**Chapitre 1. Introduction à la chimie organique**

**1. Représentation des molécules**

**a. Formule brute :**

La formule brute d’une molécule indique simplement la nature et le nombre des différents atomes présents, sans indiquer l’enchaînement de ces atomes dans la molécule. Plusieurs composés chimiques différents peuvent répondre à la même formule brute.

*Exemple* : la formule brute C4H8O peut correspondre entre autres à CH2=CH-CH2-CH2-OH, CH2=CH-CH2-O-CH3, CH3-CH2-CH2-CHO ou CH3-CH2-CO-CH3.

**b. Formule semi-développée**

La représentation dans laquelle le squelette carboné est détaillé constitue la formule semi-développée de la molécule.

*Exemple* : la molécule CH3-CH2-CH2-CH3.

**c. Formule développée**

Quand toutes les liaisons entre les atomes de la molécule sont indiquées sur la représentation, on parle de formule développée.

*Exemple* :



**d. Représentation topologique**

La représentation topologique est une façon simplifiée qui permet de représenter des molécules de plus en plus compliquées. Dans ce type de représentation, les atomes d’hydrogène sont éludés, sauf s’ils sont portés par un hétéroatome (N, O, S…).

*Exemple*:



Dans ces représentations où le squelette carboné de la molécule est indiqué par un trait en zig-zag, chaque pointe du trait correspond à un atome de carbone portant le nombre d’atomes d’hydrogène nécessaire pour satisfaire sa tétravalence.

**2. Les liaisons covalente et ionique**

**a. La liaison covalente**

La liaison covalente est assurée par la mise en commun d’un électron célibataire par chaque atome qui la constitue. Si les deux atomes, formant la liaison covalente, ne sont de même nature, l’atome le plus électronégatif attire le doublet électronique plus que l’atome le moins électronégatif. Par conséquent, la densité électronique autour de l’atome le plus électronégatif sera plus important que celle autour de l’atome le moins électronégatif. Dans ce cas, la liaison entre les deux atomes est appelée **liaison covalente polarisée.**

**b. Les liaisons ioniques**

Lorsque la différence d’électronégativité entre les deux atomes formant la liaison est élevée, la densité électronique est exclusivement localisée autour de l’atome le plus électronégatif. Ce dernier devient donc anion, et l’autre atome en libérant son électron devient cation. Dans ce cas, la liaison est assurée par une interaction électrostatique l’anion et le cation.

**3. Modèle de Lewis**

La structure de Lewis est une représentation simple des molécules où l’on fait apparaître les liaisons et les doublets libres d’électrons. La représentation de Lewis est basée sur un certain nombre d’étapes:

* Dissocier tous les atomes.
* Donner la configuration électronique de tous les atomes séparés.
* Repérer combien de liaisons covalentes chaque atome doit réaliser.
* Faire la somme de tous les électrons externes.
* Calculer le nombre de doublets à répartir sur la molécule en divisant le nombre d'électrons externes par deux.
* Répartir les doublets de la molécule en doublets liants (liaisons covalentes) ou en doublets non liants.

**a. Règle de l’octet :**

Pour les atomes à partir de la deuxième période du tableau périodique (n = 2), les structures de Lewis doivent respecter la **règle de l’octet** (la couche électronique de valence des atomes doit être saturée à huit électrons).

**b. Limites de la structure de Lewis**

A partir de la troisième période du tableau périodique, certains atomes possèdent plus de huit (08) électrons sur leur couche de valence du fait de la présence des orbitales *d* comme dans le cas de la molécule PF5).

**4. Géométrie des molécules**

Si on connait comment les atomes d’une molécule donnée se lient dans l’espace, on peut dans ce cas déterminer la géométrie de cette molécule. Les liaisons entre atomes sont formées par recouvrement des orbitales de ces atomes.

**a. Hybridation *sp3***

Dans le cas où un atome de carbone forme 4 liaisons simples σ avec d’autres atomes, celui-ci est dans l’état d’hybridation « *sp3* ». Les 4 électrons de la seconde couche deviennent hybrides (entre « *s* » et « *p* ») et leurs 4 orbitales deviennent hybridées. Elles sont représentées par deux lobes dissymétriques centrés sur le noyau de l’atome. Les quatre axes de symétrie de ces orbitales hybridées du carbone font entre eux des angles dièdres égaux de 109° 28'. Le noyau du carbone est au centre d’un tétraèdre. *Exemple* : le méthane (CH4).



*Représentation schématique du tétraèdre formé par l’atome de carbone hybridé sp3.*

**b. Hybridation *sp2***

Dans ce type d’hybridation des orbitales atomiques du carbone, une seule orbitale « *p* » de la couche 2 reste pure, elle est donc figurée comme une haltère symétrique. Les 3 autres orbitales sont hybridées « *sp2* » à partir de l’orbitale « *s* » et des deux orbitales « *p* » restantes. Les 3 orbitales hybridées « *sp2* » sont équivalentes, leurs axes de symétrie sont coplanaires et font entre eux des angles de 120°. L’orbitale « *p* » pure se situe de part et d’autre de ce plan, et son axe lui est perpendiculaire. Exemple : dans l’éthylène (H2C=CH2).



*Représentation schématique du triangle plane formé par l’atome de carbone hybridé sp2 .*

**c. Hybridation *sp***

Lorsque le carbone est dans l’état d’hybridation « *sp* », deux orbitales *p* pures sont accompagnées de deux orbitales hybridées « *sp* » équivalentes et formées à partir de l’orbitale « *s* » et de la troisième orbitale « *p* » de la couche 2 du carbone.

– Les axes des deux orbitales « *sp* » sont colinéaires.

– Les axes des deux orbitales « *p* » pures sont perpendiculaires entre eux et à l’axe commun des orbitales hybridées « *sp* ». Exemple : l’acéthylène (HC≡CH).



*Représentation schématique du triangle plane formé par l’atome de carbone hybridé sp.*

**5. Théorie VSEPR**

On peut prévoir la géométrie des molécules an appliquant les règles de Gillespie de la théorie de Répulsion des Paires Electroniques de la Couche de Valence, VSEPR (Valence Shell Electron Pair Repulsion). Selon cette théorie, on doit considérer autour d’un atome central A à la fois le nombre n d’atomes voisins X et le nombre m de doublets électroniques libres E portés par A. La géométrie de la molécule AXnEm autour de A dépond de la somme (n + m), de façon à ce que les atomes X et les paires E soient les plus éloignés les uns des autres. Le Tableau 1 résume les différentes possibilités avec des exemples.

Tableau 1. Théorie VSEPR

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **N + m** | **Formule** | **Géométrie** | **Représentation** | **Angle XAX** | **Exemple** |
| 2 | AX2 | Linéaire |  | 180° | BeH2 |
| 3 | AX3 | Trigonale plane |  | 120° | BeCl3 |
| AX2E | Coudée |  | < 120° | O3 |
| 4 | AX4 | Tétrahédrique |  | Environ 109° | CH4 |
| AX3E | Pyramidale |  | Environ 107° | NH3 |
| AX2E2 | Coudée |  | Environ 105° | H2O |
| 5 | AX5 | Bipyramide trigonale |  | 90° et 120° | BrF5 |
| AX4E | Bascule |  | 90° et < 120° | SF4 |
| AX3E2 | Structure en T |  | 90° | BrF3 |
| AX2E3 | Linéaire |  | 180° | XeF2 |
| 6 | AX6 | Octaédrique |  | 90° | XeF6 |
| AX5E | Pyramide à base carrée |  | < 90° | IF5 |
| AX4E2 | Plane carrée |  | 90° | XeF4 |

**6. Les effets électroniques**

**6.1. La liaison polarisée**

Lorsque les deux éléments qui constituent la liaison portent chacun une charge partielle de signes opposés (inférieure en valeur absolue à celle d’un électron), la liaison est dite polarisée et possède un moment dipolaire. On distingue deux types polarisation :

- **La polarisation permanente** d’une liaison (au repos, sans effet extérieur) résulte de la dissymétrie électronique des atomes qui la constituent et de son environnement moléculaire.

Par exemple la liaison C-F est toujours polarisée, le fluor porte une charge partielle négative et le carbone une charge positive, de même valeur absolue. Les électrons de cette liaison sont plus proches du fluor que du carbone.

**- La polarisation induite** résulte d’effets extérieurs à la molécule. Par exemple, la liaison Br-Br est a priorinon polarisée puisque les deux atomes qui la constituent sont identiques, et par conséquent les électrons de liaison sont situés au centre de la liaison. Lorsqu’une charge s’approche de la molécule de brome, et selon qu’elle est positive ou négative, les électrons de liaison sont alors attirés ou repoussés vers l’un ou l’autre des atomes de brome, ce qui crée un dipôle, avec un moment dipolaire induit.

**6.2. L’effet inductif**

Si un atome ou un groupement d’une molécule a un caractère électronégatif supérieur au carbone auquel il est lié, il attire le doublet d’électrons de la liaison qui le retient à ce carbone, ce qui a pour conséquence la création d’une liaison polarisée, et par conséquent, d’une charge partielle positive +δ pour le carbone, et d’une charge partielle négative -δ pour lui. Ces charges répercutent cet effet sur les autres doublets de liaisons de la molécule avec de nouvelles polarisations. On parle de l’effet électroattracteur noté –*I*. Inversement, les éléments qui ont un indice d’électronégativité inférieur à celui du carbone, et en particulier les métaux (Mg, Cu, mais pas Na ou K), exercent un effet inducteur donneur (effet électrodonneur noté *+I*) : le carbone prend alors une charge partielle négative -δ, et l’élément qui lui est lié prend une charge partielle positive +δ.



*Les effets électrodonneur +I et électroattracteur –I.*

**Atomes ou groupes à effet inducteur électroattracteur (-*I*)**

- les halogènes : -Cl, -Br, -F…

- les groupes neutres constitués à partir d’un hétéroatome bi ou trivalent : -O-R, -S-R, -N(RR’)…

- les groupes chargés positivement constitués à partir d’un hétéroatome bi ou trivalent : -+O(RR’), -+S(RR’), -+N(RR’R’’)… l’effet de ce type de groupes est particulièrement puissant.

- Les groupes constitués d’un carbone lié à un ou plusieurs hétéroatomes électronégatifs : alcool, amine, éther, cétone…

- les groupes, chargés ou non, constitués de plusieurs hétéroatomes électronégatifs : -NO, -NO2, -SO3H… (effet inducteur fort).

-les groupes dérivés d’alcènes, d’alcynes, ou du benzène (et leurs dérivés polycycliques ou tout autre cycle aromatique : dérivés d’alcènes, dérivés d’alcynes, dérivés du benzène…

**Groupes à effet inducteur électrodonneur (*+I*)**

Les groupes à effet inducteur électrodonneur (+*I*), sont en nombre moins important que ceux à effet inducteur électroattracteur (*- I*). Ce sont des groupes alkyles. Leur propriété provient de la faible électronégativité des atomes d’hydrogène (χ = 2,1) par rapport à celle du carbone (χ = 2,5) qui rapproche les doublets de liaison C-H du carbone. Plus un groupe alkyle aura de liaisons C-H sur un nombre restreint d’atomes de carbones, plus ce groupe aura un effet inducteur électrodonneur important. Ainsi, le groupe ***tertio*butyle (*t*-Bu)** exerce l’effet le plus fort par rapport aux groupes ***iso*propyle (*i*-Pr)** et **méthyle (Me).**

**Remarque :** les liaisons covalentes formées entre le carbone et quelques métaux comme le lithium, le magnésium, le cobalt ou le cuivre présentent aussi un effet inducteur électrodonneur (+*I*). Il est à noter que les liaisons C-Li peuvent avoir, dans les solvants très polaires, un fort caractère ionique.

**c. Influence des effets électroniques sur l’acidité et la basicité d’un composé organique**

Les effets inductifs peuvent être mis en évidence en étudiants les pKa d’acides carboxyliques. En effet, les effets inductifs attracteurs stabilisent la base conjuguée (carboxylate) et déplacent l’équilibre acide-base vers la base. Ils augmentent donc l’acidité des acides carboxyliques (baisse du pKa). Les exemples ci-après (Tableau 2) montrent bien l’effet du chlore attracteur sur l’acidité. Plus l’atome de chlore est proche de la fonction acide, plus son effet est important sur l’acidité.

Tableau 2. Effet du chlore attracteur sur l’acidité

de quelques acides carboxyliques

|  |  |
| --- | --- |
|  | **pKa** |
| CH3-CH2-CH2-COOH | 4,82 |
| CH3-CH2-CH**Cl**-COOH | 2,85 |
| CH3-CH**Cl**-CH2-COOH | 4,05 |
| **Cl**CH2-CH2-CH2-COOH | 4,52 |

**d. Adition des effets inductifs**

Le Tableau 3 illustre l’effet de l’addition des effets inductifs attracteurs des atomes de chlore sur l’acidité. Plus il y a d’atomes de chlore dans l’acide carboxylique, plus le composé est acide.

Tableau 3. Effet de l’addition des effets attracteurs

de l’atome de chlore sur l’acidité

|  |  |
| --- | --- |
|  | **pKa** |
| CH3COOH | 4,76 |
| **Cl**CH2-COOH | 2,87 |
| **Cl2**CH-COOH | 1,30 |
| **Cl3C-**COOH | 0,70 |

**e. Nature du groupement attracteur**

L’acidité des acides carboxyliques augmente avec l’électronégativité de l’halogène. Le Tableau 4 l’effet de la nature de l’halogène sur l’acidité.

*Tableau 5. Effet de la nature de l’halogène sur l’acidité des acides carboxyliques.*

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  | **pKa** | **Electronégativité (χ)** |
| FCH2COOH | 2,58 | 3,98 |
| **Cl**CH2-COOH | 2,87 | 8,16 |
| **Br**CH2-COOH | 2,90 | 2,96 |
| **ICH2-**COOH | 3,17 | 2,66 |

**f. Transmission de l’effet inducteur à travers une chaîne carbonée**

**Cas des liaisons σ :** Généralement, l’effet inducteur exercé par un groupement *–I* ou *+I* sur une chaîne constituée uniquement de liaisons σ, comme dans les alcanes linéaires, se transmet en diminuant progressivement pour s’annuler généralement à une distance de trois carbones.

**Cas des liaisons π :** Les électrons qui constituent les liaisons π ont la particularité d’être « plus mobiles » que les électrons des liaisons σ. La conséquence de cette propriété est la transmission quasi-intégrale de l’effet exercé par un groupe inducteur lié à un carbone d’une liaison double, vers l’autre carbone de celle-ci. Bien entendu, cela s’applique aussi aux triples liaisons.

**6.3. L’effet mésomère**

Les effets électroniques mésomères sont des effets plus importants que les effets inductifs, exception faite du fluor dont la très grande électronégativité occulte sa capacité à donner des électrons. Il existe souvent une confusion entre les effets inductifs et les effets mésomères. Ceci est dû au fait qu’un groupement présente potentiellement en même temps un effet inductif et un effet mésomère. Pour éviter cette confusion, il faut regarder le squelette carboné de la molécule. S’il ne présente que des liaisons covalentes σ, seuls les effets inductifs peuvent agir. Pourquoi ? Parce que les effets mésomères ne concernent que:

* Les électrons π, les doublets non liants et les charges,
* Le squelette carboné des molécules présentant une conjugaison,
* Le déplacement des électrons en respectant la règle de l’octet

**La conjugaison :** La conjugaison est une alternance de simples est doubles liaisons ou de doublet d’électrons-simple liaison-double liaison. Dans le cas des molécules cycliques, la conjugaison participe à l’aromaticité de la molécule.

**La délocalisation :** La délocalisation d’un doublet libre ou d’électrons π nécessite une conjugaison, de manière à positionner les électrons dans des orbitales parallèles entre elles. Le recouvrement latéral des orbitales permet le transfert des électrons d’une orbitale à l’autre.

**a. Groupes à effet mésomère électrodonneur (+*M*)**

La figure suivante rassemblent les trois (03) principaux groupes à effet mésomère électrodonneur (+*M*) formés à partir de S, O ou N.

- Les halogènes, éléments monovalents, donnent lieu à une résonance avec une double liaison lorsqu’ils la substituent.

- Lorsque les atomes O, S, et N sont chargés négativement et qu’ils sont liés à une double liaison, ils exercent dans la fonction un effet mésomère donneur comme dans les anions énolates, thioénolates, carboxylates, thiocarboxylates, iminoalcoolates.

- Les carbanions ont un effet +*M*.

**b. Groupes à effet mésomère électroattracteur**

Lorsque les atomes O, S ou N sont liés à un carbone par une double liaison, le groupe correspondant, carbonylé, thiocarbonylé ou imino exerce un effet mésomère électroattracteur –*M*.

Ces groupes peuvent faire partie de nombreuses fonctions qui, toutes, ont un caractère –*M* : c’est le cas des fonctions aldéhyde, cétone, thioaldéhyde, thiocétone, imines, acides, esters, carboxylates, amides, thioesters, thioamides, imidates, thioimidates, amidines. On peut ajouter à cette série, le groupe nitrile dans lequel l’azote est triplement lié au carbone.

Les carbones chargés positivement ou carbocations exercent aussi un effet –*M* dans les carbocations allyliques. A ces deux groupes dans lesquels le carbone est directement lié à une double ou triple liaison, il faut ajouter un nombre important de fonctions entièrement constituées de O, S et/ou N comme les groupes nitroso, nitro, diazo, sels de diazonium, azido, sulfoxydes, sulfones, acides sulfoniques et sulfonates qui exercent un très puissant effet *–M*.