

# Chapitre 1

## De la substance aux molécules

Ce cours de chimie organique raconte l'histoire de molécules qui existent. Faute d'espace et de temps, il réduit le discours au comportement mais ne saurait en effacer l'élaboration, construite sur l'expérience. Ce premier chapitre fournit quelques repères destinés à incarner des objets qui demeureraient abstraits en son absence.

### 1.1 Du mélange au corps pur

La matière naturelle ou synthétique est le plus souvent constituée de mélanges ; l'étude autant que l'utilisation des molécules nécessite ainsi une première étape de purification. De manière générale, une purification comporte trois étapes :

- *Dispersion*. Qu'elle implique fragmentation, concassage, broyage, . . . cette étape vise à augmenter la surface spécifique de l'échantillon. Elle favorise ainsi le passage des substances dans une autre phase (liquide le plus souvent), à la fois du point de vue thermodynamique et cinétique ;
- *Extraction*. Au cours de cette étape, on met en présence l'échantillon dispersé avec un solvant (eau, solvant organique, . . .) afin d'extraire intégralement l'espèce chimique recherchée (règle : "Like dissolves like" ou bien "Qui se ressemble s'assemble"). Une extraction met généralement en jeu des processus souvent peu sélectifs ; on obtient ainsi des mélanges ;
- *Séparation*. Cette opération permet de séparer les constituants du mélange. Elle fait intervenir deux ingrédients : une réaction chimique et un champ externe. La réaction chimique détermine la sélectivité de la séparation et le champ externe détermine le mouvement permettant de réaliser physiquement la séparation. Exemples : Distillation : réaction de changement de phase liquide-gaz + gravité ; Cristallisation : réaction de changement de phase solide-liquide + gravité ; Sublimation : réaction de changement de phase solide-gaz + gravité ; Extraction liquide-liquide : réaction de partage entre phases liquides + gravité ; Chromatographie : réaction chimique + gradient de pression ou capillarité (voir paragraphe 2.4.6).

La purification des mélanges fournit des fractions dont il s'agit de caractériser la pureté. Les critères de pureté les plus couramment utilisés au laboratoire pour démontrer qu'un corps est pur sont :

- Les températures de changement d'état. On utilise souvent le point de fusion ou le point d'ébullition disponibles dans des tables ;
- Les constantes physiques. Dans ce cours, on introduira par exemple le pouvoir rotatoire spécifique (voir paragraphe 2.4.6) ;

- Les chromatographies analytiques ;
- La microanalyse ou analyse centésimale (*vide infra*).

## 1.2 Du corps pur à la molécule

La première question du chimiste sur tout corps pur porte sur la nature et la quantité des éléments qu'il contient. La réponse est apportée grâce à l'analyse centésimale qui permet d'atteindre la composition molaire d'un corps pur. Pour cela, on prélève une masse  $m$  d'échantillon (liquide, solide ou gaz) de corps pur et on y dose l'élément  $X$  afin d'atteindre le pourcentage massique en élément  $X$  :  $\%(m/m) = \frac{\text{masse de } X}{\text{masse totale } m} \times 100$ . L'analyse centésimale est la liste des pourcentages massiques  $\%(m/m)$  des différents éléments de la classification périodique :  $\{\%(m/m)\}$ .

Afin de dépasser la seule composition molaire pour atteindre la masse moléculaire, il est ensuite nécessaire de déterminer quelles sont les entités présentes dans le corps pur afin de s'assurer qu'il est bien constitué de molécules. En principe, on peut en effet avoir un corps pur constitué d'atomes (métaux ; ex :  $Fe$ ), d'ions (solides ioniques ; ex :  $NaCl$ ) ou de molécules (liquides et solides moléculaires ; ex :  $H_2O$ ).

Pour un corps pur moléculaire, l'analyse centésimale ne donne accès qu'à un multiple de la masse moléculaire. Considérons par exemple un corps pur composé, de formule brute  $C_xH_yO_z$  et de masse molaire  $M = 12x + y + 16z$ . La donnée de l'analyse centésimale ne permet pas de discriminer  $C_xH_yO_z$  de masse molaire  $M = 12x + y + 16z$  et  $C_{nx}H_{ny}O_{nz}$  de masse molaire  $nM = n \times (12x + y + 16z)$  qui donnent tous deux une même fraction massique en carbone, hydrogène et oxygène.

$$\begin{aligned} C[\%(m/m)] &= 100 \times (12x/M) & x/M &= (C/12 \times 100) \\ H[\%(m/m)] &= 100 \times (1y/M) & y/M &= (H/100) \\ O[\%(m/m)] &= 100 \times (16z/M) & z/M &= (O/16 \times 100) \end{aligned}$$

Une mesure complémentaire est ainsi nécessaire pour déterminer la masse moléculaire (historiquement : propriétés colligatives. Exemple : abaissement cryoscopique ; aujourd'hui : spectrométrie de masse). Muni de l'analyse centésimale et de la masse moléculaire, il est possible d'établir la formule brute de la molécule constituant le corps pur :

$$\text{Formule brute} = \{X_{n_x}\}$$

L'analyse centésimale est un critère de pureté. L'observation expérimentale peut en effet facilement être comparée avec la prévision théorique à partir de la formule brute. Exemple : éthanol  $C_2H_6O$

$$\begin{aligned} C[\%(m/m)] &= 100 \times (12x/M) = 52,14 & x/M &= 4,345 \cdot 10^{-2} \approx 2/46 \\ H[\%(m/m)] &= 100 \times (1y/M) = 13,13 & y/M &= 13,13 \cdot 10^{-2} \approx 6/46 \\ O[\%(m/m)] &= 100 \times (16z/M) = 34,73 & z/M &= 2,171 \cdot 10^{-2} \approx 1/46 \end{aligned}$$

Une formule brute ne fournit que peu d'informations sur la structure spatiale d'une molécule (*vide infra*). Il est cependant possible d'obtenir des informations locales sur les environnements des atomes constituant la molécule grâce au caractère covalent des liaisons qui les unissent. Il existe alors en effet des règles précises d'assemblage et d'organisation des atomes dans une molécule de formule brute  $\{X_{n_x}\}$ .

La règle du duet et de l'octet impose la formule développée plane (Figure 1.1). La valence d'un élément est le nombre de liaisons covalentes qui lui permet de satisfaire aux règles du duet et de l'octet. Éléments monovalents : H, X (halogènes : F, Cl, Br, I) ; éléments divalents : O, S ; éléments trivalents : N, P ; éléments tétravalents : C, Si.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>En chimie organique, on appelle souvent hétéroatomes les éléments non métalliques autres que le carbone et l'hydrogène. Les principaux sont l'oxygène, l'azote, les halogènes.

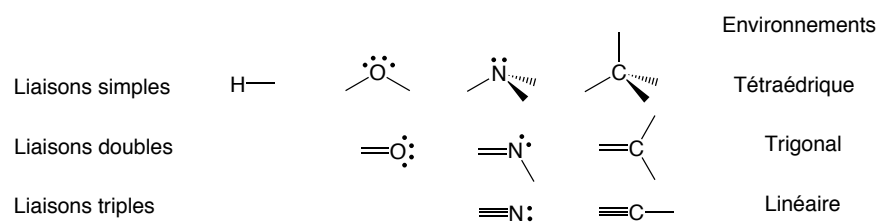


FIG. 1.1 – Les environnements des atomes de la chimie organique. Dans les environnements tétraédrique, trigonal et linéaire, les angles entre liaisons sont respectivement environ égaux à 109, 120 et 180 degrés. Les longueurs de liaison sont de l'ordre de 100 pm (1 pm =  $10^{-12}$  m) (C-H : 107 pm ; C-C : 154 pm ; O-H : 96 pm ; C-O : 143 pm ; C-N : 147 pm ; N-H : 100 pm ; C=C : 135 pm ; C=O : 122 pm ; C≡C : 120 pm ; C≡N : 116 pm).

La règle de VSEPR (“*Valence Shell Electron Pair Repulsion*”) impose quant à elle la formule développée tridimensionnelle. De manière générale, la formule brute ne permet pas d'accéder à la formule développée tridimensionnelle ; il faut recourir à des méthodes d'analyse structurale (Diffraction des rayons X, Résonance magnétique nucléaire : RMN,...).

## Chapitre 2

# Molécules : Structure et implications

### 2.1 Représentation des molécules

Le chimiste utilise plusieurs représentations des molécules afin d'en exprimer différents points de vue.

#### 2.1.1 L'information de composition moléculaire : la formule brute

Elle indique la nature et le nombre des atomes qui constituent la molécule. L'éthanol a pour formule brute  $C_2H_6O$  : la molécule d'éthanol contient 2 atomes de carbone, 6 atomes d'hydrogène et un atome d'oxygène.

#### 2.1.2 L'information de topologie moléculaire : la formule de constitution

Elle indique comment les atomes d'une molécule sont liés entre eux.

Les graphes des liaisons constitue une première approche de représentation, formelle et d'usage limité (Tableau G.1).

	C1	C2	H1	H2	H3	H4	H5	H6	O
C1	-	+	+	+	-	-	-	-	+
C2	+	-	-	-	+	+	+	-	-
H1	+	-	-	-	-	-	-	-	-
H2	+	-	-	-	-	-	-	-	-
H3	-	+	-	-	-	-	-	-	-
H4	-	+	-	-	-	-	-	-	-
H5	-	+	-	-	-	-	-	-	-
H6	-	-	-	-	-	-	-	-	+
O	+	-	-	-	-	-	-	+	-

TAB. 2.1 – Graphe des liaisons de la molécule d'éthanol. + et - précisent respectivement qu'il existe ou non une liaison entre les atomes concernés. Ce graphe est difficilement utilisable lorsqu'il s'agit de se contruire rapidement une représentation explicite des molécules. En revanche, il est particulièrement adapté au stockage de l'information structurale dans les mémoires d'ordinateurs.

Les formules de constitution sont plus couramment employées en chimie (Figure 2.1).

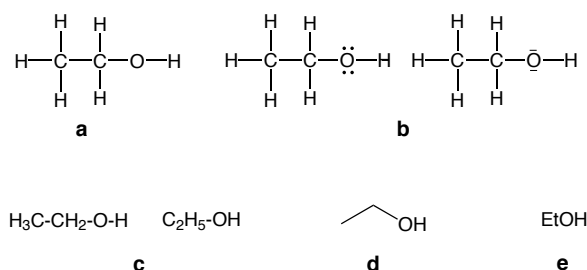


FIG. 2.1 – Formules de constitution de l'éthanol. a : Formule développée plane; b : Formules (ou représentations) de Lewis. Les doublets non liants sont représentés par une paire de points ou un tiret; c : Formules semi-développées; d : Formule topologique; e : Formule compacte où Et = éthyle (éth traduit la présence de 2 atomes de carbone dans la chaîne alkyle).

De façon générale, on ne fait apparaître explicitement des liaisons dans une formule de constitution que lorsqu'elles apportent une information signifiante à l'estimation du comportement moléculaire dans un contexte choisi.

La formule topologique est particulièrement bien adaptée à la représentation des molécules en chimie. Elle se concentre en effet sur les deux éléments fondamentaux qui caractérisent les propriétés moléculaires :

- Le squelette qui détermine une part importante des propriétés physiques et qui module la réactivité;
- Les fonctions qui sont essentiellement responsables de la réactivité.

Les règles gouvernant l'écriture topologique sont les suivantes :

- Liaisons C – C représentées par des lignes brisées,
- Chaque extrémité de segment représente un atome de carbone,
- La multiplicité des liaisons est explicitée,
- Les atomes d'hydrogène ne sont généralement pas représentés (ils sont en nombre tels que la tétravalence du carbone est assurée),
- Les hétéroatomes (O, N, S, P, ...) sont indiqués ainsi que les atomes d'hydrogène auxquels ils sont liés.

### 2.1.3 L'information tridimensionnelle

Les formules de constitution ne précisent pas l'organisation spatiale des atomes autour de l'atome auquel ils sont liés. Outre les modèles moléculaires et certains logiciels informatiques, différentes représentations sont mises en œuvre afin de fournir une information tridimensionnelle. L'éthanol est à nouveau utilisé pour illustration.

#### Représentation de Cram

La représentation de Cram exprime fidèlement la géométrie moléculaire; elle fait en effet apparaître explicitement les atomes et les liaisons de la molécule en respectant les angles des liaisons (Figure 2.2).

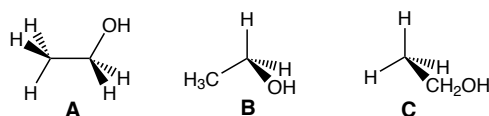


FIG. 2.2 – Principes de la représentation de Cram : i) trait normal : liaison située dans le plan ; ii) trait allongé plein : liaison entre un atome situé dans le plan et un atome situé en avant de ce plan ; iii) Trait allongé hachuré : liaison entre un atome situé dans le plan et un atome situé en arrière de ce plan. On place généralement la chaîne hydrocarbonée la plus longue dans le plan de la figure (représentation A).

### Représentation de Newman

La représentation de Newman implique une projection (on parle ainsi parfois de projection de Newman). Cette représentation singularise une liaison utilisée pour définir le plan de projection (Figure 2.3). Elle est particulièrement employée lorsqu'on s'intéresse aux aspects conformationnels des molécules.

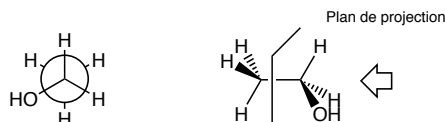


FIG. 2.3 – Principes de la représentation de Newman : i) la molécule est regardée dans l'axe de la liaison entre deux atomes voisins ; ii) les liaisons issues des deux atomes sont projetées sur un plan perpendiculaire à l'axe de la liaison étudiée. Les liaisons de l'atome le plus éloigné sont représentées par des segments radiaux s'arrêtant à la périphérie du cercle explicitant le plan de projection, celles de l'atome le plus proche sont figurées par des segments issus du centre du cercle.

### Représentation de Fischer

La représentation de Fischer privilégie un atome en environnement tétraédrique. Cet atome et un axe bissecteur qui le contient définissent le plan de projection (Figure 2.4).

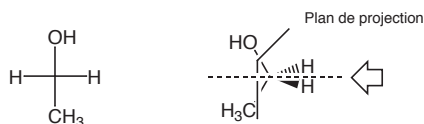


FIG. 2.4 – Principes de la représentation de Fischer : i) la molécule est regardée selon un axe bissecteur ; ii) les liaisons liant l'atome central aux atomes situés à l'arrière du plan de projection sont projetées sur ce plan et placées verticalement ; iii) les liaisons liant l'atome central aux atomes situés à l'avant du plan de projection sont projetées sur ce plan et placées horizontalement. Initialement conçue pour représenter certaines séries (oses, acides aminés ; voir paragraphe 2.4.5), la représentation de Fischer ne devrait être utilisée selon les instances internationales (International Union of Pure and Applied Chemistry ; IUPAC) qu'en appliquant les deux règles suivantes : i) disposer la chaîne hydrocarbonée la plus longue sur l'axe vertical ; ii) placer le chaînon de plus petit indice (le plus souvent associé au nombre d'oxydation de l'atome de carbone le plus élevé vers le haut ; voir paragraphe 2.3.1).

### Représentation en perspective

Les représentations en perspective sont essentiellement mises en œuvre lors de la représentation de molécules cycliques (Figure 2.5). Elles sont en effet difficilement interprétables en série linéaire.

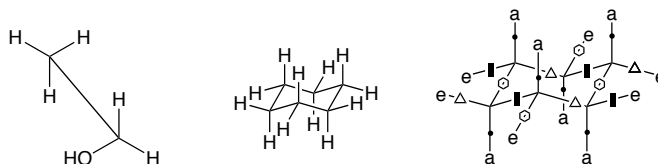


FIG. 2.5 – Représentation en perspective des molécules d'éthanol et de cyclohexane. Dans la représentation de l'éthanol, il est difficile d'identifier quelle partie de la molécule est présente au premier plan. Cette identification est plus aisée en série cyclique. Dans la représentation en perspective du cyclohexane, on constate le parallélisme des segments associés à deux liaisons opposées du cycle à six atomes de carbone. Chaque atome de carbone du cycle porte deux substituants respectivement dénommés : axial (a) et équatorial (e). Les substituants axiaux sont perpendiculaires au plan moyen du cycle qui est défini par les milieux des liaisons du cycle; ils alternent de part et d'autre de ce plan moyen lorsqu'on parcourt le cycle. Les substituants équatoriaux sont presque situés dans le plan moyen du cycle. Le parallélisme des liaisons observé dans le cycle s'exprime aussi dans les liaisons unissant le cycle aux substituants axiaux et équatoriaux.

## 2.2 Les isoméries

On définit les isomères comme des espèces chimiques de même formule brute.

La notion d'isomérisation est essentielle en chimie. En effet, les propriétés physico-chimiques des molécules dépendent non seulement des atomes qui les constituent, mais encore des liaisons qui les unissent. Les propriétés des isomères diffèrent à des degrés dépendant de la nature de l'isomérisation.

### 2.2.1 Isomérisation de constitution

Les isomères de constitution diffèrent par l'ordre ou la nature des liaisons (Figure 2.6).

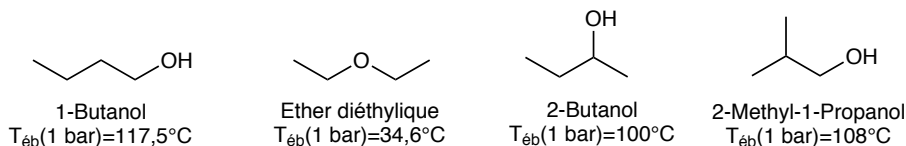


FIG. 2.6 – Exemples d'isomères de constitution de formule brute  $C_4H_{10}O$ . Les températures d'ébullition sont données à pression atmosphérique (1 bar).

On distingue trois isomérisations de constitution.

**Isomérisation de fonction** Les fonctions portées par le squelette diffèrent. Ce sont les isomères dont les propriétés physiques et chimiques diffèrent le plus. Ainsi, les alcools tels que le 1-butanol réagissent avec le sodium (Figure 2.6). En revanche, les éther-oxydes tels que l'éther diéthylique ne réagissent pas avec le sodium.

**Isomérisie de position** Les fonctions et squelette sont identiques ; seules les positions d'introduction des fonctions sur le squelette diffèrent. Exemple : les 1- et 2-butanol (Figure 2.6).

**Isomérisie de squelette** Les fonctions sont identiques mais les squelettes sont différents. Exemple : le 1-butanol et le 2-méthyl-1-propanol (Figure 2.6).

### 2.2.2 Stéréoisomérisie : première approche

Les stéréoisomères diffèrent par la disposition des atomes dans l'espace (Figure 2.7).

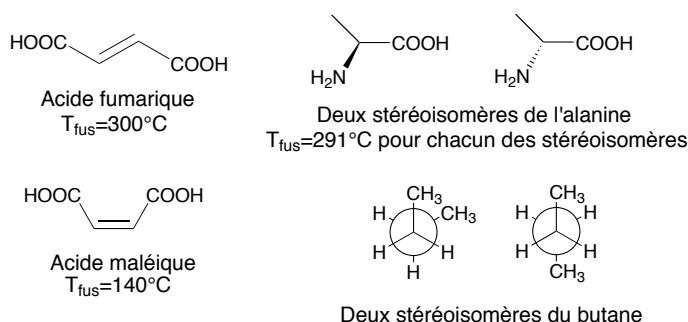


FIG. 2.7 – Exemples de couples de stéréoisomères : acide fumarique et acide maléique (avec leur température de fusion à 1 bar), deux stéréoisomères de configuration de l'alanine, deux stéréoisomères de conformation du butane.

La prise en compte du mode d'interconversion entre stéréoisomères permet de distinguer deux catégories de stéréoisomères.

**Stéréoisomérisie de conformation** Deux stéréoisomères de conformation (conformères) ne diffèrent que par rotation(s) autour de liaison(s)  $\sigma$  (Figure 2.8). La déformation associée est généralement peu coûteuse en énergie (*vide infra*).

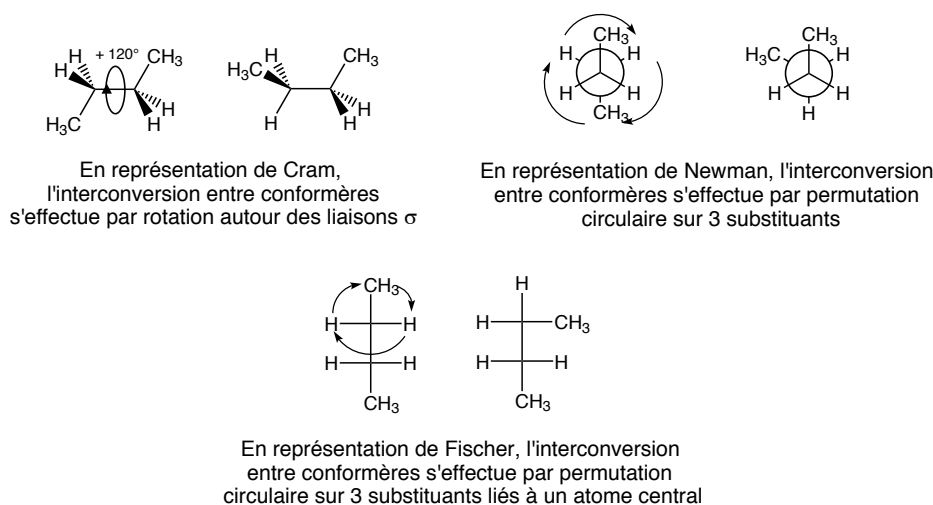


FIG. 2.8 – Illustration de la stéréoisomérisie de conformation : l'exemple du butane.