Chapitre 4 **Chimie organique**

I- Molécules organiques

1) Introduction : qu'est-ce que la chimie organique ?

Etymologiquement le mot organique se rattache au monde vivant.
La chimie est, on le rappelle, le regard et la modélisation sur le monde au niveau atomique, ionique et moléculaire.

La chimie organique a donc, dans un premier temps, été définie en tant qu'étude des molécules que l'on trouve dans les êtres vivants.
Mais cela s'est très vite généralisé quand, par exemple, l'homme a synthétisé des médicaments artificiels dont la structure était assez proche de celle de molécules issues d'organismes vivants.

La définition s'est logiquement élargie : **la chimie organique est la chimie des molécules carbonées** (structurées à partir d'atomes de carbone).

Nous rappelons que l'atome de carbone est dit tétravalent, c'est-à-dire qu'il constitue, pour acquérir une structure électronique stable, 4 liaisons covalentes en partageant ses 4 électrons de valence (2 électrons 2s et 2 électrons 2p).

Ces 4 liaisons peuvent être 4 liaisons simples (2 é mis en jeu dans chaque liaison, un apporté par atome lié), mais on trouve des structures dans lesquelles le carbone est doublement lié à un autre atome (il y a alors 4 é qui participent à la liaison entre ces deux atomes). On trouve aussi des atomes de carbone triplement liés.

2) Que trouve-t-on dans une molécule organique ?

a. La chaine carbonée, que l'on peut aussi appeler le squelette carboné.

Le plus souvent, ***cette chaine est hydrocarbonée***, c'est-à-dire que des atomes d'hydrogène accompagnent chaque atome de carbone pour compléter sa valence.

Exemples de molécules qui ne sont rien d'autre que des chaines. Ces molécules constituent toutefois une famille de composés appelés **alcanes**.

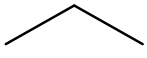
Vous maitrisez les schémas de Lewis, les formules semi-développées et topologiques.

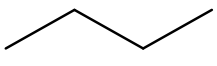
Un petit rappel sur la représentation topologique :

- *Tout segment représente un doublet d'électrons externes (de valence), liaison ou doublet non liant.*
- *Toute extrémité de segment liant sans symbole atomique indique la présence d'un atome de carbone. Aucune symbole « C » dans une formule topologique.*
- *On ne représente aucune liaison C-H.*

Méthane CH_4

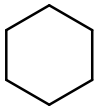
Ethane : C_2H_6 , $CH_3 – CH_3$,

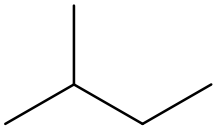
Propane : $CH_3CH_2CH_3$, 

Butane : 

Etc. (pentane, hexane, …

Cyclohexane : ***2-méthylbutane (chaine ramifiée) :***





Exercice 1
Ecrire la formule topologique du nonane

b. Le groupe caractéristique qui désigne la (ou une, quand il y en a plusieurs) fonction chimique de la molécule (ou la famille à laquelle elle appartient).

Il d'agit de la partie de la molécule qui la fait "fonctionner chimiquement", c'est la plupart du temps au niveau du groupe caractéristique ou à proximité de celui-ci que se déclenchent les transformations.

C'est donc ce groupe caractéristique qui définit principalement ce que l'on appelle la réactivité de la molécule (l'ensemble des réactions chimiques possibles à partir de cette molécule).

Nos réflexions et nos connaissances (chapitre 3) sur les notions d'électronégativité, de polarisation de liaisons vont nous être très utiles si nous souhaitons expliquer les comportements chimiques de molécules organiques.

3) Exemples de groupes caractéristiques

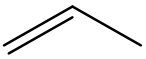
a. Groupes caractéristiques du squelette (cela semble contradictoire)

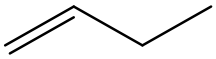
Un endroit où il y a plus d'électrons que d'habitude... même si c'est au sein du squelette. On peut donc considérer qu'une double liaison C=C ou une triple liaison C ≡ C constituent des groupes caractéristiques car la forte densité électronique correspondante peut attirer des atomes pauvres en électrons, des atomes « δ+ ». On leur associe logiquement des familles de composés :

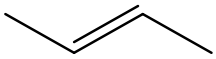
Nomenclature :

Alcènes (double liaison)

Ethène : Propène : But-1-ène : But-2-ène :





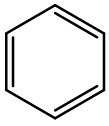


(éthylène)

Alcynes (triple liaison)
Ethyne :
C_2H_2
(acétylène)

Exercice 2
Ecrire le schéma de Lewis de l'éthyne, puis sa formule totpologique.

La structure qui suit est très courante. Elle est l'exemple le plus connu de ce que l'on appelle un **cycle aromatique**. Elle est présentée ici dans sa forme la plus simple, le **benzène** :



Les autres groupes caractéristiques seront dûs à la présence d'un ou plusieurs hétéroatomes (ni C ni H) : O, N, le plus souvent, les halogènes (F, Cl, Br, I), S, mais aussi des métaux (Mg, Li, Zn, ...) ou d'un groupe d'hétéroatomes. Cette année nous vous présentons les exemples suivants : alcool, aldéhyde, cétone et acide carboxylique.

L'atome de carbone relié aux hétéroatomes est dit carbone fonctionnel, l'atome de carbone voisin est dit carbone α, etc.
Si la chaine st numérotée, le carbone fonctionnel est prioritaire pour porter le numéro le plus petit possible (voir exemples plus bas).

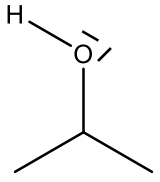
b. Le groupe hydroxyle, la famille des alcools.

Le **groupe hydroxyle** est un simple groupe –OH accroché au C fonctionnel.

La molécule correspondante appartient à la **famille des alcools**.

Pour nommer un alcool il faut essentiellement terminer le nom par « ol » (à la suite de ce qui décrit la chaine), mais aussi éventuellement indiquer la position du groupe hydroxyle.

CH_3CH_2OH : éthanol
$CH_3CH_2CH_2OH$: propan-1-ol



: propan-2-ol

De manière générale on peut noter les alcools R-OH.

Nous en profitons pour expliquer le terme « R », il désigne la chaine sur laquelle on a greffé le groupe caractéristique. Il renvoie au terme « radical ».

Remarque, classe d'un alcool :
- *Si le carbone fonctionnel (lié au OH) est lié par ailleurs à 2 H et à 1 C (de la chaine), l'alcool est dit primaire.*
- *Si c'est 1 H et 2 C, c'est un alcool secondaire.*
- *Si ce sont 3 C, l'alcool est tertiaire.*
- *Le méthanol CH_3OH, seul dans sa catégorie peut être classé « nullaire »…*

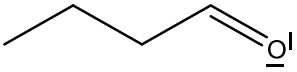
Exercice 3
Ecrire les formules semi-développées et topologiques du pentan-1-ol, du pentan-3-ol, du 2-méthylpentan-2-ol, du cyclohexanol et du 3-propylcyclohexanol, puis indiquer la classe de ces alcools.

c. Le groupe carbonyle, les aldéhydes et les cétones

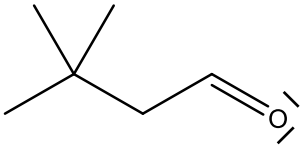
Le **groupe carbonyle** est un groupe C=O (on le désigne tel quel : « C=O »…)

Deux liaisons sont déjà prises au niveau du C fonctionnel pour se lier (doublement à l'oxygène), il en reste 2 pour se lier à la chaine. Nous avons alors 2 cas :
- Le groupe carbonyle est en bout de chaine, le carbone fonctionnel est donc le carbone n° 1, il est lié d'un côté à la chaine et de l'autre côté à un atome d'hydrogène. Nous avons donc un groupe CH=O la molécule est de la **famille des aldéhydes**, dont le nom se termine en « al ». Notation générale : RCH=O

Butanal :



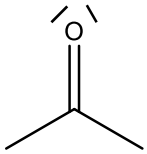
3,3-diméthylbutanal :



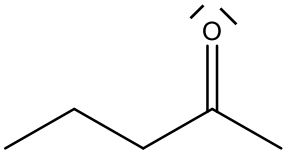
- Le groupe carbonyle n'est pas en bout de chaine, le carbone fonctionnel, en plus de la double liaison avec O, est lié à deux portions de chaine hydrocarbonée à au moins un atome de C. La molécule appartient à la **famille des cétones**, son nom se termine en « one ».

Notation générale :

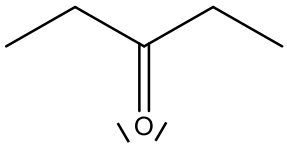
Propanone :



Pentan-2-one :



Pentan-3-one :



Exercice 3
Ecrire les formules topologiques ou s.d. des molécules suivantes :

Méthanal, cyclohaxanone, 2,5-diméthylpentan-3-one, éthanedial.

d. Remarque : formules brutes

- *Alcane non cyclique :* $\boldsymbol{C_nH_{2n+2}}$

Quand dans une molécule on ne trouve que des simples liaisons et aucun cycle, celle-ci est dite ***saturée****.*

Une ***insaturation*** *est due à la présence d'une liaison multiple, ou d'un cycle. Dans la formule brute cela se traduit le plus souvent par 2 atomes d'H en moins.*

Par exemple, dans le cyclohexane qui a pour formule brute C_6H_{12}*, du type* C_nH_{2n}*, il y a une insaturation.*

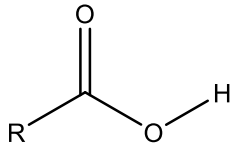
- *Alcool à chaine saturée :* $\boldsymbol{C_nH_{2n+2}O}$
- *Aldéhyde ou cétone à chaine saturée :* $\boldsymbol{C_nH_{2n}O}$ *(2 H en moins à cause de la double liaison C=O)*

Exercice 4
- ***Expliquer pourquoi on a choisi l'adjectif « saturé » pour la description qui précède.***
- ***Combien d'insaturations dans le benzène ?***

e. Le groupe carboxyle, la famille des acides carboxyliques

Dans un **groupe carboxyle**, le carbone fonctionnel est doublement lié à un oxygéne ET simplement lié à un groupe OH. La molécule correspondante appartient à la famille des **acides carboxyliques**.

Notation générale :



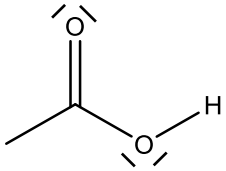
ou RCOOH, ou RCO_2H (mais cette notation ne rend pas compte de la double liaison C=O présente dans le groupe)

Ce groupe est un ensemble, porté par un seul carbone avec un nom unique (« carboxyle »).

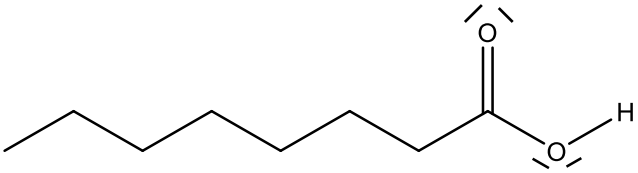
On n'a pas le droit, par exemple de dire : « la fonction alcool du groupe carboxyle ».
Par contre, à le droit de désigner : « le carbonyle du groupe carboxyle » ou « l'hydroxyle du groupe carboxyle ».

Nomenclature : en deux mots, le premier est « acide », le deuxième est un adjectif se terminant par « oïque » et désignant la chaine.

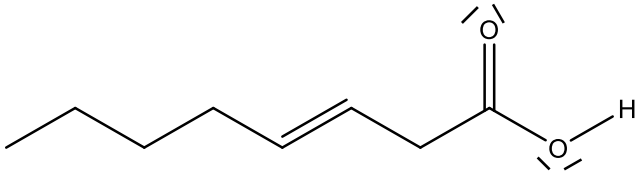
Acide éthanoïque :



Acide octanoïque :



Acide oct-3-ènoïque :



Exercice 5
Ecrire les formules topologiques ou s.d. des molécules suivantes.

Acide méthanoïque, acide propanoïque, acide propanedioïque, acide benzoïque, acide 4-méthylbenzoïque.

Pour développer votre maitrise de la nomenclature en chimie organique un document « nomenclature » est disponible.

II – Identification d'une molécule organique : la spectroscopie infra-rouge (IR)

1) Présentation

N.B. : Les modèles de la lumière, ondulatoire et corpusculaire, ont été décrits dans un chapitre précédent.

L'énergie des photons IR est largement insuffisante pour ioniser les atomes (leur arracher des électrons) ou pour casser des liaisons entre deux atomes. **Par contre elle correspond bien à l'énergie mise en jeu pour faire vibrer les liaisons dans une molécule.**

Comme l'énergie d'une radiation est aussi caractérisée par une valeur de fréquence, on peut facilement imaginer comment cette énergie peut être absorbée, c'est-à-dire convertie (d'énergie E.M. à énergie mécanique, de mouvement de vibration, d'oscillation des atomes les uns par rapport aux autres) :

- Chaque partie d'une molécule (deux atomes liés, un groupe d'atomes, …) peut constituer un système qui peut se mettre en vibration (en oscillation) au même titre qu'une corde tendue ou qu'un ressort.
- A cause de paramètres divers (masses des atomes liés les uns aux autres, angles entre liaisons, caractère simple ou multiple d'une liaison, …), chaque système vibrant est sans doute caractérisé par une fréquence de vibration bien spécifique que nous appellerons sa fréquence propre.

Si vous avez un petit ressort chez vous, suspendez un objet à l'une de ses extrémités et faites osciller : plus l'objet suspendu est lourd, plus l'oscillation est lente (plus la fréquence est faible). On peut donc, par analogie simplifiée, supposer qu'une liaison C-H se met en vibration à une fréquence plus élevée qu'une liaison C-O.

Encore mieux, si vous avez deux petits ressorts : vous les mettez côte à côte (« en parallèle ») et vous y suspendez l'objet, cela vibre plus vite qu'avec un seul ressort (pour un objet donné).
L'analogie chimique : une double liaison C=O à une fréquence propre d'oscillation supérieure à celle d'une simple liaison C-O.

Nous irradions maintenant l'échantillon de matière avec un faisceau de radiations IR.

- Si la radiation n'interagit pas avec l'échantillon de matière testé, elle le traverse ou elle est renvoyée sans perte. L'appareil détecte cette radiation comme n'étant pas absorbée.

- Si la radiation interagit avec la matière, elle va être absorbée et non (ou peu) détectée.

L'absorption du rayonnement a lieu si la fréquence du rayonnement est la même que la fréquence propre d'une partie de la molécule (liaison, groupe de liaisons, ….).

Il y a résonance.

Il y a accord entre les deux fréquences.

La fréquence du rayonnement est tout à fait adaptée pour mettre en oscillation un système vibrant particulier.

L'enregistrement des fréquences absorbées donnera des informations sur la nature des liaisons chimiques présentes dans la molécule étudiée. **On obtient un spectre IR des fréquences absorbées**.

Le spectre IR d'une molécule donnée se présente sous la forme traditionnelle d'un graphe abscisse/ordonnée.

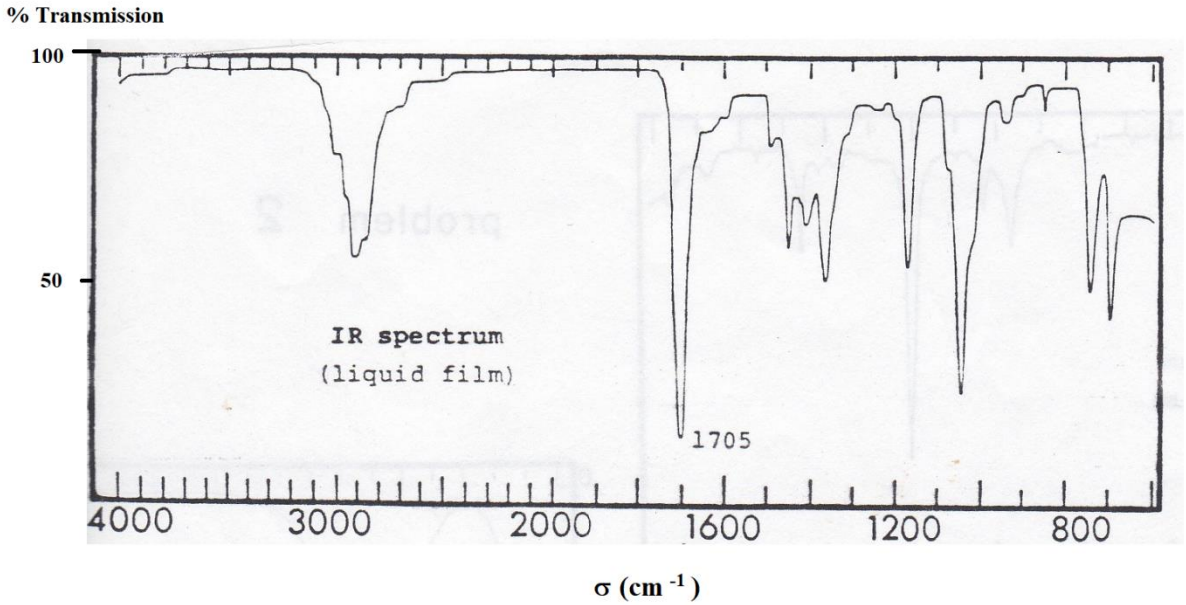
En abscisse du spectre, on pourrait indiquer les valeurs de la fréquence. En fait, on y trouve une autre grandeur, le **nombre d'onde σ (**sigma) qui s'exprime en cm^{-1} : $\sigma = 1/\lambda = \nu / c$ (σ *est l'inverse de la longueur d'onde* λ)

Ce qui compte, c'est que σ est proportionnel à la fréquence ν. Ainsi une valeur élevée de nombre d'onde caractéristique traduit une fréquence propre élevée.
Une liaison C-H cela vibre vers 3000 cm^{-1}, une simple liaison C-O vers 1100 cm^{-1} (en moyenne), une double liaison C=O vers 1700 cm^{-1}.

Exercice 6
Expliquer les différences de nombre d'onde caractéristiques des trois vibrateurs précédents (C-H, C-O et C=O).

En ordonnée du spectre, on indique le pourcentage de lumière transmise. Ainsi, si une radiation est absorbée, elle n'est pas (ou peu) transmise (ou renvoyée) et il y a chute du signal au niveau de la valeur de σ correspondante.

Ci-dessous le spectre IR de la butanone :



On note qu'un spectre IR a une allure plutôt inhabituelle :

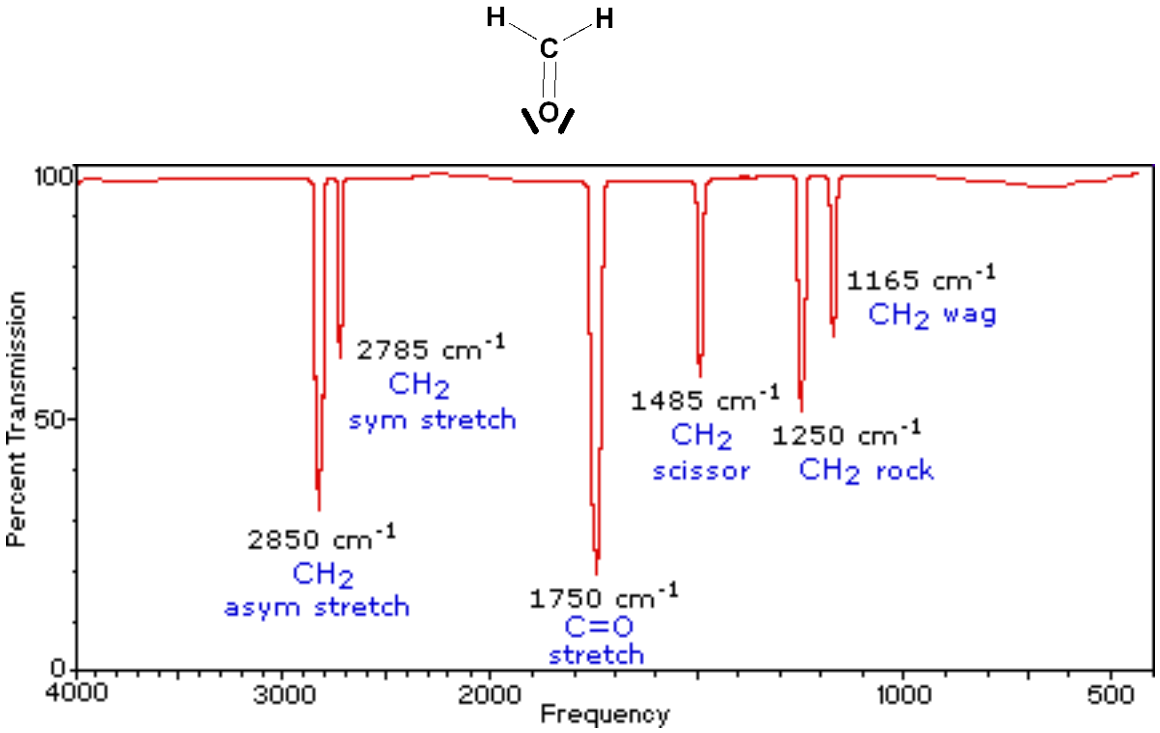
- Les valeurs décroissantes de S sont graduées de gauche à droite.
- L'échelle horizontale est très souvent non linéaire (deux échelles, l'une entre 4000 et 2000 cm^{-1}, l'autre entre 2000 et 500 cm^{-1}).

Heureusement cela ne le rend pas plus difficile à interpréter, il y a juste quelques habitudes à prendre.

2) Exemple

Le spectre IR (en version simplifiée) ci-dessous fait apparaître les absorptions caractéristiques des groupes

C – H et C = O de la molécule de méthanal (cette molécule est de géométrie plane):



La molécule est très simple, Nous pouvons d'abord imaginer comment les parties qui la constituent peuvent vibrer, en s'allongeant/se comprimant (stretch) en se déformant (scissoring, wagging, rocking, et twisting).

Nous constatons ensuite sur le spectre la présence des signaux attendus.

Exercice 7
Expliquer les différents signaux d'absorption observés sur le spectre IR du méthanal.
(il est conseillé d'assimiler la suite du cours pour traiter efficacement cet exercice)
Avançons dans la description des vibrations et nous retrouverons cet exemple en exercice.

3) Précisions

Les spectres IR sont décrits entre 4000 cm^{-1} et 200 cm^{-1}. Très souvent vous serez confrontés à des spectres couvrant le domaine 4000-600 cm^{-1}.

Ce que l'on voit sur le spectre (rappel)
L'intensité transmise (comptée de 0 à 100%) en fonction du nombre d'onde. Une absorption correspondra donc à un minimum sur le spectre. Donc, si le % de transmission est égal à 100, la substance est transparente aux radiations IR.

a. Renseignements donnés par un spectre IR :

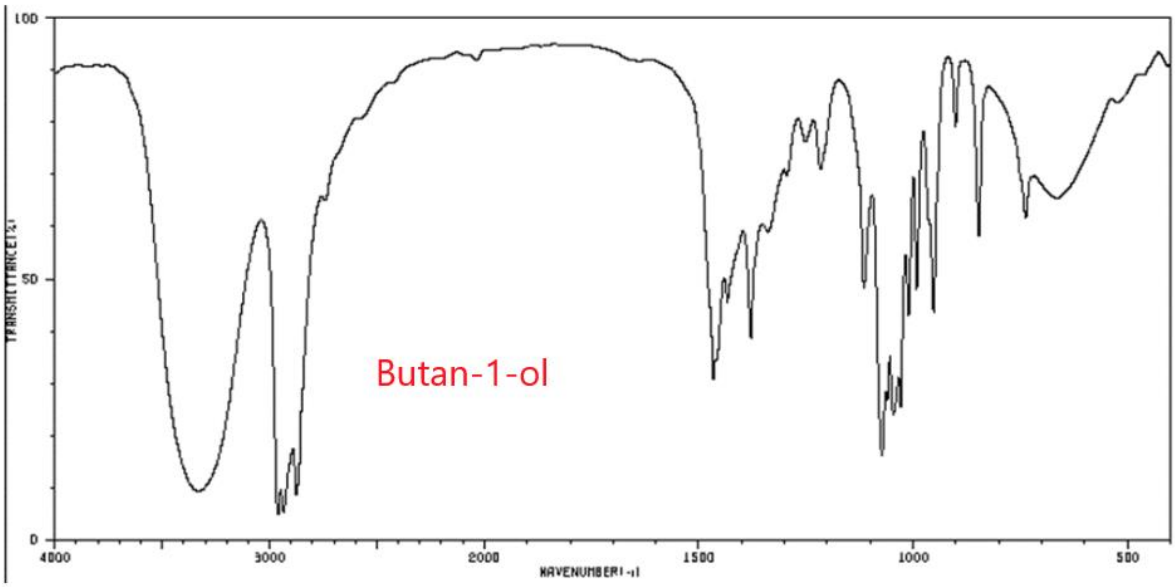
Il renseigne sur les groupes caractéristiques présents dans une molécule.

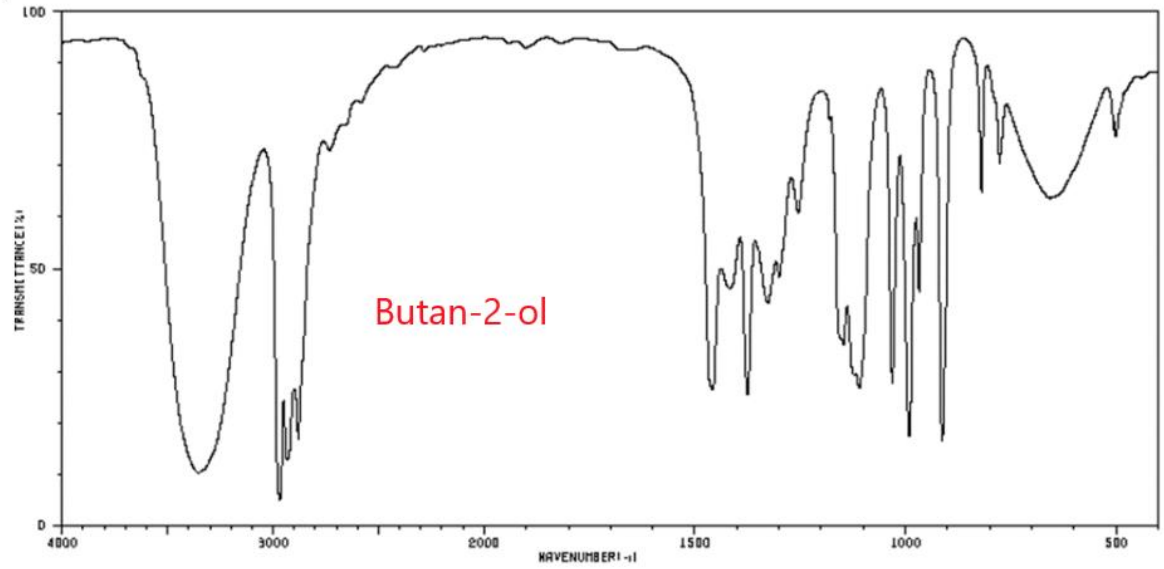
C'est logique, chaque groupe peut être associé à un ensemble de vibrations possibles et spécifiques.
Si on trouve sur le spectre des absorptions correspondantes, on pourra envisager la présence du groupe caractéristique dans la molécule étudiée.

N.B. 1 : si on ne trouve pas les signaux correspondant à un groupe, cela peut aussi être très utile, cela nous permet d'affirmer l'absence d'un groupe caractéristique donné et d'éliminer une famille de molécule lors de notre étude.
Si, par exemple (voir III), nous avons mis en œuvre une transformation qui consistait en l'oxydation d'un alcool en cétone, nous pouvons vérifier la qualité de notre travail en réalisant le spectre IR du produit obtenu à l'issue de la synthèse :

- En constatant la présence d'un signal caractéristique d'une cétone : nous avons bien synthétisé une cétone.
- En constatant l'absence de signal caractéristique d'un alcool : il n'y a plus d'alcool dans le produit obtenu (soit parce qu'il a été entièrement consommé, soit parce qu'il a été convenablement éliminé au cours des opérations de séparation et de purification qui ont suivi la réalisation de la transformation chimique)

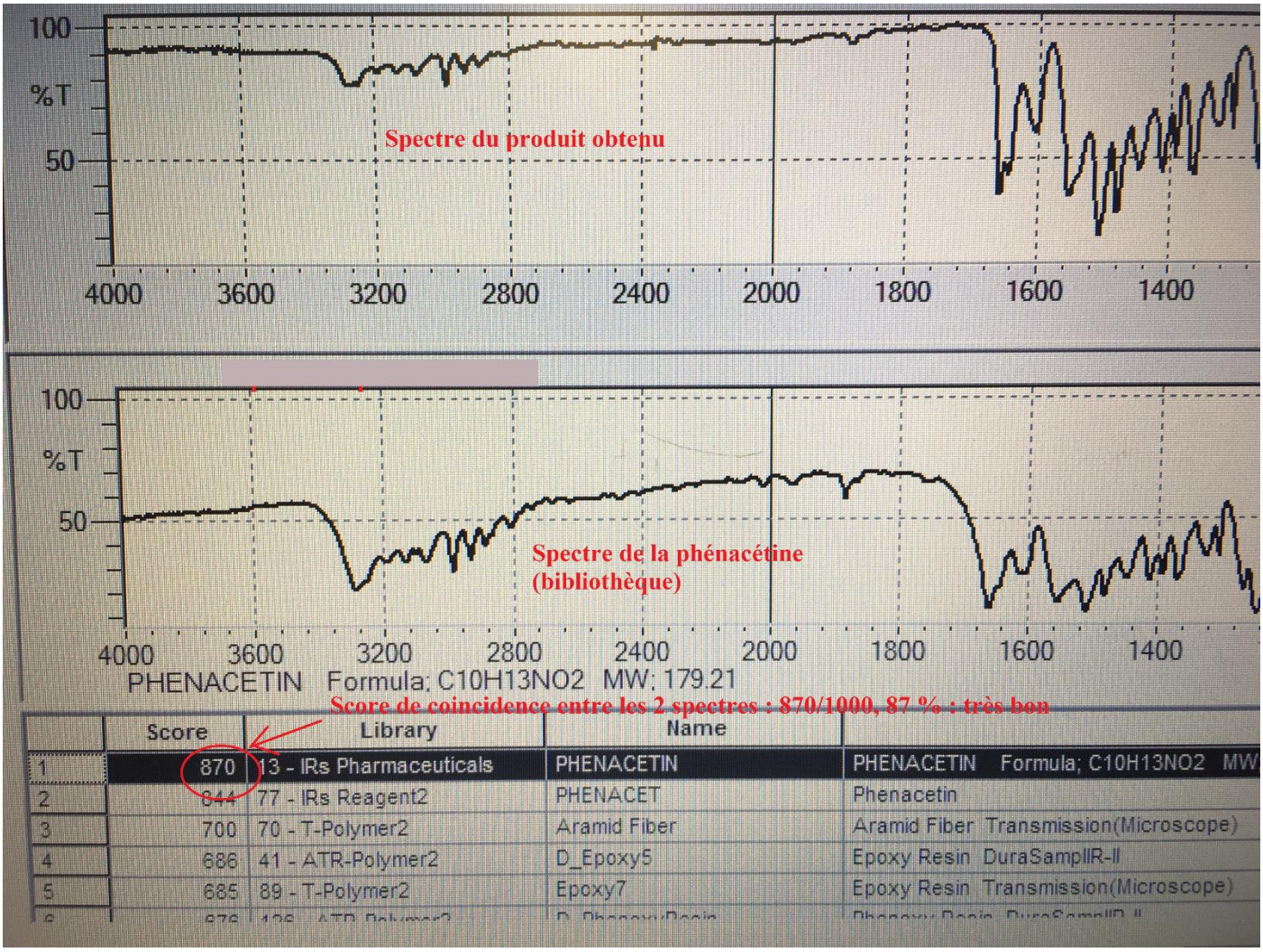
N.B. 2 : Le spectre IR ne renseigne pas bien sur la nature de la chaine lors d'une observation simple.
Voici, à titre d'exemple, les spectres IR du butan-1-ol et du butan-2-ol, très difficiles à différencier en interprétant nous-mêmes les spectres :





Toutefois, si vous êtes équipé d'une bibliothèque de spectres, votre logiciel de spectroscopie IR dispose d'un outil de comparaison et peut vous mener à une identification complète et précise de votre produit.

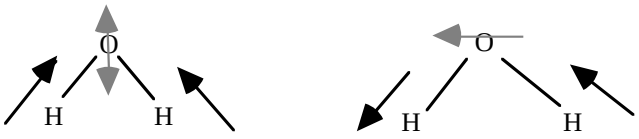
Page suivante, l'exemple du résultat d'une synthèse de la phénacétine :



b. Il y a différents modes de vibration

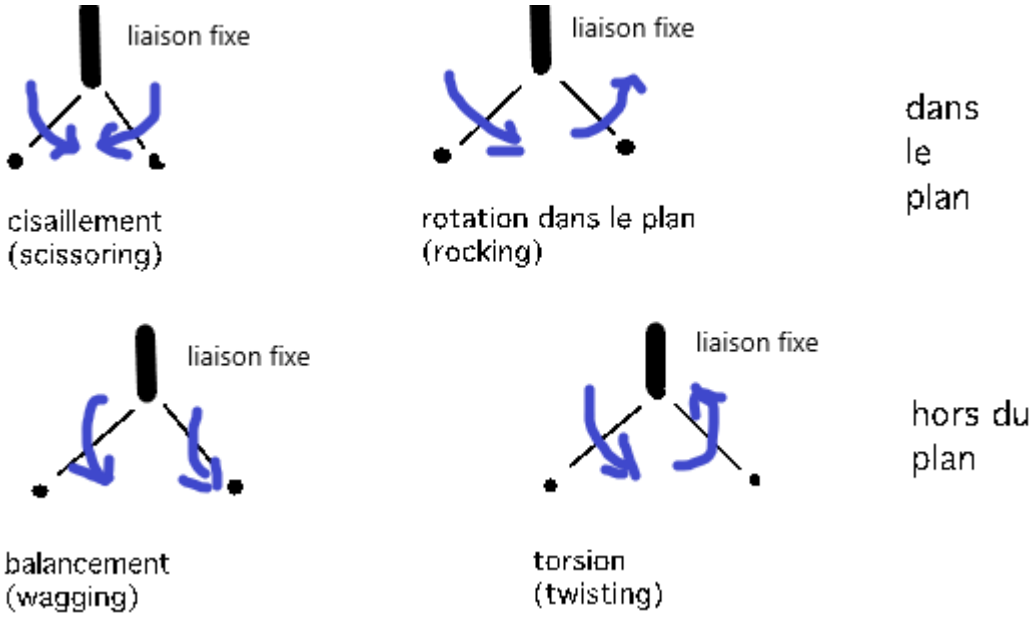
- **Les vibrations d'allongement** (stretching) où deux atomes liés vibrent l'un par rapport à l'autre dans l'axe de la liaison. *On peut faire l'analogie avec les oscillations d'un ressort (si l'atome est lourd la fréquence diminue; si on a une liaison multiple, plus solide, la fréquence augmente, etc...).*

on distingue vibrations symétriques et vibrations dissymétriques



SYMÉTRIQUE DISSYMÉTRIQUE

- **Les vibrations de déformation** : la position des atomes changent par rapport à l'axe initial de la liaison, il y a variation des angles de liaisons. Il peut y avoir déformation dans le plan et déformation hors du plan (le plan que forme un ensemble de liaisons). Ces vibrations demandent moins d'énergie et sont détectées entre 200 cm^{-1} et 1600 cm^{-1}. Précisons :



c. Les grandes régions d'un spectre IR.

- La région 4000 cm^{-1} à 1500 cm^{-1} : bandes correspondant aux vibrations d'allongement de la plupart (mais pas tous) des groupes caractéristiques présents (O-H, N-H, C-H, C=O,...).

- La région 1500 cm^{-1} à 1000 cm^{-1} : c'est une région complexe, on l'appelle l'empreinte digitale du composé. De nombreuses bandes caractéristiques de vibrations de déformation s'y trouvent ainsi que les bandes de vibrations d'allongement, par exemple celles des liaisons C-O (plus généralement des simples liaisons entre un carbone et un atome plus lourd). C'est une région difficile à interpréter mais très importante si on doit comparer le spectre avec un spectre de référence.

- La région 1000 cm^{-1} à 600 cm^{-1} : on y trouve essentiellement les bandes de vibrations de déformation hors du plan de structures planes (C=O, composés éthyléniques ou aromatiques), elles permettent par exemple de décider si on a affaire à une **molécule Z ou E**, si on a un dérivé benzénique monosubstitué, disubstitué en ortho (1,2), méta (1,3) ou para (1,4), etc.

Intensité des absorptions.

L'intensité de l'absorption peut être forte (**F** ou **s**, de « strong »), moyenne (**m**),ou faible (**f** ou **w** , de « weak »).

L'intensité dépend de la variation du moment dipolaire permanent de la liaison que l'absorption provoque !

Les liaisons parfaitement symétriques (par exemple la liaison C=C du but-2-ène) **donc parfaitement apolaires n'absorberont donc pas en IR**.

A ce propos, O_2 et N_2, molécules diatomiques, parfaitement symétriques et apolaires, n'absorbent pas les IR, on peut donc travailler dans l'air (voir exercice page suivante)

Exercice 8 (documentation, révisions et réflexion)
O_2 et N_2 constituent presque entièrement l'air que nous respirons.
Ce sont des molécules diatomiques parfaitement apolaires qui n'absorbent pas les IR.
Elles ne peuvent donc pas être responsables de l'effet de serre.
L'effet de serre dans l'atmosphère terrestre est dû à l'absorption des IR par d'autres molécules, la plus célèbre étant CO_2.

Expliquer ce qu'est l'effet de serre en décrivant les conséquences de l'absorption d'un rayonnement IR au niveau microscopique puis au niveau macroscopique (le concept de température doit être utilisé).
Donner le schéma de Lewis de CO_2, présenter sa géométrie.
Expliquer pourquoi CO_2 participe obligatoirement à l'effet de serre alors que globalement la molécule est apolaire.

Une table très complète des absorptions IR est disponible sous la forme d'un document indépendant.

III – Transformations en chimie organique : comment les réaliser et les maitriser ?