

CHAPITRE I

PRÉREQUIS

1. ÉLÉMENTS USUELS DE LA CHIMIE ORGANIQUE

La chimie organique a pour objet l'étude des composés du carbone. Restreinte à l'origine aux composés du carbone que l'on pouvait extraire des organismes animaux ou végétaux (dénommés "*composés organiques*"), elle a été ensuite étendue à l'ensemble des composés du carbone, à l'exception de quelques molécules à structure simple ne comportant pas d'enchaînement carboné : CO, CO₂, KCN.

Les onze éléments (surlignés en gris sur le tableau 1) C, H, O, N, S, P, Na, Mg, K, Ca, Cl, dont le numéro atomique ne dépasse pas 20, représentent 99,9% de la masse du corps humain.

Treize autres éléments (V, Cr, Mn, Co, Cu, Zn, Mo, Si, Sn, Se, F, I), en général plus lourds, sont essentiels pour les animaux supérieurs et sont présents en faibles proportions.

Ainsi dans un corps humain, de 70 kg, on a en moyenne :
1050 g de Ca, 245 g de K, 105 g de Na
35 g de Mg, 3 g de Fe, 2,3 g de Zn, 0,1 g de Cu, 0,02 g de Mn, ...

1 H										
3 Li						5 B	6 C	7 N	8 O	9 F
11 Na	12 Mg					13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl
19 K	20 Ca		24 Cr		29 Cu	30 Zn			34 Se	35 Br
					46 Pd					
										80 Hg

Tableau 1 : éléments usuels de la chimie organique

Les composés organiques connus (environ six millions à ce jour) sont bâtis à partir d'une douzaine d'éléments du tableau périodique. Les autres éléments pouvant intervenir ponctuellement lors des synthèses organiques. Quatre éléments sont les constituants majeurs des composés organiques : carbone, hydrogène, oxygène et azote.

Une réaction lors d'un processus de chimie organique implique la formation et la destruction de liaisons. Ainsi les alcanes brûlent avec de l'oxygène pour donner du gaz carbonique, de l'eau et un dégagement de chaleur.



2. STRUCTURE ÉLECTRONIQUE DES ATOMES

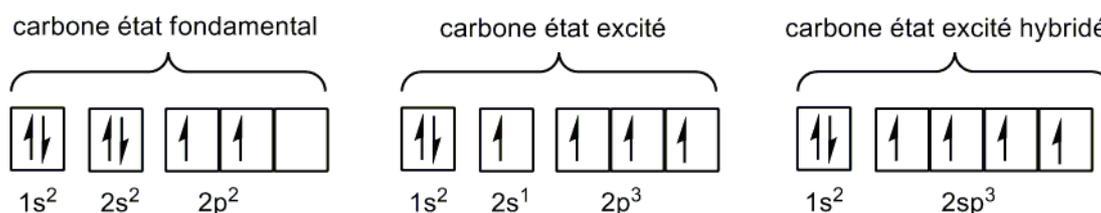
Pour comprendre et pouvoir interpréter une réaction de chimie organique, il est nécessaire de connaître la structure des molécules et les forces qui lient les atomes entre eux. Cette compréhension nécessite tout d'abord la connaissance de la structure électronique¹ des éléments concernés. Le tableau suivant donne pour les principaux atomes intervenant en chimie organique ces données.

¹ H 1s ¹							² He 1s ²
³ Li [He]2s ¹	⁴ Be [He]2s ²	⁵ B [He]2s ² 2p ¹	⁶ C [He]2s ² 2p ²	⁷ N [He]2s ² 2p ³	⁸ O [He]2s ² 2p ⁴	⁹ F [He]2s ² 2p ⁵	¹⁰ Ne [He]2s ² 2p ⁶
¹¹ Na [Ne]3s ¹	¹² Mg [Ne]3s ²	¹³ Al [Ne]3s ² 3p ¹	¹⁴ Si [Ne]3s ² 3p ²	¹⁵ P [Ne]3s ² 3p ³	¹⁶ S [Ne]3s ² 3p ⁴	¹⁷ Cl [Ne]3s ² 3p ⁵	¹⁸ Ar [Ne]3s ² 3p ⁶
¹⁹ K [Ar]4s ¹						³⁵ Br [Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁵	

Tableau 2 : structure électronique des principaux atomes utilisés en chimie organique

2.1. CARBONE sp^3

Connaître la structure électronique de l'atome de carbone et de l'atome d'hydrogène ne suffit pas pour expliquer la structure et la stabilité de la molécule de méthane (CH₄). Les cinq atomes qui constituent cette molécule sont liés par des forces fortes. Ces forces sont appelées des liaisons chimiques. La liaison chimique est un phénomène physique qui lie les atomes entre eux en échangeant ou en partageant un ou plusieurs électrons. Les liaisons liant les atomes s'effectuent à partir des électrons de la dernière couche, ce sont les électrons de valence. Comme le montre le tableau 2, le carbone dans son état fondamental a la structure électronique suivante : 1s²; 2s², 2p². Cette répartition n'explique pas correctement la structure du méthane, en particulier le fait que chaque atome d'hydrogène est équivalent aux autres.



Les théories modernes sur les liaisons chimiques montrent que le carbone passe de l'état fondamental à un état excité de structure électronique : 1s²; 2s¹, 2p³. De plus, pour avoir quatre atomes d'hydrogène équivalents l'orbitale 2s se mélange avec les trois 2p pour former quatre orbitales hybridées² sp^3 . Ces quatre orbitales se recouvrent avec les quatre orbitales 1s¹ de chaque atome d'hydrogène. Il se forme quatre liaisons σ (σ). Ces quatre liaisons ont la même énergie et la même longueur. C'est une structure tétraédrique, l'angle de liaison est d'environ 109,5°.

¹ Consulter le cours d'atomistique.

² L'hybridation est une opération mathématique permettant de passer des fonctions d'ondes susceptibles de décrire l'atome isolé à celles qui décrivent l'atome entrant en combinaison.

2.2. CARBONE sp^2

Dans un composé comme l'éthène ($H_2C=CH_2$), l'atome de carbone est doublement lié à l'autre atome de carbone. L'hybridation va s'effectuer différemment. L'orbitale $2s$ se mélange avec deux orbitales $2p$ pour former trois orbitales hybrides sp^2 . La structure est trigonale, l'angle des liaisons est de 120° .



Deux orbitales sp^2 de chaque carbone se recouvrent avec les deux orbitales $1s^1$ de chaque atome d'hydrogène. Il se forme alors deux liaisons σ . Une orbitale sp^2 d'un carbone se recouvre avec l'autre orbitale sp^2 de l'autre carbone pour donner une liaison σ ; les deux orbitales p restantes se combinent pour donner naissance à une orbitale π (π).

2.3. CARBONE sp

Dans l'éthyne ($HC\equiv CH$), l'atome de carbone est triplement lié. L'orbitale $2s$ se mélange avec une orbitale $2p$ pour former deux orbitales hybrides sp . La structure est digonale, l'angle des liaisons est de 180° .



Une orbitales sp de chaque carbone se recouvre pour former une liaison σ . Chaque carbone par une orbitales sp se recouvre avec l'orbitale $1s^1$ de chaque atome d'hydrogène. Il se forme alors deux liaisons σ . Les deux orbitales p restantes se combinent pour donner naissance à deux orbitales π .

3. NOMBRE DE LIAISONS

En chimie organique, le nombre d'électrons de la dernière couche électronique (ou couche de valence) d'un atome détermine le nombre de liaisons que cet atome peut échanger avec d'autres partenaires. Les molécules obéissent à la théorie de la répulsion des paires d'électrons de la couche de valence.

Cette théorie ne prend en compte que les électrons de la couche de valence, soit quatre pour le carbone, un pour l'hydrogène, cinq pour l'azote, six pour l'oxygène.

En règle générale, un atome peut donner naissance à des liaisons avec d'autres atomes de manière à obtenir une couche de valence de huit électrons (règle de l'octet).

Atome	C	H	O	S	N	F	Cl	Br	I
Nombre d'électrons sur la couche de valence	4	1	6	6	5	7	7	7	7
Valence	4	1	2	2	3	1	1	1	1

Tableau 3 : valence des principaux atomes utilisés en chimie organique

Il existe des exceptions à la règle de l'octet. Notamment l'hydrogène qui sature sa couche de valence à deux électrons au lieu de huit.

4. LE MODÈLE DE LIAISON : STRUCTURE DE LEWIS

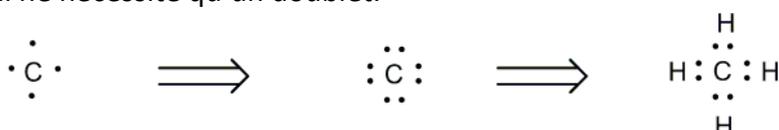
On peut représenter les liaisons par des paires de points électroniques. Les structures ainsi représentées sont appelées **structures de Lewis**.

Les structures de Lewis obéissent à des règles simples.

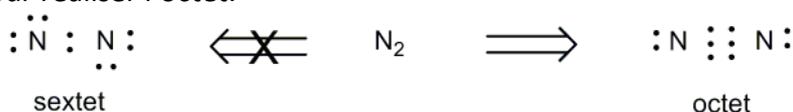
Règle 1 : dessiner le squelette de la molécule.

Règle 2 : compter le nombre d'électrons de valence disponibles.

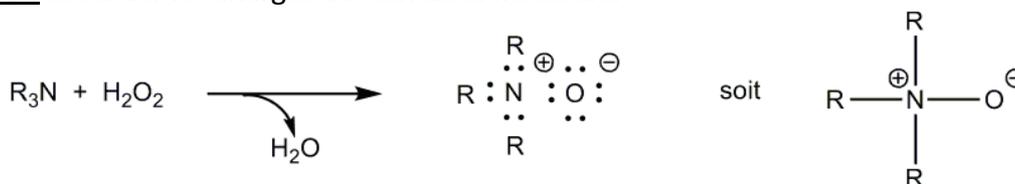
Règle 3 : représenter les liaisons covalentes entre tous les atomes en attribuant au plus grand nombre de ceux-ci, un entourage électronique réalisant l'octet, sauf pour l'hydrogène qui ne nécessite qu'un doublet.



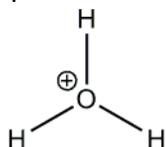
Règle 4 : il arrive (dans le cas de molécules comportant des systèmes insaturés) que le nombre d'électrons de valence soit tel que les structures avec des liaisons simples ne satisfont pas à la règle de l'octet. Dans ce cas des liaisons doubles (deux paires électroniques partagées) ou triples (trois paires électroniques partagées) s'avèrent nécessaires pour réaliser l'octet.



Règle 5 : attribuer les charges au sein de la molécule.

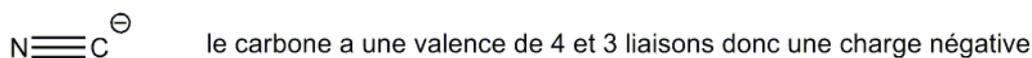


En général, un atome prend une charge positive si le nombre de ses liaisons covalentes est supérieur à sa valence.



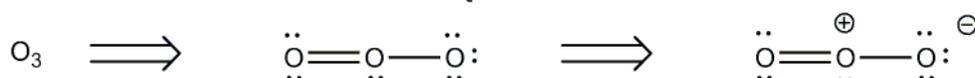
l'oxygène a une valence de 2 et 3 liaisons donc une charge positive

Un atome prend une charge négative si le nombre de ses liaisons covalentes est inférieur à sa valence.



L'attribution des charges se fait en respectant l'équation suivante :

$$\text{charge formelle de l'atome considéré} = \left(\begin{array}{c} \text{nombre d'électrons} \\ \text{sur la couche externe} \\ \text{de l'atome considéré} \end{array} \right) - \left[\begin{array}{c} \text{nombre d'électrons} \\ \text{non liants de l'} \\ \text{atome considéré} \end{array} \right] + 1/2 \left(\begin{array}{c} \text{nombre d'électrons liants} \\ \text{de l'atome considéré} \end{array} \right)$$



L'application de la formule permet de déterminer la charge formelle de chaque atome d'oxygène de la molécule d'ozone.

Oxygène de gauche : $(6 : \text{électrons sur la couche externe}) - [4 : \text{électrons non liants} + \frac{1}{2} (4 : \text{électrons liants})] = 0$

Oxygène central : $(6 : \text{électrons sur la couche externe}) - [2 : \text{électrons non liants} + \frac{1}{2} (6 : \text{électrons liants})] = + 1$

Oxygène de droite : $(6 : \text{électrons sur la couche externe}) - [6 : \text{électrons non liants} + \frac{1}{2} (2 : \text{électrons liants})] = - 1.$

5. PRÉVISION DE LA GÉOMÉTRIE MOLÉCULAIRE

La théorie de la répulsion des paires électroniques (VSEPR) de la couche de valence³ est une méthode destinée à prévoir la géométrie des molécules. Elle a été émise par Gillespie et s'inscrit dans la continuité de la théorie de Lewis sur la liaison chimique.

Les règles de cette théorie permettent de prévoir les différents arrangements possibles que prendront un nombre donné de liaisons autour d'un atome central. Elle permet de déterminer par des considérations très simples la structure d'une molécule organique. Il s'agit surtout de molécules formées à partir d'un atome central (le carbone) entouré d'atomes électronégatifs (halogènes, oxygène, soufre, azote,...)

La forme de la molécule dépend de N , nombre de paires d'électrons liants ou non, entourant l'atome central.

$$N = [E + \sum_i Y_i] / 2$$

On compte d'abord E , nombre d'électrons entourant l'atome central :

- pour le carbone : quatre
- pour l'azote : cinq
- pour l'oxygène : six
- Y : valence de l'atome lié à l'atome central.

Exemple : $\text{CH}_4 : N = [4 + 4(1)] / 2 = 4$; $\text{NH}_3 : N = [5 + 3(1)] / 2 = 4$

En chimie organique, N varie de 2 à 4.

Pour $N = 2$, la structure est digonale (ou linéaire).

Pour $N = 3$, la structure est trigonale.

Pour $N = 4$, la structure est tétraédrique.

Si l'atome central est appelé **A** et entouré de n atomes (identiques ou différents), la molécule est notée **AX_n** quel que soit le nombre réel de liaisons (une liaison multiple compte comme une liaison simple dans cette théorie).

CO_2 est de type AX_2 ; BF_3 est de type AX_3 ; CH_4 est de type AX_4 .

Si l'atome central possède aussi des paires d'électrons non liantes elles sont notées, E avec en indice le nombre de ces paires : AX_nE_y .

NH_3 est du type AX_3E ; R_2O est du type AX_2E_2 .

La valeur théorique des angles idéaux peuvent être modifiés en raison de la présence de paires d'électrons non liants ou de l'électronégativité des atomes portés par l'atome central.

³ Sigle anglais : VSEPR (Valence Shell Electronic Pairs Repulsion).

N	Notation	Nom de la forme	Angle	Représentation	Exemples
2	AX ₂	Digonal	180°		alcyne
3	AX ₃	Trigonal	120°		alcène, carbocation
	AX ₂ E	Forme en V	120°		carbène
4	AX ₄	Tétraédrique	109°		alcane
	AX ₃ E	Pyramide aplatie	107°		amine, carbanion
	AX ₂ E ₂	Forme en V	109°		éther

Tableau 4 : forme géométrique des molécules organiques.

6. FORMATION ET DESTRUCTION DES LIAISONS

6.1. SYMBOLISMES UTILISÉS

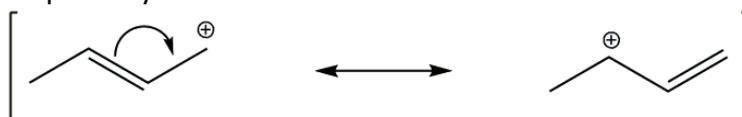
Dans la réaction de combustion⁴ du méthane, la flèche \rightarrow indique que la réaction est totale.

Les esters sont formés en faisant réagir des acides carboxyliques avec des alcools.



Cette réaction est une réaction équilibrée, dont le symbole est : \rightleftharpoons

Certains ions ou molécules permettent des déplacements d'électrons, les formes ainsi écrites sont reliées par le symbole \leftrightarrow .



Le symbole du déplacement d'un électron est une flèche à demi-pointe :



La formation et la destruction de liaisons peuvent s'effectuer selon deux modes électroniques.

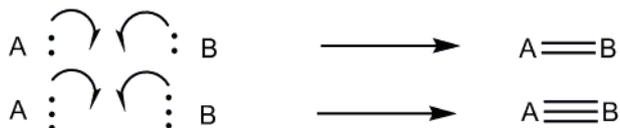
6.2. PROCESSUS HOMOLYTIQUE

- **Formation de la liaison**

Chaque partenaire met en commun un ou plusieurs électrons pour établir la ou les liaisons.

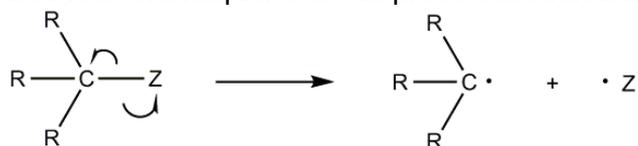


⁴ Réaction de la page 9.



- **Destruction de la liaison**

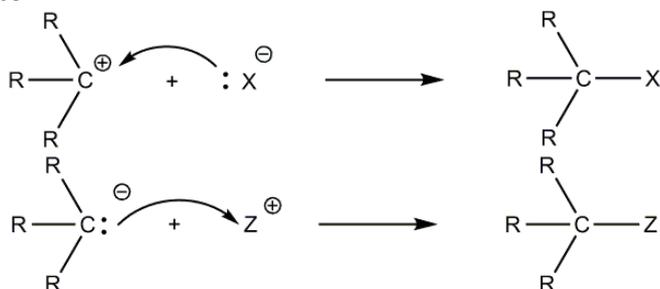
La rupture homolytique intervient souvent lorsqu'elle est initiée par la voie photochimique ou par la voie thermique. C'est un processus radicalaire.



6.3. PROCESSUS HÉTÉROLYTIQUE

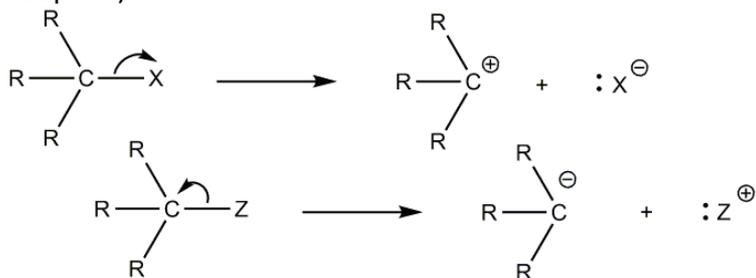
- **Formation de la liaison**

Un atome fournit un doublet et l'autre atome accepte le doublet dans une case électronique vacante.



- **Destruction de la liaison**

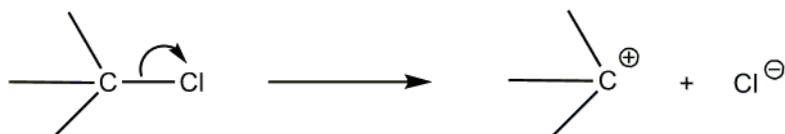
Lors de la rupture de la liaison, l'un des partenaires attire à lui le doublet de liaison. On obtient ainsi une espèce chargée positive (ou électrophile) et une espèce chargée négative (ou nucléophile).



L'atome le plus électro-négatif⁵ est celui qui récupère le doublet.

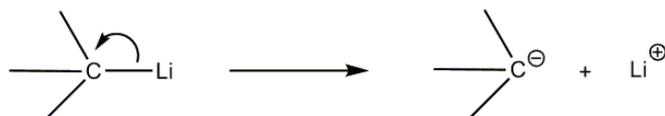


Dans le cas d'une rupture impliquant un atome de C, si ce carbone est porteur de la charge positive il est appelé carbocation.



Si le carbone est porteur de la charge négative, il est appelé carbanion.

⁵ Voir chapitre VI : effets électroniques.



H-H	104,2	F-H	134,6	C-F	116,0
C-C	83,1	Ch-H	103,1	C-Cl	81,0
N-N	38,4	Br-H	87,4	C-Br	68,0
O-O	33,2	I-H	71,4	C-I	51,1
S-S	50,9	O-H	110,6	C-O	85,5
F-F	36,6	S-H	83,0	C-S	65,0
Cl-Cl	58,0	N-H	93,4	C-N	72,8
Br-Br	46,1	C-H	98,7	N-Cl	46,0
I-I	36,1			O-Cl	52,0

Tableau 5 : enthalpies de formation de quelques liaisons simples à partir des atomes (en kcal/mole).

C=C	145,8	C=O (RCOR')	179,0	O=O	119,1	C≡C	199,6
C=N	147,0	C=O (HCHO)	176,0	N=N	100,0	N≡N	225,8
C=S	128,0	C=O (CO ₂)	145,0	N=O	145,0	C≡N	212,6

Tableau 6 : enthalpies de formation de quelques liaisons multiples à partir des atomes (en kcal/mole)

7. NATURE DES LIAISONS

7.1. LIAISON COVALENTE PURE

Les électrons liants deux atomes identiques d'une liaison covalente sont répartis à 50% sur chacun des deux partenaires. En fait ceci montre que le doublet de liaison est entre les deux atomes et à égale distance des deux.

Il s'agit d'une liaison covalente pure.

7.2. LIAISON COVALENTE POLAIRE

Les électrons liants deux atomes différents d'une liaison covalente sont plus près du partenaire le plus électronégatif. Cette dissymétrie dans la liaison entraîne la création d'un dipôle, et donc l'apparition de charges partielles sur les atomes.



Si $\delta = 0$, il s'agit d'une liaison covalente pure.

Si $\delta = 1$, il s'agit d'une liaison ionique pure.

D'autres atomes sont en déficit par rapport à huit, par exemple le bore ou l'aluminium.



Par définition, on appelle acides de Lewis les composés qui possèdent une case électronique libre et disponible pour accueillir un doublet. De même toute molécule possédant un doublet libre sera appelée base de Lewis.