

STRUCTURE DES ENTITÉS ORGANIQUES

I. Molécules de la chimie organique

1. Notion de chimie organique

Définition

Les molécules de la chimie organique sont principalement constituées des éléments carbone (C) et hydrogène (H). Ces molécules peuvent également renfermer de l'oxygène, du chlore, de l'azote, voire certains halogènes. Ce sont des molécules dont les atomes sont liés par des liaisons covalentes.

* *Historiquement* : composé du vivant.

* *Actuellement* : composé de carbone (C)(sauf CO₂, CO, etc.) avec de l'hydrogène (H), de l'oxygène (O) et/ou de l'azote (N).

* Cette forme de chimie sert à analyser et à synthétiser les corps organiques.

2. Le carbone et ses liaisons

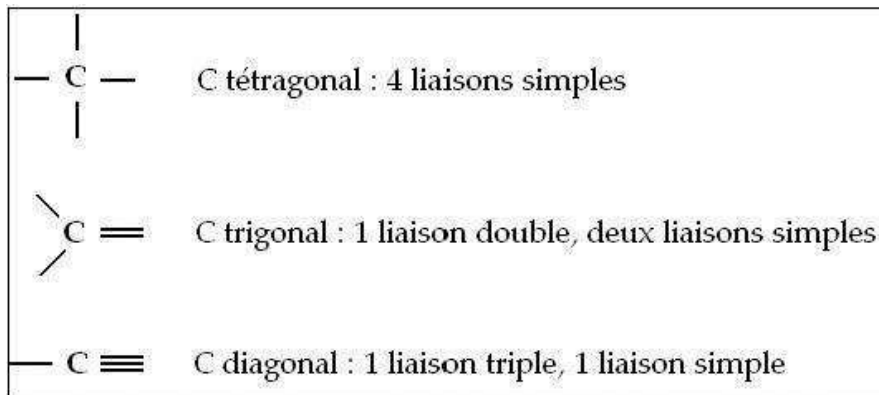
* Pour savoir comment trouver la valence des atomes, il est nécessaire de **réviser la fiche suivante** :

 De la structure à l'électronégativité des entités et à la polarité des molécules

* **Rappel** : une liaison covalente est une mise en commun de deux électrons de la couche externe.

* **Cas de l'atome de carbone** :

- Son numéro atomique est $Z = 6$, ce dernier a donc 6 électrons, répartis de la façon suivante : $1s^2 2s^2 2p^2$ ($2 + 2 + 2 = 6$); ce dernier a donc 4 électrons de valence.
- Pour satisfaire à la **règle de l'octet**, l'atome de carbone doit donc compléter sa dernière sous-couche (2p) avec 4 électrons en mettant en commun ses quatre électrons de valence avec d'autres atomes : il est **tétravalent** et ses quatre liaisons simples s'orientent dans l'espace en faisant entre elles des angles d'environ 109° :



* **Remarque** : un hydrocarbure **saturé** ne contient que des atomes de carbone tétragonaux. Sinon, il est **insaturé**.

- * Une molécule organique, autre que celle d'un hydrocarbure, est constituée :
- du **squelette carboné** (c'est-à-dire de l'enchaînement des atomes de carbone constituant la molécule), ne comportant que du carbone et de l'hydrogène ;
- d'un ou plusieurs **groupe(s) caractéristique(s)** comptant au moins un atome autre que C et H (par exemple O, Cl, N, etc.).

Groupe caractéristique et famille chimique

Un groupe caractéristique est un groupe d'atomes qui donne des propriétés spécifiques aux molécules qui le possèdent. On dit que ces molécules forment une famille chimique.

4. Formules chimiques

Formule brute


La formule brute d'une molécule organique indique les atomes la constituant et leurs quantités respectives.

- * Exemple : la formule brute du butane s'écrit C_4H_{10} .

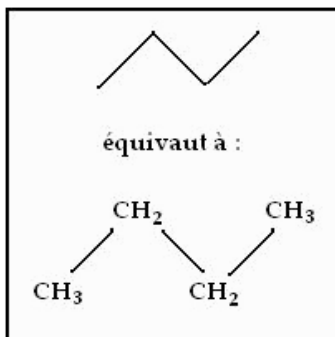
Formule semi-développée plane

La formule semi-développée d'une molécule organique indique les atomes la constituant sans leurs doublets et les liaisons avec les atomes d'hydrogène (H) ne sont pas représentées.

- * Exemple : la formule semi-développée du butane s'écrit $CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$.
- * Remarque : il existe d'autres manières d'écrire les formules chimiques des molécules organiques :
- Formule de Lewis : on y voit les atomes ainsi que leurs doublets liants et non-liants. Si nécessaire, aller réviser la fiche suivante :

 De la structure à l'électronégativité des entités et à la polarité des molécules

- Formule développée plane : elle est identique à la formule de Lewis, mais les doublets non-liants ne sont pas visibles. Elle précise la nature et l'ordre d'enchaînement des liaisons entre les différents atomes d'une molécule.
- Formule topologique : on représente la chaîne carbonée par une ligne brisée. Chaque extrémité de segment représente un atome de carbone portant autant d'atomes d'hydrogène qu'il est nécessaire pour satisfaire à la règle de l'octet. Les atomes autres que C sont représentés de manière explicite ainsi que les atomes d'hydrogène qu'ils portent (par exemple un groupement OH).
Par exemple, C_4H_{10} (le butane) se représente de la manière suivante sous forme topologique :



II. Les chaînes carbonées saturées

1. Définitions

⚠ Définitions

* On appelle chaîne carbonée principale la partie linéaire du squelette la plus longue. C'est elle qui va définir le nom de l'hydrocarbure.

* Une liaison simple est dite saturée. Une chaîne carbonée qui ne comporte que des liaisons simples "C-C" est saturée et les carbones sont tétraédriques.

* Une chaîne est linéaire quand un carbone est lié au plus à deux carbones (si le squelette ne comporte que des atomes alignés).

* Une chaîne est dite ramifiée lorsqu'elle est composée au moins d'un carbone lié à trois ou quatre atomes de carbone (on a donc des groupes d'atomes sur la chaîne principale).

* Enfin, on parle d'une chaîne cyclique quand elle ne comporte que des carbones liés à au moins deux autres carbones (on observe alors une chaîne fermée en forme de polygone).

2. Les alcanes à chaîne linéaire : nomenclature

⚠ Formule brute de l'alcane à chaîne linéaire

Les alcanes constituent la famille des molécules de formule brute de la forme : C_nH_{2n+2} (n étant un nombre entier).

* **Nomenclature** : leur nom est constitué d'un radical qui dépend de la longueur de la chaîne suivi du suffixe "-ane". Les quatre premiers termes ont des noms usuels :

- méthane : CH_4 ;
- éthane : C_2H_6 ;
- propane : C_3H_8 ;
- butane : C_4H_{10} .

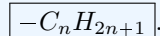
Les termes suivants ont un nom formé d'un préfixe qui indique le nombre d'atomes de carbone et du suffixe "-ane" :

- pentane : C_5H_{12} ;
- heptane : C_7H_{16} .

3. Le groupe substituant : les alkyles

⚠ Formule brute de l'alkyle

Un substituant dérive d'un alcane en retirant à ce dernier un hydrogène. Sa formule brute est



* Son nom dérive de celui de l'alcane ayant le même nombre de carbones : on remplace le suffixe "-ane" par "-yle".

* **Exemple** : $-\text{CH}_3$ est le groupement **méthyle**.

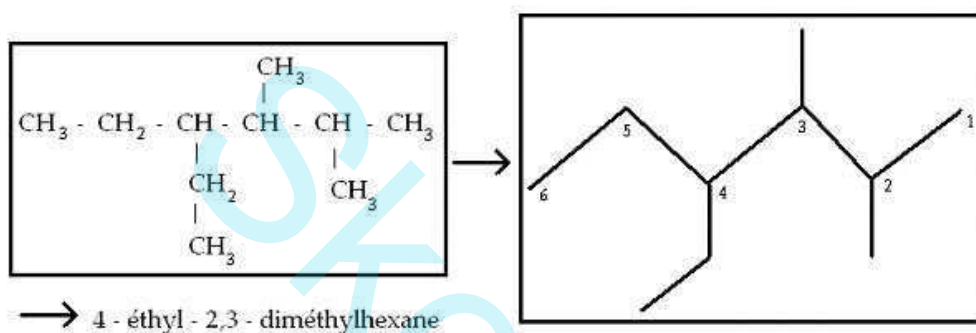
4. Nomenclature des alcanes ramifiés

Alcane ramifié

Lorsque les alcanes sont constitués d'une chaîne linéaire carbonée sur laquelle sont liés les alkyles : on dit qu'ils sont ramifiés.

* On repère la **chaîne la plus longue** car le radical dépend du nombre d'atomes de cette chaîne. On ajoute ensuite un **préfixe** qui permet de nommer les ramifications.

* **Exemple** :



On peut donner un nom à l'espèce ci-dessus. Pour ce faire, il faut, dans l'ordre :

Méthode

- Trouver une chaîne avec le plus grand nombre de carbones possible (ici, il y en a 6 : c'est donc un composé de l'hexane).
- Reconnaître des groupes alkyles existants. On remarque alors qu'au deuxième carbone en partant de la droite ainsi qu'au troisième, on reconnaît un groupe "Méthyl". De même, il y a un groupe "Ethyl" au quatrième carbone.
- On peut alors donner le nom suivant : 4-éthyl-2,3-diméthylhexane (on dit diméthyl car il y a deux groupes "Méthyl").

5. Les cycloalcanes

* On ajoute le préfixe "cyclo" devant le nom de l'alcane linéaire.

* **Exemple** : Le cyclohexane C_6H_{12} (sa formule topologique est un hexagone).

III. Les chaînes carbonées insaturées (hors programme)

Chaîne carbonnée insaturée

Lorsqu'une molécule comporte au moins une double liaison, on dit qu'elle est insaturée.

* **Remarque** : les liaisons multiples sont dites insaturées (liaisons doubles ou triples). Les chaînes carbonées insaturées contiennent donc au moins une liaison insaturée.

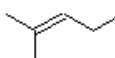
⚠ Formule brute de l'alcène


Les alcènes sont des hydrocarbures qui renferment une ou plusieurs liaison(s) double(s) (que la chaîne carbonée soit linéaire ou ramifiée) et ayant pour formule brute C_nH_{2n} .


* **Nomenclature** : on considère le nom de l'alcane correspondant (c'est-à-dire le même squelette carboné mais sans double liaison) pour lequel on remplace "ane" par "ène". Il faut repérer l'emplacement de la double liaison et le numéro du premier atome de carbone qui la porte. On intercale le numéro de ce carbone entre le radical et le suffixe "ène".

* **Exemples** :

- $CH_2=CH-CH_2-CH_3$ est le but-1-ène ;
- $CH_3-CH=CH-CH_3$ est le but-2-ène ;

-  est le 2-méthylpent-2-ène ;

-  se nomme cyclohexène ;

-  est le 2,3-diméthylbut-2-ène.

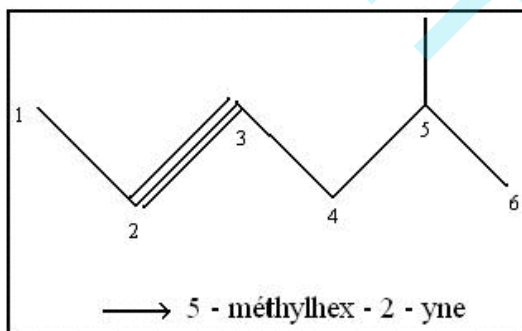
2. Les alcynes

⚠ Les alcynes

Ce sont des hydrocarbures possédant une ou plusieurs liaison(s) triple(s).

* **Nomenclature** : idem que pour les alcènes, mais l'on change "-ène" en "-yne".

* **Exemple** :



3. Les composés éthyléniques

* Ce sont des composés dérivés. Dans un composé éthylénique, une double liaison et un groupement caractéristique peuvent coexister ($CH_2=CH-CH_2OH$ qui est l'alcool éthylénique). Une molécule peut également compter plusieurs doubles liaisons ($CH_2=CH-CH=CH_2$).

IV. Isomérisie (hors programme)

⚠ Définition

Des molécules sont dites isomères si elles sont différentes mais ont des formules brutes identiques.

* **Remarque** : les molécules de deux isomères ne sont pas superposables.

1. Les isomères de constitution

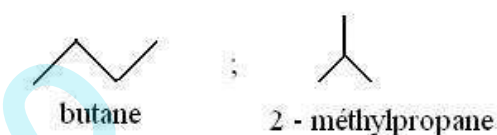
⚠ Définition

Des isomères de constitution ont la même formule brute mais des formules planes différentes (les squelettes carbonés sont différents).

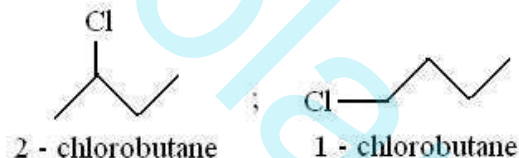
On distingue plusieurs types d'isomères de constitution :

- Les isomères **de chaîne** : seul le squelette carboné change

Exemple : C_4H_{10}



- Les isomères **de position** où un groupe caractéristique ou une insaturation occupe une position différente sur un squelette carboné inchangé. Par exemple : C_4H_9Cl



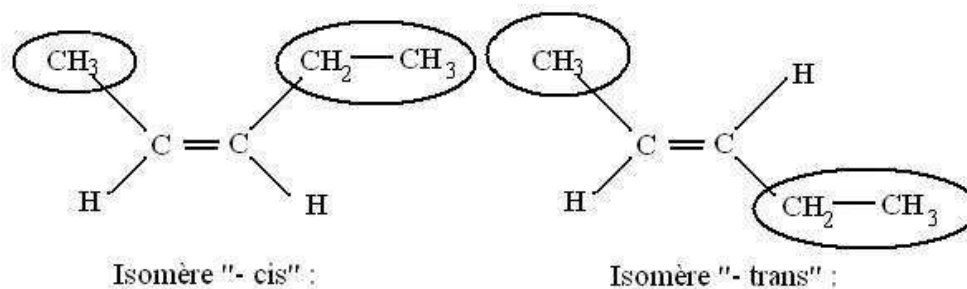
- Les isomères **de fonction** pour lesquels le groupe caractéristique diffère. Par exemple, l'éthanol $CH_3-CH_2-CH_2OH$ et l'étheroxyde $CH_3-O-CH_2-CH_3$

2. Les isomères de configuration Z et E

a. Isomérisie cis-trans

* On prend en compte la formule semi-développée. Si les deux plus gros ensembles formant la chaîne de l'hydrocarbure sont :

- du même côté (les deux sont en haut par exemple), alors ce sont des isomères **cis**.
- de côtés opposés, alors ce sont des isomères **trans**.

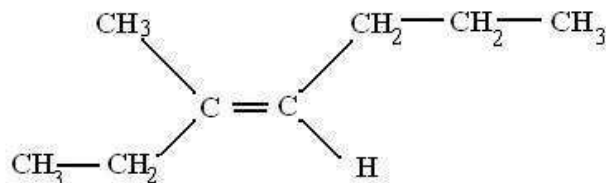


b. Isomérisation Z-E

* Un alcène possède une double liaison entre deux atomes de carbone, cette partie de la molécule est plane. La nature de cette double liaison implique que les molécules de type : A-CY=CY-B où -Y soient un groupe d'atomes monovalents (-H, CH₃, etc.) qui peuvent avoir deux structures non superposables. On ne peut pas faire tourner les liaisons autour des atomes de carbone portant la double liaison ; Il existe donc deux molécules différentes suivant la position des groupements autour de la double liaison :

Z veut dire "ensemble" (vient du mot allemand "zusammen") : les -Y sont du même côté de la double liaison.

• **E** veut dire "opposé" (vient du mot allemand "entgegen") : les -Y sont de part et d'autre de la double liaison.



(E) - 3 - méthylhept - 3 - ène

* Contrairement aux isomères de constitution, la formule semi-développée ne suffit pas pour rendre compte de l'isomérisation (il faut utiliser une formule spatiale) ; chaque isomère représente une configuration de la molécule.

* *Astuce* : pour les non-germanistes, il n'existe pas vraiment d'astuces pour retenir les significations de Z et de E. Néanmoins, il est possible de s'amuser à prononcer "enZemble", ce qui rappellera que "zusammen" signifie "ensemble" en allemand.

V. Les familles de molécules organiques oxygénés

1. Les alcools



Formule brute des alcools

Les molécules de cette famille présentent toutes un groupe hydroxyle R-OH fixé sur leur chaîne carbonée.

Les alcools à chaîne carbonée saturée ont pour formule générale : $C_nH_{2n+1}OH$.

* On dénombre trois types d'alcool :

- les alcools **primaires** R-CH₂-OH (alcools I)
- les alcools **secondaires** (alcools II) :

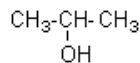


- les alcools **tertiaires** (alcools III) :

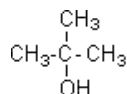


* Exemples :

- l'éthanol : $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$ (alcool I) ;
- le propan-2-ol (alcool II) :



- le 2-méthylpropan-2-ol (alcool III) :



* **Différenciation des trois classes d'alcools** : par oxydation ménagée (sans destruction du squelette carboné de la molécule oxydée) en présence des ions permanganate ou dichromate en milieu acide. Ainsi :

- un alcool primaire oxydé donne un aldéhyde R-CHO puis après une nouvelle oxydation un acide carboxylique R-COOH ;
- un alcool secondaire oxydé donne une cétone R-CO-R' ;
- un alcool tertiaire n'est pas oxydé.

* **Test caractéristique** : test au permanganate de potassium. L'alcool est oxydé, l'ion permanganate est réduit en ion manganèse. La solution devient incolore.

* **Nomenclature** : le nom est formé d'un préfixe décrivant la chaîne carbonée suivi de l'indice de position du groupe hydroxyle plus la terminaison "ol".

2. Les composés carbonylés

 **Définition**

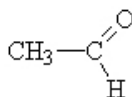
* Les composés carbonylés sont des molécules organique qui contiennent le groupe carbonyle C=O

* Il existe deux familles :

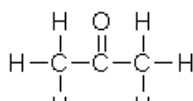
- les **aldéhydes** : le groupe carbonyle est lié à un atome d'hydrogène. On obtient la fonction **R-CHO** en bout de chaîne.
- les **cétones** : le groupe carbonyle est lié à deux atomes de carbone. Le groupement se trouve donc au sein de la chaîne carbonée, on a **R - CO - R'** .

* Exemples :

- l'éthanal :



- la propanone également appelée acétone :



* **Tests caractéristiques :**

- Commun aux composés carbonylés : le réactif utilisé est la 2,4-DNPH (2,4-DiNitroPhénylHydrazine). On observe la formation d'un précipité orange de 2,4-dinitrophénylhydrazone lorsque le test est positif.
- Caractérisation des aldéhydes :
 1. Test à la liqueur de Fehling : en chauffant elle passe du bleu au rouge brique si le test est positif.
 2. Test au réactif de Tollens (ou test du miroir d'argent) : une solution ammoniacale d'ions argent est mélangée à l'aldéhyde. Les ions Ag^+ sont réduits en argent métallique qui se dépose sur les parois du récipient.
 3. Test au réactif de Schiff (solution de fuschine décolorée par le dioxyde de soufre) : en présence d'une aldéhyde, elle prend une teinte rose-violacée.

Nomenclature : on remplace la terminaison "e" de l'alcane par

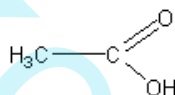
- "al" pour un aldéhyde ;
- "one" pour une cétone.

3. Les acides carboxyliques

⚠ Formule brute des acides carboxyliques

Les acides carboxyliques ont pour formule semi-développée $C_nH_{2n+1} - COOH$ ou, plus simplement, $R - COOH$. Le groupe caractéristique carboxyle $-COOH$ est en bout de chaîne.

* **Exemple** : l'acide éthanoïque



* **Tests caractéristiques** : mesure du pH (pH-mètre ou stylo-pH), utilisation de papier pH, indicateur coloré.




* **Nomenclature** : leur appellation dans la nomenclature officielle dérive de l'alcane associé $C_{n+1}H_{2n+4}$. On ajoute le mot "acide" devant le nom de l'hydrocarbure correspondant et on remplace le "e" final par le suffixe "oïque".

VI. Identification des molécules organique

1. Propriétés physiques des molécules organiques

a. Quelques rappels

* Avant d'aborder cette partie, il est recommandé d'aller réviser les fiches suivantes :

-  Identification d'une espèce chimique ;
-  Les transformations physique ;
-  De la structure à l'électronégativité des entités et à la polarité des molécules ;

b. Masse volumique

* Elle augmente avec le nombre de carbones dans la chaîne.

c. Changement d'état

* Pour les alcanes non ramifiés, les températures de changements d'états augmentent avec le nombre de

- * Pour les alcanes ramifiés, les températures de changements d'états diminuent lorsque le nombre de ramifications augmente.
- * Les températures de changements d'états d'un alcool seront supérieures par rapport à l'alcane dont il dérive.

d. Solubilité

- * La solubilité dans l'eau diminue lorsque la longueur de la chaîne est augmentée. C'est le cas des alcools par exemple.

2. Identification des molécules par spectroscopie IR

a. Spectre IR d'une molécule organique

- * Lorsqu'un rayonnement de longueur d'onde λ traverse une solution qui contient une espèce chimique organique, une partie de ce dernier peut-être absorbée.

Transmittance

La transmittance T est le rapport de l'intensité du rayonnement ayant pu traverser la solution sur l'intensité du rayonnement ayant pénétré dans la solution.

Spectre d'infrarouge (IR)

Le spectre infrarouge (IR) est un graphe $T = f(\sigma)$ où :

- T est la transmittance exprimée en pourcentage ;
- $\sigma = \frac{1}{\lambda}$ est le nombre d'ondes (en cm^{-1}).

b. Bandes d'absorption caractéristiques des liaisons chimiques

- * Chaque bande d'absorption du spectre IR est associée à la vibration d'une liaison de la molécule. Ainsi, les valeurs du nombre d'ondes σ de la vibration absorbée permettent de reconnaître la présence de liaisons dans la molécule, offrant ensuite la possibilité d'identifier les groupes caractéristiques.
- * Relation entre les intervalles des nombres d'ondes et les différents types de liaison :

Liaison	O-H (alcool)	O-H (acide carboxylique)	C=O
Nombre d'ondes	3200 - 3400 bande forte et large	2600 - 3200 bande forte et très large	1700 - 1760 bande forte et fine