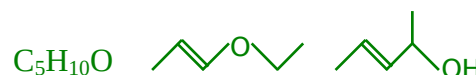


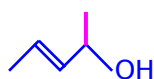
Résumé du cours: chimie organique

Deux molécules A et B sont **isomères** si elles ont la même formule brute.



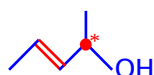
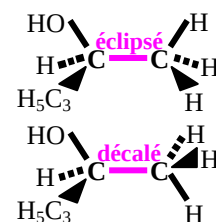
➤ Elles sont **isomères de constitution** si elles n'ont pas la même formule semi développée ou topologique.

➤ Elles sont **stéréoisomères** si elles ont la même formule semi développée ou topologique.



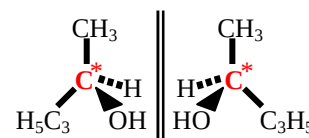
• stéréoisomères de **conformation** si on peut passer de A à B par **libre rotation** autour d'une liaison simple C — C :

En fait, des stéréoisomères de conformation correspondent à la même molécule observée à des instants différents.

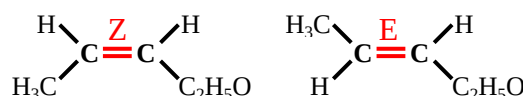


• Stéréoisomères de **configuration** si pour passer de A à B il faut **casser des liaisons** (attention! pas de libre rotation autour de C = C).

▪ **énantiomères** si A et B sont images l'une de l'autre dans un miroir:



▪ **diastéréoisomères** si A et B ne sont pas images l'une de l'autre dans un miroir:



Une molécule est **chirale** si elle n'est pas superposable à son image dans un miroir.

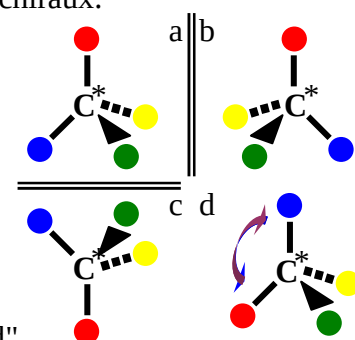
Une molécule chirale et son image dans un miroir constituent un couple de molécules **énantiomères**.

Les énantiomères présentent les mêmes propriétés physiques et chimiques, mais **pas les mêmes propriétés biochimiques** car les récepteurs des organismes vivants sont eux-mêmes chiraux.

Un mélange équimolaire de deux énantiomères est appelé mélange **racémique**.



Un atome de carbone est **asymétrique** s'il est lié à **4 groupes d'atomes différents**:

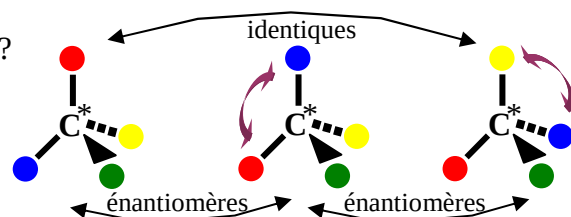


Molécule possédant un seul atome de carbone asymétrique ⇒ elle est chirale.

On peut obtenir l'autre énantiomère de "a" ➤ par symétrie miroir horizontal "c"
➤ par symétrie miroir vertical "b"
➤ en permutant 2 groupes quelconques "d"

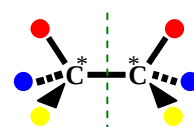
Comment savoir si deux molécules sont identiques ou énantiomères ?

- si une permutation suffit pour passer de l'une à l'autre, elles sont différentes (énantiomères).
- si 2 permutations sont nécessaires, elles sont identiques.



Molécule possédant deux atomes de carbone asymétriques:

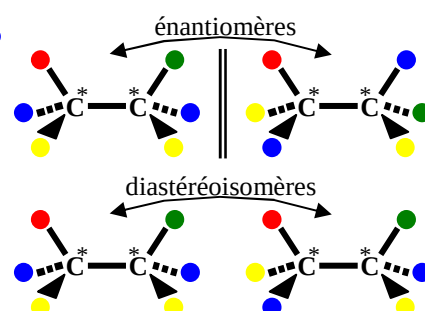
➤ Si elle possède un plan de symétrie, elle n'est pas chirale:

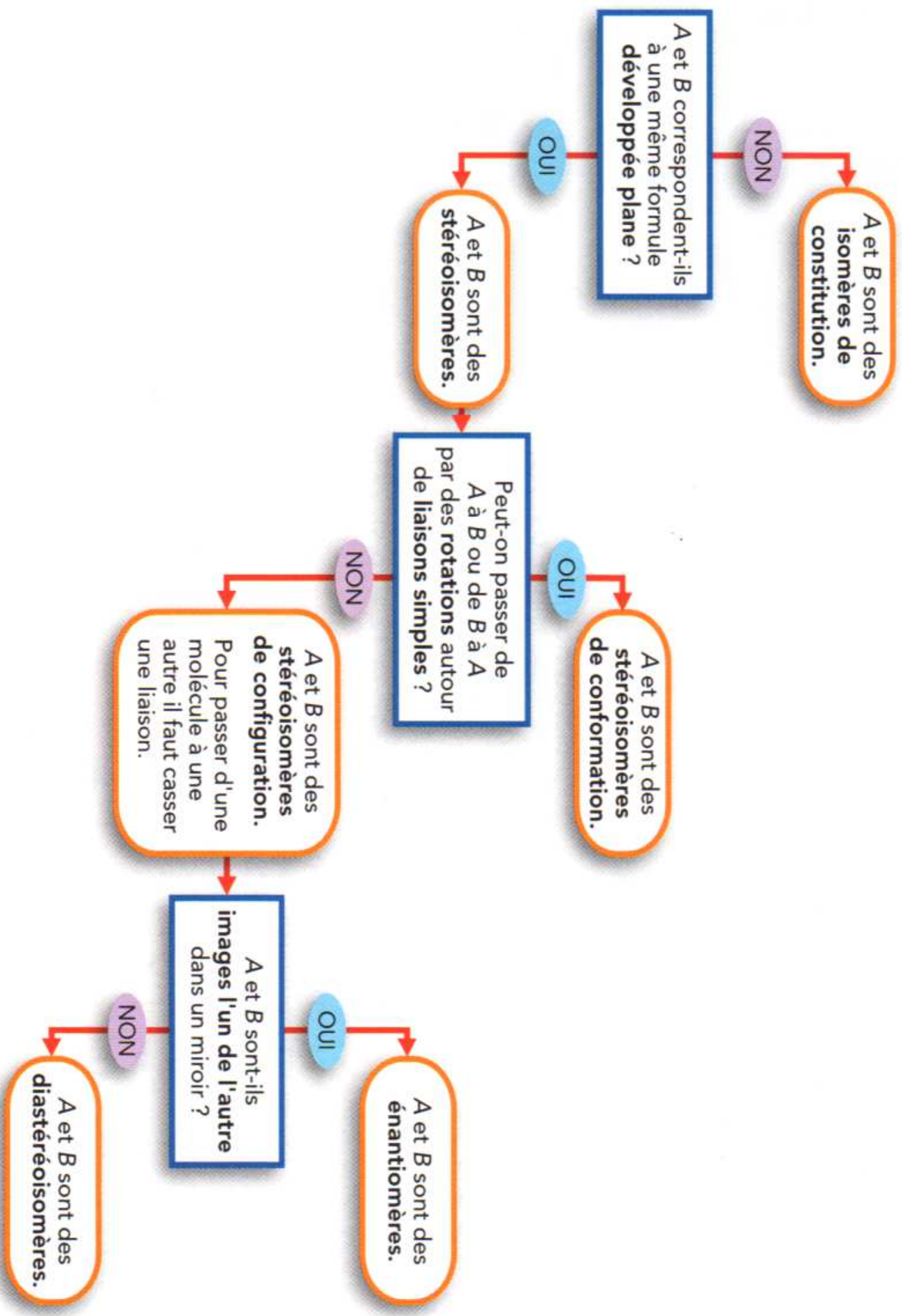


➤ Si elle n'a pas de plan de symétrie, elle est chirale.

On obtient son énantiomère en permutant 2 groupes quelconques **sur chaque atome** de carbone asymétrique.

Remarque: si on permute 2 groupes quelconques **sur un seul** des deux carbones asymétriques, les molécules obtenues ne sont pas images l'une de l'autre dans un miroir: elles sont diastéréoisomères.





→ Du macroscopique...

Espèces chimiques polyfonctionnelles

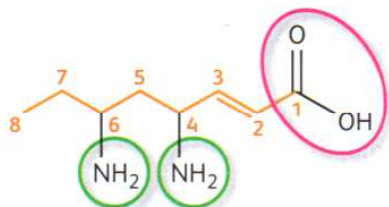
- Lorsque l'on étudie une transformation chimique, on s'intéresse aux modifications de chaîne et de groupes caractéristiques des molécules.
- On peut utiliser le nom d'une molécule pour déterminer sa formule topologique.
- Une **espèce chimique polyfonctionnelle** appartient à plusieurs classes fonctionnelles.

Partie du nom	Information
radical	chaîne carbonée
suffixe	groupe caractéristique
préfixes	autres groupes caractéristiques; groupes alkyle

Les principaux préfixes sont :

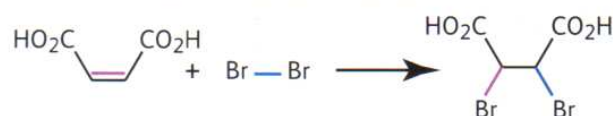
amino- ($-\text{NH}_2$); hydroxy- ($-\text{OH}$); oxo- ($=\text{O}$)

Exemple. acide 4,6-diaminooct-2-énoïque

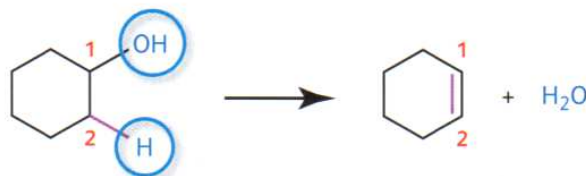


Catégorie d'une réaction

- Une **réaction d'addition** met en jeu au moins deux réactifs et conduit à un produit de réaction contenant tous les atomes de tous les réactifs.



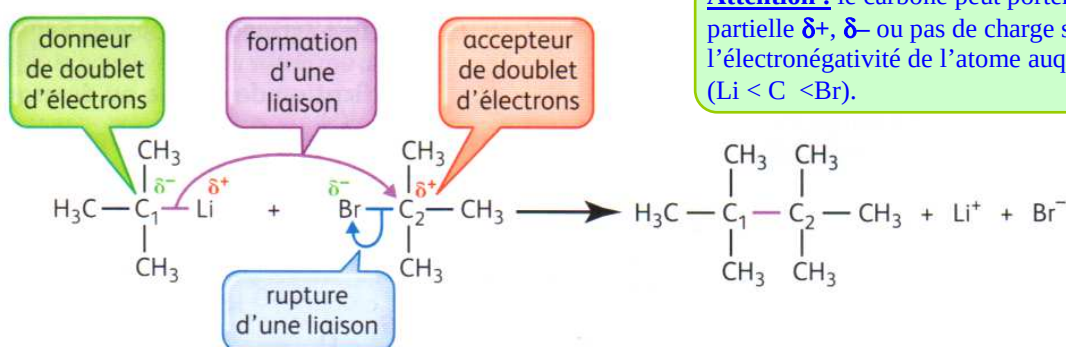
- Lors d'une **réaction d'élimination**, deux groupes d'atomes, appelés éliminés, sont détachés du réactif d'intérêt.



- Lors d'une **réaction de substitution**, un atome ou un groupe d'atomes du réactif d'intérêt est remplacé par un autre atome ou groupe d'atomes.



→ ... au microscopique



Attention ! le carbone peut porter une charge partielle δ^+ , δ^- ou pas de charge selon l'électronégativité de l'atome auquel il est uni ($\text{Li} < \text{C} < \text{Br}$).

Sites donneurs de doublet d'électrons :

- atome engagé dans une liaison covalente dont il est l'atome le plus électronégatif;
- atome possédant un doublet non liant;
- atome de carbone d'une double liaison $\text{C}=\text{C}$.

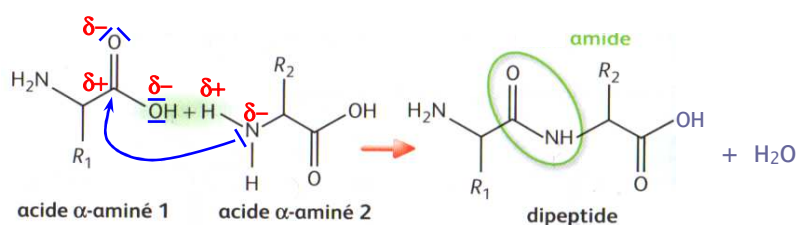
Sites accepteurs de doublet d'électrons :

- atome engagé dans une liaison covalente dont il est l'atome le moins électronégatif;
- atome possédant une lacune électronique;
- atome de carbone d'une double liaison $\text{C}=\text{C}$.

La liaison peptidique :

Elle correspond à la formation d'un groupe amide par réaction entre 2 acide α -aminés.

Remarque: on peut alors obtenir 4 dipeptides différents.



Sélectivité en chimie organique

De nombreuses molécules de la chimie organique sont **polyfonctionnelles**: elles possèdent plusieurs groupes caractéristiques, en général de nature différente les uns des autres.

Plusieurs de ces groupes sont susceptibles d'être transformés au cours d'une même réaction chimique.

Comment transformer un seul de ces groupes sans modifier les autres ?

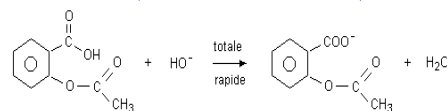
Il existe 2 stratégies pour atteindre cet objectif :

➤ voie directe: utiliser des **réactifs chimiosélectifs**

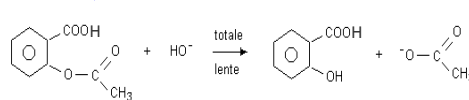
Exemple : La réaction entre l'aspirine et les ions HO^- est sélective si les réactifs sont en proportions stœchiométriques et à température ambiante car HO^- réagit instantanément et totalement avec le groupe carboxyle.

Par contre en présence d'un excès d'ions HO^- , le groupe ester réagit également (assez rapidement à chaud), et dans ces conditions HO^- n'est plus un réactif chimiosélectif.

- Réaction acide-base, rapide et totale, avec la fonction acide de l'aspirine :



- Réaction de saponification, lente mais totale, avec la fonction ester :



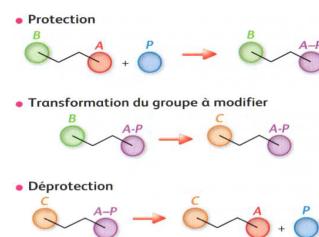
➤ voie indirecte: **protéger les fonctions** qui ne doivent pas réagir et **activer** celles qui doivent réagir.

Principe de la méthode: Soit une molécule possédant 2 groupes caractéristiques A et B susceptibles de réagir avec un réactif R. On souhaite que seul B réagisse.

On protège le groupe caractéristique A qui ne doit pas réagir, en le transformant en un autre groupe A-P non réactif dans les conditions de la synthèse.

On fait réagir la molécule avec le réactif R : le groupe B se transforme en C.

On retransforme le groupe protégé A-P en groupe initial A.



Les étapes de la synthèse d'une molécule organique:

➤ La réaction chimique:

Le chauffage du milieu réactionnel est souvent nécessaire:

- * pour accélérer la réaction (la température est un facteur cinétique)
- * ou pour dissoudre les réactifs solides (la solubilité augmente avec la température)

On utilise alors un montage de **chauffage à reflux** qui condense les vapeurs de produits ou de réactifs et les renvoie dans le milieu réactionnel, évitant ainsi les pertes par évaporation tout en conservant une pression constante dans le ballon.

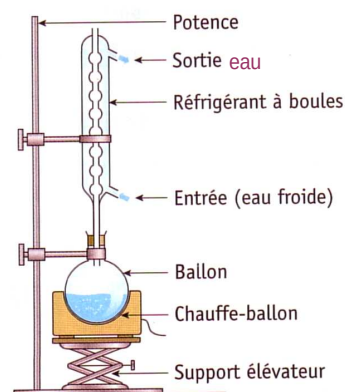
On rajoute quelques grains de **pierre ponce** (ou des billes en verre) dans le milieu réactionnel pour **homogénéiser** sa température.

Le choix d'un solvant autre que l'eau permet de dissoudre les réactifs, ce qui favorise leur rencontre.

Attention ! Certaines réactions trop exothermiques doivent se dérouler au contraire à froid (bain de glace) pour éviter qu'elles ne s'emballent et deviennent explosives ou incontrôlables.

Remarque: on refroidit parfois le milieu réactionnel en fin de réaction, avant d'enlever le chauffage à reflux, pour condenser les vapeurs des espèces volatiles, souvent toxiques.

Si le produit obtenu est peu soluble, le refroidissement est aussi utilisé pour diminuer sa solubilité et le faire précipiter, dans le but de le récupérer par filtration.



➤ L'isolement:

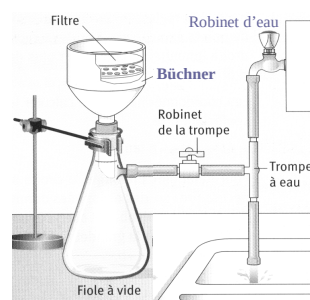
Cette étape consiste à **séparer** au mieux le produit espéré du milieu réactionnel qui contient les réactifs qui n'ont pas réagi, le solvant, le catalyseur et des sous-produits de la réaction.

Différentes techniques peuvent être utilisées:

- **Filtration sous pression réduite** à l'aide d'une fiole à vide munie d'un entonnoir **Büchner** (si le produit est solide).

Le ballon doit être rincé pour ne pas perdre de produit, et le solide doit être **lavé** avec un solvant dans lequel les impuretés sont solubles, mais pas le produit de la réaction.

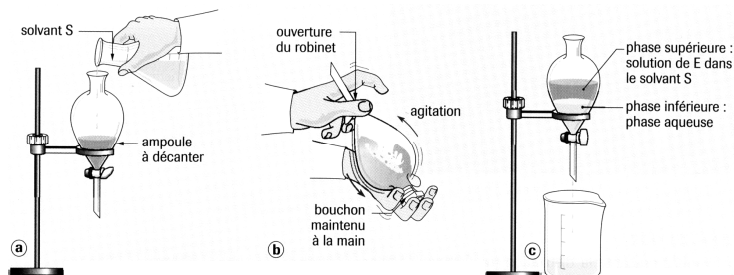
Les cristaux doivent ensuite être **séchés** à l'étuve (four).



- **Extraction liquide-liquide** si les espèces à éliminer sont plus solubles dans l'eau que dans le solvant organique S.
On peut saturer la solution aqueuse en sel (ions Na^+ et Cl^-) pour diminuer la solubilité du produit organique E dans la phase aqueuse.

On utilise une **ampoule à décanter**.

Le produit organique E quitte la phase aqueuse lors de l'agitation pour passer dans le solvant S.



► **La purification:**

Cette étape consiste à éliminer les faibles quantités d'impuretés contenues encore dans le produit brut.

- **Recristallisation** (pour les solides) : cette technique permet de purifier un solide contenant l'espèce E qui nous intéresse et des impuretés F,G,H ...

Il faut trouver un solvant S dans lequel l'espèce E est peu soluble, contrairement aux impuretés.

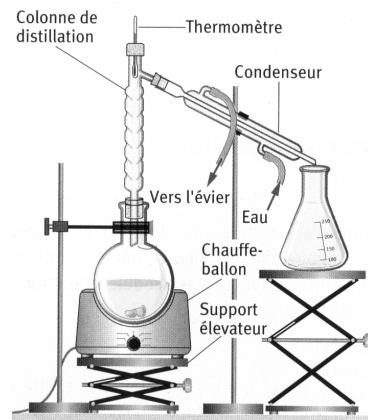
On dissout l'échantillon solide dans un minimum de solvant chaud, car la solubilité augmente avec la température.

On refroidit la solution obtenue dans un bain de glace : l'espèce E précipite contrairement aux impuretés (plus solubles)

On sépare l'espèce E de la solution par filtration sur Büchner.

- **Distillation fractionnée** (pour les liquides)

Ce montage permet de séparer les différents constituants d'un mélange en fonction de leur température d'ébullition.



► **Les méthodes d'analyse:**

Elles permettent d'identifier l'espèce chimique synthétisée et d'en déterminer le degré de pureté.

- Spectroscopie I.R. ou R.M.N.

- Chromatographie sur couche mince (**CCM**) ou sur colonne

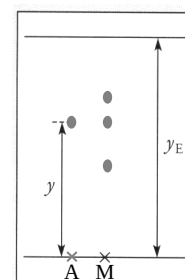
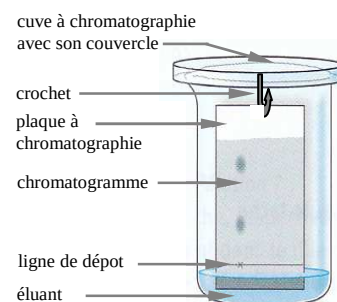
La CCM permet de **séparer** et d'**identifier** les constituants d'un mélange.

Cette technique est basée sur la différence des vitesses de déplacement de ces constituants lorsqu'ils sont entraînés par une phase mobile (l'éluant) mais retenus par la phase stationnaire (papier ou couche d'alumine).

Les constituants sont rarement colorés et il s'avère nécessaire de les « **révéler** » c'est à dire de les rendre visibles en les observant avec une lampe émettant des ultra-violets (U.V.) ou en vaporisant la plaque avec un réactif approprié.

On définit pour chaque constituant le **rapport frontal** $R_f = y/y_E$ qui ne varie pas pour une espèce chimique donnée, que celle-ci soit seule ou dans un mélange.

Ci-contre : Le mélange M contient 3 constituants dont A qui a été identifié.



- Méthodes physiques:

* mesure de la température de fusion à l'aide d'un banc de Köfler pour un solide.

* mesure de l'indice de réfraction ou de la température d'ébullition pour un liquide.

► **Calcul du rendement ρ de la synthèse:**

$$\rho = \frac{\text{quantité de produit obtenue}}{\text{quantité théorique maximale}}$$

Calcul des quantités de matière (n en mol):

* pour une masse m d'un corps pur de masse molaire M à l'état (s), (l) ou (g)

$$n = m / M$$

* pour un volume V d'un corps pur à l'état liquide de **masse volumique ρ**

$$n = \rho \times V / M$$

avec $\rho = d \times 1\text{g/mL}$

* pour un soluté en solution aqueuse de concentration en soluté apporté C

$$n(\text{soluté}) = C \times V$$

V = volume de la solution

d = densité
(pas d'unité)

Remarque: Si le soluté se dissout dans l'eau pour donner des ions, il faut écrire la réaction de dissolution et prendre en compte les nombres stœchiométriques qui interviennent pour calculer les quantités de matière des ions formés.