceux des alcanes correspondants, en remplaçant le "ane" par "ène", en indiquant la position si nécessaire.



La double liaison carbone-carbone et les atomes voisins forment un système plan, chaque atome de carbone étant de type AX_3E_0 en théorie VSEPR. Nous verrons dans le chapitre STR 03 qu'il y a en fait une deuxième molécule qui pourrait être nommée but-2-ène de la même manière, et nous verrons alors aussi le moyen de les distinguer.

Les alcynes possèdent une liaison triple carbone-carbone. De manière analogue leur nom est obtenu en remplaçant le "ane" du nom de l'alcane par "yne". Les deux atomes de carbone impliqués sont de type VSEPR AX_2E_0 donc de géométrie linéaire. Afin d'éviter toute confusion sur la présence ou non d'atome de carbone il est courant d'expliciter les atomes de carbone comme dans l'exemple de l'éthyne ci-dessous.



Application 3 Représenter les formules topologiques associées aux composés suivants : hex-1-ène ; hex-2-ène ; hex-3-ène ; cyclohexène ; propyne ; but-1-yne ; but-2-yne.

II. Familles organiques

II.1. Fonctions monovalentes

Les fonctions monovalentes sont celles pour lesquelles l'atome de carbone fonctionnel est lié par une liaison simple à un hétéroatome, c'est-à-dire un atome autre que carbone et hydrogène. Les familles associées ont été étudiées au lycée : alcools, halogénoalcanes, amines.

Les alcools sont nommés avec la terminaison "ol" précédée si nécessaire de l'indice de position, les halogénoalcanes avec un préfixe "halogéno" ("fluoro", "chloro", "bromo" et "iodo") précédé si nécessaire de l'indice de position, et les amines avec une terminaison "amine".

Application 4 Représenter les formules topologiques associées aux composés suivants : propan-1-ol ; propan-2-ol ; iodoéthane ; 2-bromo-2-méthylbutane ; triéthylamine.

II.2. Fonctions divalentes

Les fonctions divalentes sont celles pour lesquelles l'atome de carbone fonctionnel est lié formellement à deux hétéroatomes (une liaison double compte pour deux). Les deux principales familles ont également été étudiées au lycée, il s'agit des aldéhydes et cétones. Pour les aldéhydes la double liaison carbone-oxygène est en bout de chaîne, et l'atome de carbone associé porte nécessairement le numéro 1. La réunion des aldéhydes et cétones s'appelle "composés carbonylés".

Les aldéhydes sont nommés à l'aide de la terminaison "al" (sans indice de position), les cétones sont nommées avec la terminaison "one" (avec indice de position si nécessaire).

Application 5 Représenter les formules topologiques associées aux composés suivants : butanal ; pentanal ; butanone ; pentan-2-one ; pentan-3-one.

II.3. Fonctions trivalentes

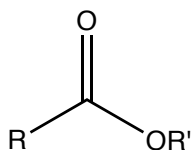
Les fonctions trivalentes sont celles pour lesquelles l'atome de carbone fonctionnel est lié formellement à trois hétéroatomes (une liaison double compte pour deux). Trois familles ont été étudiées au lycée : les acides carboxyliques, les esters et les amides. L'atome de carbone fonctionnel porte nécessairement le numéro 1.

Les acides carboxyliques ont un nom de la forme "acide ...oïque". Par exemple, "acide éthanoïque" pour celui possède une chaîne à deux atomes de carbone. Ils ont souvent des noms d'usage, associés à leur origine ou leur odeur. L'acide éthanoïque est couramment appelé acide acétique, du latin *acetum* pour vinaigre, donc il est le constituant (*devinez d'où viennent les noms "acide formique", "acide butyrique", "acide caproïque"*). Le programme du lycée mentionne aussi la base conjuguée de l'acide carboxylique, l'ion carboxylate. Le nom est de la forme "ion ... oate", comme "ion éthanoate".

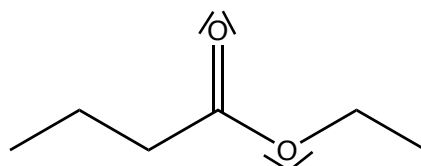
Application 6 Représenter les formules topologiques associées aux composés suivants : acide propanoïque, acide 2-méthylpentanoïque, ion 2-éthylhexanoate.

Les esters possèdent aussi une structure avec un atome de carbone lié par une liaison double à un atome d'oxygène et par une liaison simple à un autre d'oxygène. La différence réside dans le fait que ce deuxième atome d'oxygène est lui-même lié à une chaîne carbonée. Les chaînes carbonées sont usuellement notées R, et au besoin R¹ (ou R¹ et R², mais pas R₁ et R₂ pour

éviter toute confusion avec une chaîne R présente deux fois). Les esters ont donc pour formule générique, qui peut être notée dans le corps de texte RCOOR' ou $\text{RCO}_2\text{R}'$ ou $\text{RC}(=\text{O})\text{OR}'$:



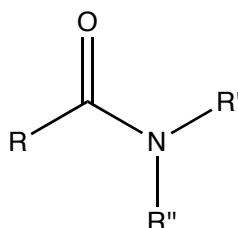
Pour le nommer, il faut nommer le carboxylate de formule RCOO^- puis ajouter une terminaison de type "d'alkyle" pour la chaîne R' :



Butanoate d'éthyle

Application 7 Représenter les formules topologiques associées aux composés suivants : propanoate de méthyle, méthanoate de propyle, acétate d'éthyle.

Les amides sont les analogues azotés des esters : l'atome d'oxygène qui porte les liaisons simples avec les atomes de carbone est remplacé par un atome d'azote. La formule générique d'un amide est représentée ci-dessous. Un amide utilisé parfois comme solvant en chimie organique est le DMF, pour *N,N*-diméthylformamide, le nom courant du *N,N*-diméthylméthanamide, où $\text{R} = \text{H}$ et $\text{R}' = \text{R}'' = \text{CH}_3$. Les amides sont présents de manière secondaire dans le programme de CPGE, seulement en deuxième année PC.



III. Réactivité organique

Le programme de chimie organique vise à décrire les transformations subies par les molécules organiques. Il pourra s'agir de modifier la chaîne carbonée (l'allonger, principalement), ou de transformer une fonction chimique en une autre. Les séquences de réactions en chimie organique peuvent comporter plusieurs dizaines d'étapes !

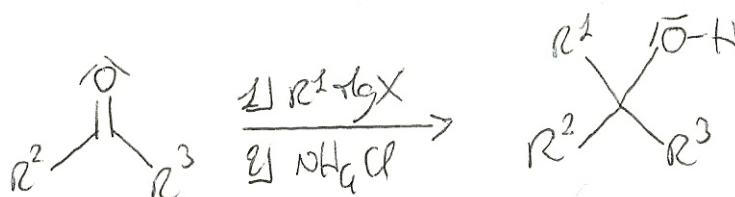
III.1. Types de réactions

La majorité des transformations en chimie organique appartient à une de ces trois catégories :

- les additions, dans lesquelles la multiplicité d'une liaison diminue - en pratique une liaison double devient simple - par ajout d'au moins une deuxième molécule ;
- les éliminations, transformations inverses des additions ;

- les substitutions, dans lesquelles un groupement d'atomes est remplacé par un autre (un peu comme quand on met le bouchon d'une autre couleur sur un stylo).

Application 8 Nous verrons dans le chapitre ORG 01 la transformation suivante. De quelle famille s'agit-il ?



III.2. Formalisme des flèches courbes

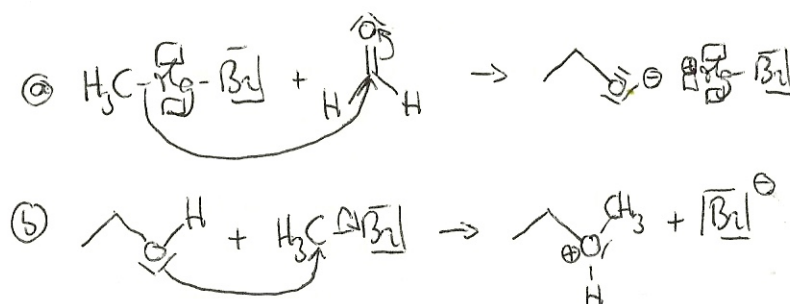
Pour décrire le déplacement des électrons, c'est-à-dire la formation et la rupture de liaisons covalentes, le chimiste utilise le formalisme des flèches courbes. Les règles sont assez peu nombreuses, et il est indispensable de bien maîtriser ce langage pour être à l'aise sur les chapitres de chimie organique.

♥ A retenir

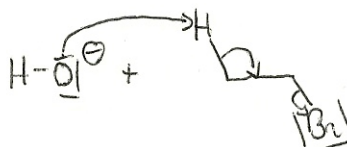
Déplacement d'un doublet liant simple : Si la flèche part d'un doublet liant simple entre deux atomes A et B, tel que B soit plus électronégatif, alors le résultat de la flèche sera que les atomes A et B ne seront plus reliés. Si l'extrémité de la flèche est sur l'atome B les électrons deviennent un doublet non liant sur cet atome. Si elle arrive entre l'atome B et un autre atome une liaison simple est formée entre ces derniers.

Déplacement d'un doublet liant d'une liaison double : Si la flèche part d'un doublet liant d'une liaison double, cette liaison devient simple, et les deux électrons seront rattachés à l'atome le plus électronégatif.

Déplacement d'un doublet non liant : Si la flèche part d'un doublet non liant, l'atome qui le porte sera relié au site d'arrivée de la flèche par une liaison simple.



Application 9 Représenter le résultat des flèches courbes suivantes.



III.3. Nucléophilie et électrophilie

Nous avons vu dans le paragraphe précédent que l'électronégativité des atomes avait un lien avec les flèches courbes, donc la réactivité des molécules. Afin de disposer de grandes lignes pour caractériser la réactivité, le chimiste introduit deux termes : électrophile, et nucléophile.

Electrophile signifie "qui aime les électrons". Ce terme est donc réservé à une molécule qui possède un déficit local d'électrons et qui souhaite donc le combler. C'est donc une molécule qui va être la destinataire d'une flèche courbe de la part d'une autre molécule, qui est prête à les partager. Cette deuxième molécule est appelée nucléophile, littéralement "qui aime les noyaux".

Considérons l'exemple $\text{C}=\text{O}$ de la page précédente. Le méthanal possède une double liaison carbone-oxygène, polarisée. L'atome d'oxygène étant plus électronégatif, l'atome de carbone possède un léger déficit électronique, symbolisé par la notation δ^+ étudiée dans le chapitre STR 01. Ce déficit va rendre le méthanal globalement électrophile, il va être le point d'arrivée de la flèche entre les deux molécules. La liaison carbone-magnésium de la molécule de gauche est également polarisée, et l'atome de carbone porte une charge δ^- , c'est-à-dire qu'il y a un excédent local d'électrons, ce qui est à l'origine de la flèche entre les deux molécules, et du comportement nucléophile de cette molécule.

Les concepts de nucléophile et électrophile sont donc ici définis de manière relative, en regardant le sens de la flèche entre les deux molécules. Néanmoins l'objectif du chimiste organicien est d'être capable de prévoir la réactivité d'une molécule dans l'absolu. Il est aidé en cela car les familles chimiques possèdent toujours la même réactivité.



A retenir

Pour identifier les sites nucléophiles d'une entité chimique, il convient de rechercher :

- les doublets non liants,
- les doubles liaisons entre atomes de carbone,
- les doublets liants entre un atome de carbone et un élément métallique, moins électronégatif.

Lorsqu'un atome porte plusieurs doublets non liants, un seul permettra une réactivité nucléophile.

Exemples de nucléophiles : alcools, amines, composés à liaison carbone-magnésium.

Pour identifier les sites électrophiles d'une entité chimique, il convient de rechercher les atomes de carbone reliés à des atomes plus électronégatifs.

Exemples d'électrophiles : aldéhydes, cétones, halogénoalcanes, alcools protonés, esters.

Application 10 Décrire la réaction suivante en utilisant les termes "nucléophile" et "électrophile", et représenter le résultat des flèches courbes.

