

Chapitre 3

STRUCTURES ET TRANSFORMATIONS EN CHIMIE ORGANIQUE

I La chimie organique

1) Définition :

C'est la chimie des molécules à structure (hydro)carbonée.

2) Molécules organiques : écritures et nomenclatures

voir séances d'AP

II Techniques d'analyses structurales en chimie organique.

1) Introduction

Ce sont des techniques spectroscopiques, c'est à dire indiquant, en fonction d'une grandeur physique (λ , σ , δ , ...) correspondant à une valeur d'énergie proposée, comment la molécule a été perturbée, si elle a absorbé l'énergie, etc.

Le terme spectre vient du fait que l'on présente les résultats sur un domaine de valeurs.

L'énergie est apportée le plus souvent sous forme de rayonnement E.M.

Les perturbations ne sont pas de même nature selon la catégorie de rayonnement, on distingue donc différentes techniques spectroscopiques, par exemple : UV-visible d'une part, IR d'autre part.

2) Spectroscopie UV-visible

Voir programme de 1^{ère} S !

3) Spectroscopie infrarouge (IR)

*(cette partie vient en complément de ce qui a été présenté
au cours du TP « TP détection IR V2 »)*

a) Introduction

On découpe l'infrarouge en trois domaines : l'IR proche, l'IR, l'IR lointain.

Nous travailleront entre 2,5 et 16 micromètres (entre 4000 et 621 cm^{-1}).

Ce qu'on voit sur le spectre : l'intensité transmise (comptée de 0 à 100%) en fonction du nombre d'onde. Une absorption correspondra donc à un minimum sur le spectre.

Remarque: si le % de transmission est égal à 100, la substance est transparente aux radiations IR.

b) Renseignements donnés par une spectroscopie IR

Elle renseigne sur les groupes caractéristiques présents dans une molécule.

Le rayonnement IR perturbe les niveaux vibrationnels de la molécule. Si ce rayonnement est absorbé, c'est que sa fréquence correspond à la fréquence propre

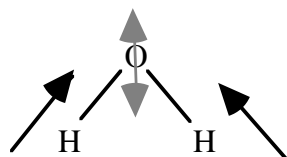
associée à une vibration particulière de la molécule traversée par le rayonnement.

Il y a différents modes de vibration:

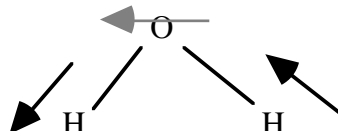
- les vibrations de d'allongement (stretching) où deux atomes liés vibrent l'un par rapport à l'autre dans l'axe de la liaison.

On peut faire l'analogie avec le ressort (si l'atome est lourd la fréquence diminue; si on a une liaison multiple, plus solide, dure, la fréquence augmente, etc...).

on distingue vibrations symétriques et vibrations dissymétriques

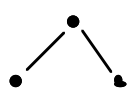


SYMÉTRIQUE

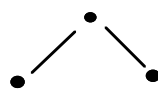


DISSYMÉTRIQUE

- 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 :

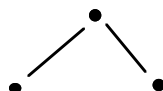


cisaillement
(scissoring)

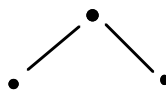


rotation dans le plan
(rocking)

dans
le
plan



balancement
(wagging)



torsion
(twisting)

hors du
plan

(représenter les déplacements des deux liaisons l'une par rapport à l'autre par des petites flèches courbes)

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 des groupes caractéristiques présents (OH, NH_2 , $\text{C}=\text{O}$,...)

- 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 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 ($\text{C}=\text{O}$, 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, méta ou para.

d) 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 $\text{C}=\text{C}$ du but-2-ène) **dont le moment dipolaire est nul n'absorberont pas en IR.**

A ce propos, O_2 et N_2 n'absorberont pas, donc on peut travailler dans l'air. Il y a une conséquence plus heureuse: pas d'effet de serre causé par l'air (l'effet de serre est dû à l'absorption des IR par des molécules polaires, la plus célèbre étant CO_2).

Remarque : il existe une technique complémentaire de la spectroscopie IR qui détecte les vibreurs symétriques : la spectroscopie RAMAN.

Revoyez les données proposées dans le TP, pratiquez en résolvant quelques exercices et tout ira bien...

4) SPECTRES DE RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE DU PROTON (RMN)

Cours simplifié

a) Présentation

Le principe général est inchangé : réaliser un enregistrement de l'absorption de rayonnement pour assurer une transition vers un niveau d'énergie supérieur, présenter un spectre des absorptions en fonction de la fréquence et interpréter ce spectre.

Un spectre de RMN va nous informer très clairement sur le squelette de la molécule.

Les nouveautés :

- On se trouve dans le domaine des niveaux d'énergie des noyaux d'H. Cela tombe bien, il y en a beaucoup dans les molécules organiques.
- Les noyaux d'H ont des propriétés magnétiques (comme les aimants) et les niveaux d'énergie qui nous intéressent n'apparaissent qu'en présence d'un fort champ magnétique. La RMN demande donc une mise en œuvre technique plus complexe.
- La grandeur donnée en abscisse n'est pas directement la fréquence du rayonnement qui a été absorbé, c'est une grandeur qui est appelée déplacement chimique (par rapport à une fréquence de référence) et dont l'unité est le ppm. Les spectres de RMN sont gradués de droite à gauche.
- En ordonnée une ligne de base à zéro et des pics chaque fois qu'une absorption est caractérisée.

b) Le déplacement chimique

Si un atome d'H se trouve à proximité d'un atome + électronégatif (O, N, S, halogènes, mais aussi des C aromatiques ou doublement liés, ...), son environnement électronique est appauvri et le déplacement chimique de son signal de RMN va augmenter. On dit qu'il (le H ou son signal) est déblindé.

Ce phénomène nous permet de choisir une molécule de référence, le TMS, dans laquelle les H sont, au contraire, très blindés et pour lesquels on considère que le déplacement chimique vaut zéro. On ajoute toujours à l'échantillon étudié un peu de TMS et le signal correspondant sert à caler l'origine des valeurs de δ sur le spectre.

Il se trouve que les hétéroatomes les plus répandus (O, N, ...) sont déblindants, il est donc rare de rencontrer des δ négatifs.

Des atomes d'H qui ont le même environnement spatial, par exemple les 3 H d'un groupe méthyle CH₃, sont dits équivalents et donneront le même signal sur le spectre. L'aire d'un signal sur le spectre est proportionnelle au nombre d'H concernés par ce signal. On trouve souvent sur les spectres une courbe qui monte brusquement au niveau de chaque signal, la hauteur de montée indique la valeur de l'aire du signal, elle indique donc le nombre d'H concernés par le signal.

Exemple de spectre : éthanamide ? acétophénone ?

Table de déplacements chimiques.

c) Couplages entre H voisins

Des atomes d'H peuvent perturber l'absorption des H voisins. On dit que le signal est perturbé par un couplage avec le H voisin. Que devient le signal ? Il se dédouble s'il y a un voisin perturbateur, il devient triple s'il y en a deux, quadruple s'il y en a trois, etc.

Récapitulatif :

- 0 couplage : le signal du H est un singulet ;
- 1 couplage : le signal du H est un doublet ;
- 2 couplages identiques : le signal du H est un triplet ;
- n couplages identiques : le signal du H est un (n+1)-uplet.

Remarques :

- Les H équivalents ne se couplent pas.
- Les couplages à plus de 3 liaisons séparant les deux voisins (H non équivalents se couplant) ne seront pas considérés.
- Les couplages avec des H portés par des hétéroatomes (O, N, ...) se voient en général assez mal et ne seront pas considérés.

Exemple de spectre : éther diéthylique

Cours RMN plus complet... (pas indispensable)

a) Présentation

On a vu que le principe des spectroscopies IR et UV reposait sur l'existence de niveaux d'énergie (électroniques, vibrationnels) qui entraînait la possibilité d'absorption de valeurs particulières d'énergie pour provoquer des transitions entre les niveaux, le spectre étant l'enregistrement de ces absorptions en fonction d'une grandeur convenablement choisie (longueur d'onde, nombre d'onde, ...).

Pour la RMN, le principe est le même, mais il y a une complication: les niveaux d'énergie considérés n'existent que si on place les molécules étudiées dans un champ magnétique. Il faut donc deux éléments perturbateurs:

- le champ magnétique pour créer les niveaux;
- un rayonnement EM adapté qui pourra être absorbé en provoquant une transitions entre deux niveaux.

Nous exploiterons uniquement des spectres de RMN des noyaux d'hydrogène (RMN du proton) mais les études de la RMN d'autres noyaux sont désormais très répandues (P, C, ...).

Les noyaux de A impair ou de Z impair possèdent un spin nucléaire (rappeler que la notion de spin avait déjà été évoquée pour les électrons). On peut donc associer à l'existence de ce (moment de) spin un moment magnétique dont la composante suivant un axe z est quantifiée. Ces noyaux peuvent être étudiés en RMN.

Dans le cas des noyaux d'hydrogène et sous l'effet d'un champ magnétique extérieur il y a deux orientations possible de soit parallèle au champ , soit anti parallèle.

Supplément (en vrac) pour discuter éventuellement du spin :

Un proton en rotation produit un **moment magnétique** associé à un champ magnétique. Ce noyau peut être considéré comme un barreau aimanté. Si on le place dans un champ magnétique extérieur, il tend à aligner son moment magnétique (son spin) suivant la direction de ce champs extérieur (comme une aiguille aimantée) : parallèlement ou anti parallèlement au champ.

Donc, lorsqu'on met un ensemble de protons (par exemple tout ceux contenus dans quelques mg d'une substance organique) en présence d'un champ magnétique extérieur, on peut distinguer deux populations de noyaux:

- ceux dont le spin s'est orienté
parallèlement au champ;
- ceux dont le spin s'est orienté
antiparallèlement au champ.

A ces deux états correspondent deux valeurs d'énergie différentes. On a nos deux niveaux, il n'y a plus qu'à apporter l'énergie nécessaire à la transition et à enregistrer l'absorption correspondante.

Important : la différence d'énergie entre les deux niveaux obtenus est proportionnelle à la valeur du champ magnétique extérieur.

Pour une valeur donnée de B_0 , le proton pourra passer d'un niveau à l'autre par absorption (ou par émission) de . On peut bien sur associer une radiation EM à (étant la fréquence de la radiation absorbée ou émise lors de la transition).

Remarque: les écarts d'énergie considérés sont très faibles, le domaine du spectre EM correspondant est celui des radiofréquences

Remarque: même à l'état fondamental, la différence de population entre les deux niveaux est très faible, il y a peu de différence avec l'état où les spins reçoivent l'énergie efficace qui provoque la transition

d'un niveau à l'autre.

Remarquons que la technique “ impulsion + relaxation + transformée de Fourier ” règle le problème (voir plus loin).

On arrive donc à l'expression :

Donc : pour un noyau donné, placé dans un champ magnétique extérieur donné, il existe une fréquence définie caractéristique de la différence d'énergie entre les deux niveaux "de spin" (c'est à priori cette fréquence qui fait résonner/relaxer le noyau).

ex: pour $B_0 = 14100.10^{-4} \text{ T}$, $\nu_0 = 60\text{MHz}$ (pour un noyau d'hydrogène)

La spectroscopie consistera en l'enregistrement des transitions puis en leur interprétation.

b) Obtention d'un spectre de RMN

Le principe est simple; disposant d'un champ magnétique et d'un radiation EM, on a deux solutions:

-soit on maintient le champ constant, on fait varier la fréquence du rayonnement E.M. et on enregistre les absorptions;

-soit on dispose d'un rayonnement E.M. de fréquence fixe (par exemple 60 MHz) et on fait varier le champ magnétique (autour de 1,4 T, sur un domaine assez restreint par exemple 0,1 T) et on enregistre les absorptions.

C'est, en gros la deuxième solution qui est adoptée.

Si vous n'avez pas décroché, vous réalisez maintenant que tous les H étant des H (!), ils résonneront tous exactement pour la même fréquence dans la mesure où ils sont tous soumis au même champ. Cela rendrait la technique sans intérêt. Il doit donc y avoir quelque chose qui les différencie.

c) Blindage des noyaux

C'est un phénomène qui fait que tous les protons d'une molécule n'absorbent pas pour la même valeur de B_0 (heureusement!) . L'environnement électronique intervient, il y a donc une influence de la part du voisinage de chaque proton qui résonne. Les informations qui en résultent sont plus claires.

Explication sommaire: **(pas question de se servir de la loi de Lenz)**

Le champ magnétique extérieur perturbe le nuage électronique autour du noyau qui doit résonner (on s'en doutait, après tout, les électrons ont, eux aussi, un spin). La perturbation est telle que plus la densité électronique est forte autour du noyau plus il faut appliquer un champ magnétique (extérieur, celui qu'on mesure) fort pour que s'applique effectivement le champ correspondant à la résonance au niveau du noyau.

On dit qu'il y a blindage, écran, de la part des électrons.

Soit B_{eff} la valeur du champ correspondant à l'absorption de . A cause du champ induit le noyau est soumis à $B_{\text{eff}} = B_0 - B_{\text{ind}}$, il y a absorption pour un champ extérieur (celui qui est mesuré par l'observateur extérieur) $B_0 = B_{\text{eff}} + B_{\text{ind}}$. Il faut donc apporter un champ extérieur plus fort pour qu'il y ait résonance, c'est le blindage, le noyau est blindé par son nuage électronique.

Qu'est ce qui fait qu'un noyau est plus ou moins blindé (c'est à dire que la densité électronique autour de ce noyau est plus ou moins forte) ?

C'est l'électronégativité des éléments voisins de ce noyau, bien entendu !

Exemple: comparons CH_3Cl et CH_3I .

Le chlore est plus électronégatif que l'iode, donc la densité électronique autour des H du chlorométhane est moins forte que la densité électronique autour des H de l'iodométhane. Le champ induit correspondant est donc moins fort.

Donc les H du chlorométhane sont moins blindés que ceux de l'iodométhane.

ATTENTION: un élément électronégatif appauvrit toujours l'environnement électronique d'un H donc son effet est dit **déblindant**. Dans les molécules organiques, on rencontre beaucoup plus d'éléments plutôt électronégatifs par rapport à C et H. On décide donc d'employer les termes "déblindé", "déblindant" à la place de "blindé" ou "blindant".

Dans notre exemple, on dira donc que les H de CH_3Cl sont plus déblindés que les H de CH_3I . Leur signal sort plus à gauche sur le spectre (pour une valeur de fréquence plus élevée).

d) Déplacement chimique

A cause des phénomènes de déblindage, les valeurs du champ extérieur nécessaires à la résonance des noyaux d'H sont : "déplacées ...chimiquement".

Si on veut mesurer ces déplacements et obtenir un spectre présentable, il faut une origine (une valeur de référence) et une graduation.

La référence : il faut choisir quelque chose qui donnera un signal très à droite du spectre (donc une substance dans laquelle les H sont très blindés ...discuter un peu...).

On prend le tétraméthylsilane (TMS) $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$. On l'utilise dissous dans la solution de l'échantillon.

Ses avantages:

-tous les H du TMS sont équivalents, il n'y aura qu'une fréquence d'absorption.

-il y a 12 H, on aura donc très vite un signal visible avec une très petite quantité de TMS dans l'échantillon.

-le silicium est plus électropositif que la plupart des éléments rencontrés en chimie organique, d'où un fort blindage, sans problème le plus fort. le signal des H du TMS sera donc celui situé le plus à droite du spectre.

(signaler quand même des cas de H plus blindés que ceux du TMS)

La graduation (déplacement chimique) : le déplacement chimique d'un noyau d'H est donné par la différence entre la valeur du champ provoquant la RMN de ce proton et la valeur du champ provoquant la RMN d'un proton du TMS.

On considère en fait une différence entre deux fréquences puisqu'il y a une relation directe entre champ et fréquence. On exprime finalement le déplacement chimique de la manière suivante:

$$\delta = \frac{\nu - \nu_{\text{TMS}}}{\nu_{\text{TMS}}} \times 10^6$$

δ s'exprime en ppm (partie par million, à cause du 10^6 qu'il y a dans la formule)

Ordres de grandeur pour δ dans un spectre de RMN de H : entre 0 et 10

Si on a affaire à des signaux sortant à plus de 10ppm, on doit procéder à un décalage d'origine (offset)

(exemple sur transparent).

Plus le déplacement chimique augmente, plus le champ diminue, plus le déblindage augmente, et plus le signal se trouve vers la gauche du spectre.

C'est le moment de présenter un spectre simple (sans multiplets)
(acide éthanoïque, éthanoate de méthyle, acétamide,) et de distribuer une table des déplacements chimiques.

On travaille dessus :

- justification des déplacements chimiques ;
 - justification des aires de chaque signal ;
 - définir la notion de proton (magnétiquement) équivalents ;
 - utilisation d'une courbe d'intégration.
- On aurait aimé en rester là, mais ça se complique...

e) Couplage spin-spin

- Présentation

Il s'agit d'une interaction entre protons non équivalents lors de l'alignement des spins suivant la direction du champ.

Le spin d'un noyau Ha exerce une influence sur les noyaux Hb voisins de Ha (et non équivalents, répétons-le), en général par l'intermédiaire des électrons des liaisons (on considère que l'influence se transmet par le squelette de la molécule). En fin de compte, les Hb sont soumis à l'action d'un champ supplémentaire dû à la présence de Ha.

Suivant l'orientation du spin de Ha, le petit champ supplémentaire autour de Hb est, soit de même sens que Bo, soit de sens opposé. Sur une population de noyaux soumis à un champ extérieur, la répartition des spins dans les deux niveaux (// ou anti// à Bo) se fait à peu près à égalité.

Donc : le signal du proton Hb perturbé par un proton Ha sera constitué de deux pics: l'un représentera la RMN des Hb perturbés par des Ha à spin // à Bo, l'autre caractérisera la RMN des Hb perturbés par des Ha à spins anti// à Bo. Les valeurs de déplacement chimique correspondantes seront symétriques par rapport à celle qu'on aurait trouvée pour la RMN de Hb non perturbé par la présence de voisin(s).

On dit que Hb se couple avec Ha (et vice-versa).

le signal de Hb est un doublet.

De la même manière, le signal de Ha va se multiplier à cause du couplage avec le(s) proton(s) Hb.

La distance entre les deux pics du doublet est appelée **constante de couplage** ; on la note **J** ; elle ne dépend que d'une chose: la distance (par le squelette) entre Ha et Hb.

Si plus de trois liaisons séparent Ha et Hb, le couplage est considéré comme nul ... (ce n'est pas rigoureusement vrai)

Si un H est porté par un hétéroatome, son couplage avec les H portés par l'atome voisin est considéré comme nul (il ne l'est pas), il ne se voit pas.

Recommençons le raisonnement avec un proton se couplant avec deux H voisins, puis trois, ... On dégage le résultat général/le signal d'un proton se couplant n fois (ayant « n voisins identiques ») sera un **n+1-uplet**.

-Applications : interpréter quelques spectres faciles.

Éther diéthylique, butanone, iodoéthane, 1-bromo-3-phénylpropane (celui-là pour constater que des protons non équivalents peuvent sortir à peu près ensemble pour donner un gros signal qui à l'air d'un singulet).

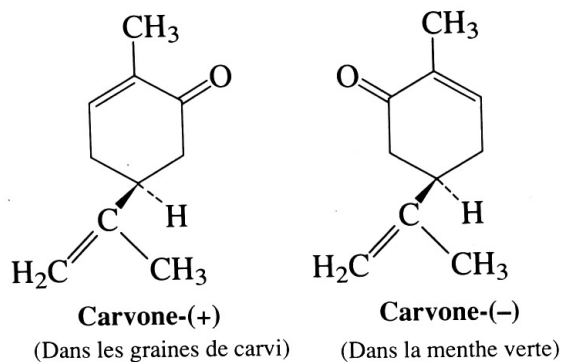
- sur les spectres étudiés, faire mesurer les constantes de couplage: les multiplets de groupes de protons qui se couplent sont caractérisés par la même constante de couplage (même distance entre deux pics successifs dans chaque multiplet considéré). Il y a différentes catégories de couplages qu'on caractérise par des appellations différentes (AX, AMX, ...). On peut aussi remarquer l'« effet de toit ».

III Stéréoisomérisie

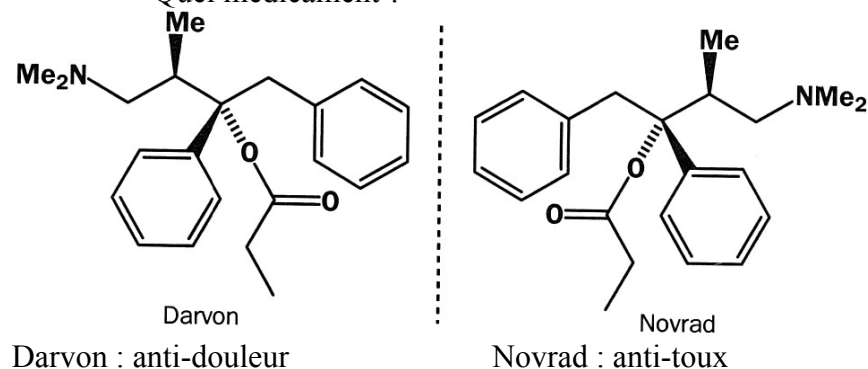
1) Préliminaire

La disposition spatiale des atomes dans une molécule peut avoir de l'importance :

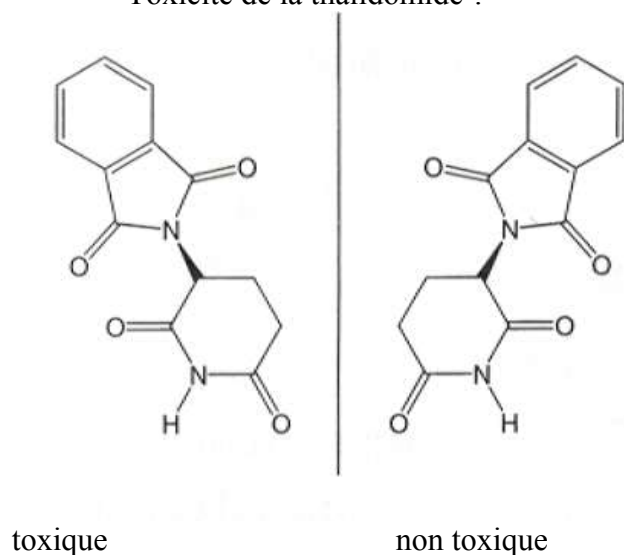
- odeur de fenouil ou de menthe ?



- Quel médicament ?



- Toxicité de la thalidomide ?



*Qu'est-ce qui, dans ces représentations, permet de noter des différences ?
Comment, sur ces représentations de molécules observe-t-on clairement des différences de « disposition spatiale », comme annoncé ci-dessus ?*

3) Chiralité

a) Introduction

Un objet est dit chiral (ou dissymétrique) s'il n'est pas superposable à son image dans un miroir.

kheir : la main en grec. L'image d'une main droite est une main différente, gauche.

L'image d'une balle de ping pong est une balle identique : la balle n'est pas chirale.

Une tasse à café blanche avec une anse : non chirale.

Une tasse à café avec un dessin sur un côté : chirale.

Au niveau microscopique, il est possible de constater ce phénomène pour certaines molécules.

b) C tétraédrique et chiralité

Les 4 liaisons simples que peut réaliser un atome de C se disposent dans l'espace de manière à minimiser les interactions entre les nuages électroniques qui les constituent. Il en résulte une disposition à trois dimensions en tétraèdre (le C est alors dit tétraédrique).

Si un atome de C d'une molécule est lié à 4 groupes (ou substituants) différents, la molécule devient chirale !

A l'aide des modèles moléculaires, construire deux molécules de méthane, les positionner en miroir et constater qu'elles sont identiques (dire pourquoi).

A l'aide des modèles moléculaires, construire deux molécules d'éthanol, les positionner en miroir et constater qu'elles sont identiques (dire pourquoi).

A l'aide des modèles moléculaires mis à votre disposition, construire deux molécules de butan-2-ol image l'une de l'autre (c'est à dire qu'elles peuvent être positionnées face à face en miroir).

Constater que ces deux molécules sont différentes (dire pourquoi).

Ces deux molécules sont donc isomères : elles ont la même formule brute ($C_4H_{10}O$) et sont manifestement différentes (puisque l'on n'arrive pas à les superposer).

c) Stéréoisomérisie, énantiomérisie

Rappel : deux molécules sont isomères si elles ont la même formule brute mais des formules développées différentes. Les sources d'isomérisies sont diverses : nature de la chaîne (en ligne, ramifiée, ...), nature du groupe caractéristique, position du groupe caractéristique.

Nous venons de mettre en évidence une nouvelle catégorie d'isomérisie : l'isomérisie due à la position dans l'espace des atomes (alors que l'enchaînement d'atomes, les positions sur la chaîne, etc. sont les mêmes) : la stéréoisomérisie.

Lorsque deux molécules stéréoisomères (différentes à cause de la disposition spatiale des atomes) sont images l'une de l'autre dans un miroir, elles sont dites énantiomères.

d) Conclusion

Une molécule chirale possède obligatoirement un énantiomère.

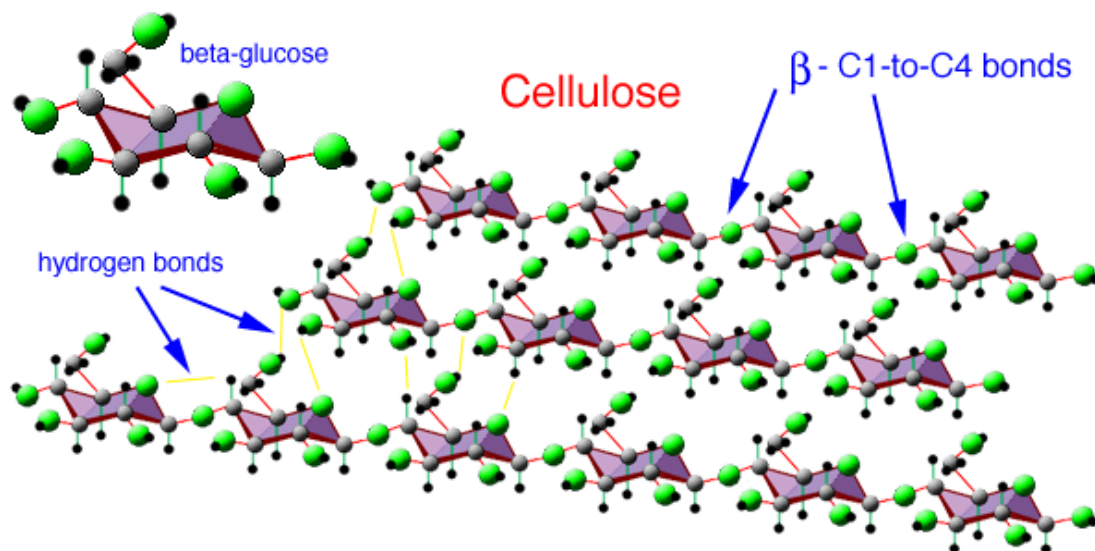
La source la plus simple de chiralité d'une molécule est la présence d'un C lié à 4 groupes différents, un C asymétrique. (noté souvent « C* »)

e) Pourquoi est-ce important ?

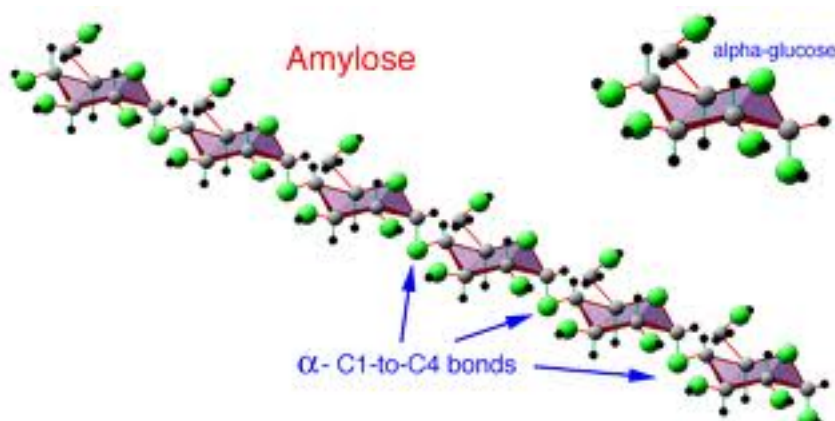
Parce que cette différence, qui est minime, peut avoir des effets importants sur l'organisme (voir document donné en introduction). Deux énantiomères peuvent provoquer des effets biologiques différents.

Un autre exemple célèbre : nous digérons l'amidon, mais pas la cellulose...

Cellulose :



amylose (principal constituant de l'amidon)



- f) Comment représenter rigoureusement les C tétraédriques (3D) sur une feuille de papier (2D) ?

La représentation de Cram :

- ***On ne développe que les quatre liaisons se développant autour du C*.***
- ***Deux d'entre-elles sont dans un même plan qui peut être le plan de la feuille. On les représente par deux traits pleins faisant entre eux un angle entre 90° et 120°.***
- ***Les deux autres liaisons sont donc dans un plan qui sort du plan de la feuille. Celle qui vient vers nous, devant la feuille, est représentée par un triangle noir étendu et s'élargissant en s'éloignant du C*. Celle qui s'éloigne de nous, vers l'arrière de la feuille, est représentée par une sorte de trait en hachures.***
- ***Les quatre liaisons ainsi représentées doivent par ailleurs respecter la géométrie, les angles réels de la structure présentée.***

Revenons aux exemples présentés en introduction.

Construire à l'aide du modèle moléculaire, puis représenter les molécules suivantes :

- *méthane*
- *éthanol*
- *alanine (acide 2-aminopropanoïque)*

*Comme l'alanine, de nombreux acides α -aminés sont chiraux (forme générale : $RC^*H(NH_2)COOH$)*

g) Remarque

Il est très difficile de différencier deux molécules énantiomères, elles ont les mêmes propriétés physiques de base (températures de changement d'état, comportement vis à vis de solvants, ...) et chimiques de base (façon de se transformer face à des réactifs simples).

Elles diffèrent par leurs effets biologiques, mais cela implique des tests plus complexes.

Elles possèdent toutefois une propriété physique qui permet de les différencier : elles dévient de manière exactement opposée le plan de polarisation de la lumière polarisée plane (!)

Remarque : certaines espèces chirales sont disponibles sous la forme d'un mélange 50/50 des deux énantiomères. Un tel mélange est appelé mélange racémique. Il peut s'avérer délicat d'utiliser un tel mélange sans réfléchir puisque l'on a vu que les effets des deux énantiomères peuvent être très différents sur l'organisme. On peut être amené à procéder à une séparation des deux énantiomères du racémique.

Mais comment procéder s'ils ont les mêmes propriétés physiques et chimiques ?

Nous tacherons de résoudre ce problème, un peu plus tard...

4) Autres formes de stéréoisomérisation

Deux molécules peuvent être stéréoisomères l'une de l'autre sans être images optiques l'une de l'autre. Elles sont alors dites diastéréoisomères. Deux diastéréoisomères peuvent être différenciés par des propriétés physiques traditionnelles (températures de fusion ou d'ébullition, polarité, ...)

a) Isomérisation Z/E pour les alcènes.

Activité expérimentale p 306

Il y a deux C impliqués dans la double liaison. Chacun de ces deux C porte par ailleurs deux substituants. Si chaque C doublement lié porte deux substituants différents, un plus gros que l'autre, il y a alors possibilité d'existence de deux stéréoisomères. Traçons une ligne imaginaire selon l'axe C=C ; si les deux gros substituants sont du même côté de cette ligne, c'est le Z ; s'ils sont de part et d'autre de la ligne, c'est le E.

Construire le but-2-ène (E) et le but-2-ène (Z), constater que ce sont bien deux molécules différentes, mais qu'elles ne sont pas énantiomères.

b) Plusieurs C asymétriques dans une molécule (nous nous contenterons de 2...)

Représenter en Cram tous les stéréoisomères du 2,3-dichloropentane.

Contraintes de représentation imposées :

- Liaison C₂-C₃ horizontale et dans le plan.
- Les deux liaisons C-Cl dans le plan de la feuille, vers le haut par rapport à la liaison C₂-C₃ horizontale.
- Le groupe carboné du C₁, un groupe CH₃, sera noté Me (comme « méthyle »).
- Le groupe carboné des C₄ et C₅ sera noté Et (« éthyle »).

Parenthèse : pas d'idée pour envisager la séparation du racémique ?

Dans les situations qui ont précédé (énantiomérisation, diastéréoisomérisation), nous constatons que le passage d'un stéréoisomère à l'autre suppose obligatoirement la rupture de liaisons suivi de leur reformation. On regroupe ces cas dans la catégorie stéréoisomérisation de configuration.

4) Stéréoisomérisation de conformation

Il existe une autre catégorie de stéréoisomères pour lesquels l'énergie nécessaire permettant de passer de l'un à l'autre est beaucoup plus faible : Les stéréoisomères de conformation. Il s'agit juste ici de donner à la même chaîne (ou partie de chaîne) une forme particulière et de constater l'existence de différentes formes possibles dont certaines sont plus favorables que d'autres, on considérera donc différentes conformations d'une même molécule.

*Construire deux molécules d'éthane leur donner deux conformations particulières, l'une étant appelée « décalée », l'autre « éclipsée ».
Représenter ces deux conformations en Cram.*

Pourquoi la forme la plus stable de l'octane consiste-t-elle en un enchaînement de conformations toutes décalées sur l'ensemble de la chaîne ?

Pourquoi l'amidon est-il plus facile à digérer que la cellulose ?

La résolution du racémique ? Toujours pas ? Attendons un peu de savoir transformer nos molécules...

IV Transformations en chimie organique

1) Idée de base

Considérons une molécule organique possédant un groupe caractéristique.

Question 1 : pourquoi cette molécule peut-elle se transformer ?

Question 2 : comment cette molécule peut-elle se transformer ?

2) Réponse à la question 1 (« Pourquoi ? »)

a) Introduction

Réponse 1a : parce qu'il y a dans cette molécule des zones, des liaisons entre atomes plus fragiles que d'autres, qui pourront facilement se briser sous l'influence de réactifs adaptés.

Réponse 1b : parce qu'il y a dans cette molécule des zones, des nuages électroniques accessibles (selon l'énergie de leurs électrons), de formes et de dimensions adaptées à des rencontres efficaces (qui vont déclencher des changements) avec les nuages électroniques d'autres molécules.

Nous développerons uniquement la réponse 1a, mais la réponse 1b, est aussi à la base de développements très importants en chimie organique.

b) Polarité de certaines liaisons

- électronégativité. (éventuellement déjà évoquée, voir cours RMN)

Les éléments chimiques peuvent différer selon leur électronégativité : plus un atome est électronégatif, plus il a tendance à attirer vers lui les électrons utilisés dans la liaison avec un autre atome.

Pourquoi y a-t-il des différences d'électronégativité ? (AP)

(l'augmentation d'une unité de Z provoque des effets supplémentaires de la part du noyau et du nuage électronique qui ne se compensent pas forcément)

L'électronégativité augmente de bas en haut et de gauche à droite de la classification périodique des éléments chimiques. La 18^{ème} colonne ne participe pas (les atomes de gaz nobles ont leur octet externe réalisé et se lient très difficilement)

Figure 8 p 340

Parmi les atomes courants en chimie organique et en restant sur les premières lignes, on note que O est très électronégatif, que N et Cl le sont aussi, on note aussi que C et H ont peu de différences d'électronégativité. Les métaux courants sont électropositifs (Na, Li, Mg, ...).

- Liaisons polaires.

Que devient une liaison entre deux atomes d'électronégativités très différentes ?

Elle se polarise !

Les électrons mis en communs pour réaliser cette liaison (2 pour une simple, 4 pour une double) sont plutôt du côté de l'atome le plus électronégatif et viennent donc apporter un supplément de charge négative au niveau de cet atome (on l'indique avec le symbole « $+\delta$ »)

Du côté de l'autre atome, il y a donc apparition d'une zone pauvre en électron qui peut être caractérisée par une charge électrique positive (l'opposée de la charge négative apparue sur l'autre atome (électronégatif) impliqué dans la liaison, symbole « $-\delta$ »).

Il y a donc formation d'un dipôle électrique (un segment avec des charges opposées à ses extrémités, avec un pôle + et un pôle -, avec une zone pauvre en électrons (externes) et une zone riche en électrons (externes)).

La molécule d'eau (schéma et présentation des polarisations, on note que les effets s'additionnent, $+\delta$ sur chaque H, -2δ sur le O)

Exemples de polarités apparaissant sur des groupes courants (schémas)

C-Cl, C=O, etc.

- Comment casser une liaison polaire ?

En venant frapper sur sa zone pauvre en électrons avec la zone riche en électrons d'une autre molécule !

- Rencontre (choc) entre deux groupes polaires

- inefficace : choc entre deux zones riches en électrons ou entre deux zones pauvres en électrons.

- efficace : choc entre la zone riche en électron d'une molécule et la zone pauvre en électrons de l'autre molécule.

- Vocabulaire adapté :

La zone riche en électron (oxygène, double liaison, ...) sera appelée « site donneur » (d'électrons qui pourront, par exemple, déclencher la formation d'une nouvelle liaison).

La zone pauvre en électron sera appelée « site accepteur ».

- Pourquoi un choc efficace déclenche-t-il finalement la transformation ?

Parce qu'à l'issue de ce choc, on a souvent constitué une nouvelle liaison. Cela va obliger la rupture d'une liaison ailleurs (pour que soient respectés les octets externes des atomes perturbés)...

- Représentation du mécanisme

Ces formations et ruptures de liaison (le mécanisme de la réaction) seront représentées par des flèches courbes indiquant le déplacement des électrons par doublets (le plus souvent on déplace des doublets d'électrons). Tout mécanisme implique des transformations au niveau des nuages d'électrons, les déplacements représentés par des flèches de mécanisme concernent donc exclusivement des électrons (externes). Une flèche de mécanisme part obligatoirement du milieu d'un doublet d'électrons (d'une liaison ou non liant) et arrive sur un atome ou entre deux atomes.

c) Exemples

Catalyse acide : fixation d'un H^+ sur un groupe OH : le groupe OH_2^+ devient bon groupe partant.

Fixation d'un H (de HBr) par les électrons d'une double liaison $C=C$.

d) Et le squelette hydrocarboné classique ?

Des liaisons C-C donc pas ou très peu polarisées, des liaisons C-H peu polarisée, pas vraiment de sites donneur ou accepteur.

En remarque : comment casser une liaison apolaire ? Avec quoi ? (AP)

3) Réponse à la question 2 (« comment ? »)

a) Introduction

On peut s'attaquer à la chaîne et la couper.

Que peut-on faire sur un groupe caractéristique ?

Schéma général

- Ajouter de la matière : réactions d'**addition**.
- Enlever de la matière : réactions d'**élimination**.
- Remplacer de la matière : réactions de **substitution**.

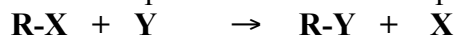
Nous allons étudier certaines de ces réactions d'assez près, c'est à dire en présentant leur mécanisme, qui indique comment les réactifs approchent les uns des autres, comment, avec quels électrons, un site donneur vient se fixer sur un site accepteur, comment des liaisons sont rompues, etc.

Remarques :

- Est-ce que les grandes familles de réaction déjà rencontrées (acide/base, rédox) peuvent être ramenées à une des trois catégories ci-dessus ?
- Peut on considérer une réaction comme une combinaison de catégories, une « addition-élimination » par exemple ?

b) La substitution nucléophile

On traite un exemple de SN1 et un exemple de SN2.



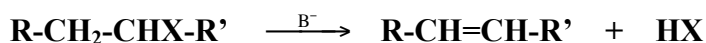
Mécanismes, exemples :

SN2 : HO⁻ sur 1-chloropropane. (1)

SN₂ sur composé chiral (HO⁻ sur 2-chlorobutane) (2)

SN1 : 3-iodo-3-méthylhexane + H₂O (on obtient un racémique) (3)

c) Élimination en milieu basique (présence d'une base B⁻)



E2 : 2-bromopropane en présence d'EtO⁻ : propène à 87%

E1 : voir e)

d) Les cas b) et c) peuvent entrer en compétition

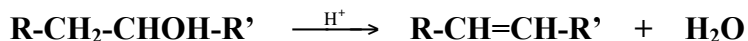
Le cas (3) du b) : si l'on remplace H₂O par HO⁻, on peut aussi avoir élimination...

3-bromo-3-méthylpropane + méthanol : 20% de méthylpropène (E1) et 80% de 2-méthoxy-2-méthylpropane.

1-bromopropane + méthanolate : 92% de 1-méthoxypropane (SN2) et 8% de propène (E2).

Un nucléophile peut aussi avoir des propriétés basiques (les affinités pour C⁺ et pour H⁺ sont des propriétés proches...)

e) Déshydratation (élimination d'eau en milieu acide) (type E1)



f) Addition sur les doubles liaisons C=C



Pour les parties e) et f), voir TP : « obtention et caractérisation du cyclohexène »

Et la séparation d'énantiomères, la résolution de racémiques ?

Traiter l'exercice résolu p 320.

On en profitera pour présenter un mécanisme de l'estérification.

C'est aux élèves de le trouver en nommant les différentes étapes de ce mécanisme :

- fixation de H^+ (catalyseur) sur le O du $C=O$ du groupe $COOH$;
- attaque de l'alcool sur l'acide précédemment protoné ;
- obtention d'un intermédiaire portant un groupe $-O^+-H$, le H^+ peut sauter vers un autre groupe oxygéné et rendre ce groupe bon partant.
- si le H^+ est sur le OH , on peut décrocher H_2O et faire suivre de déplacements cohérents menant à la formation de D ou E.