

PLAN: CHIMIE ORGANIQUE

1. Les hydrocarbures saturés.

1.1 Aliphatiques.

A. Réactions chimiques.

a. Oxydation.

b. Déshydrogénation.

c. Substitution / halogènes.

1.2 Alicycliques, monocyclique.

2. Les (hydro)carbures éthyléniques ou alcènes.

2.1 Monoéthylénique.

A. Réactions chimiques.

a. Addition: H_2 , halogène moléculaire, hydracide halogéné, H_2O .

b. Oxydation: O_2 , $KMnO_4$ dilué, tétroxyde d'osmium (OsO_4), $KMnO_4$ concentré.

2.2 Polyènes - diènes.

3. Les carbures acétyléniques ou alcynes, monoacétylénique.

A. Réactions d'additions: CH_2 , H_2O .

B. Caractère acide des alcynes vrais.

4. Fonction alcool.

4.1 Monoalcool.

A. Généralités.

B. Estérification.

C. L'action des déshydratants.

D. Synthèse des hémi-acétals et des acétals.

E. Oxydation des alcools.

4.2 Polyol.

A. Propriétés chimiques.

B. Estérification du glycérol.

4.3 Fonction thiol.

A. Propriétés chimiques.

B. Oxydation.

5. Ordre de priorité des fonctions.

COURS: CHIMIE ORGANIQUE

1. Les hydrocarbures saturés.

Les hydrocarbures sont des molécules uniquement composées de C et H.

Saturés signifie qu'ils ne comportent que des σ , liaisons simples.

1.1 Aliphatiques (sans cycle, chaîne linéaire): alcanes.

1.2 Alicycliques (un ou plusieurs cycles).

1.1 Aliphatiques.

Tout hydrocarbure saturé aliphatique aura la terminaison en -ane significative des alcanes.

La formule des alcanes est $C_nH_{(2n+2)}$.

Les alcanes sont des molécules très stables, très peu réactives.

Les alcanes sont à l'origine de quasiment tous les composés organiques.

Les 4 premiers termes des alcanes (méthane, éthane, propane, butane et isobutane) sont dans une nomenclature vulgaire, et les suivants dans une nomenclature systématique (pentane, hexane, heptane, octane, nonane, décane, ... tridécanes (C_{13})).

Un radical est une molécule d'alcane à laquelle on arrache 1H:

Méthyle: CH_2 ; propyle: $CH_3-CH_2-CH_2$.

Au point de vue isomérique:

-Isomérisation de squelette (= présence de ramifications), ne peut exister qu'à partir du butane.

Du butane l'on passe à l'isobutane qui n'est autre que le méthylpropane.

-Isomérisation optique, ne peut se réaliser qu'avec de grosses molécules puisque C^* donc différents substituants.

Rq: Isomérisation de squelette et optique sont les deux seules isomérisations pour les alcanes.

Rappel sur les isomérisations:

1. Isomérisation de structure.

1.1 Tautomères.

1.1.1 Tautomères de prototropie.

1.1.2 Tautomères de valence.

1.2 Isomères de séquence.

2. Stéréoisomères.

2.1 Isomères de configurations.

2.1.1 Chiralité.

2.1.1.1 Isomères allènes.

2.1.1.2 Énantiomères.

2.1.2 Z-E.

2.1.3 Cis-trans.

2.2 Conformères.

2.2.1 Décalée.

2.2.2 Éclipsée.

Les alcanes sont peu réactifs car liaisons σ donc électrons peu disponibles pour groupements électrophiles (-) ou nucléophile (+).

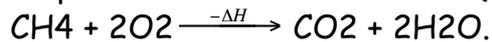
En réaction, il y a rupture de liaison; c'est une rupture radicalaire + homolitique c'est à dire sans former d'ions.

Rq: Les alcanes sont relativement stables à la chaleur.

Réactions chimiques:

a) Oxydation:

En présence d'O \rightarrow combustion (en labo).



La réaction est très exothermique comme le souligne le $-\Delta H$ au-dessus de la flèche.

b) DH:

On peut l'assimiler à une oxydation (en labo, catalyseurs chimiques; in vivo, catalyseurs bio= enzymes).



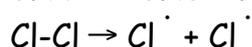
Il y a donc libération de H₂ qui ira réduire une autre molécule.

La double liaison formée est une liaison éthylénique constituée d'une liaison σ et d'une liaison π .

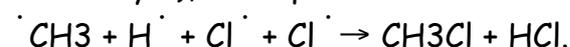
Rq: Lors de la β oxydation (= hélice de Lynen), et plus précisément lors de la première étape du catabolisme des acides gras, l'on assiste à la formation de liaisons éthyléniques.

c) Substitution/halogènes (fréquent et caractéristique des alcanes):

Alcanes, substitution radicalaire:



Si l'on combine ces deux réactions, nous avons CH₃ qui se lie à un Cl (\rightarrow chlorure de méthyle), et H qui se lie à l'autre Cl, d'où:



Si l'on poursuit la substitution:



Rq: Chlorure de méthylène indique C=C or il n'y en a pas!!

1.2 Alicycliques, monocyclique: ce ne sont plus des alcanes!

Formule: $\text{C}_n\text{H}(2n)$.

Au point de vue géométrique, obligation d'au moins 3C.

De 3 à 5C, les molécules sont planes contrairement aux 6C (conformation chaise ou bateau).

Préfixe cyclo + radical alcane.

propane par une DH donne cyclopropane.

Propriétés chimiques:

Fonction de la stabilité du cycle:

3C et 4C → tensions fortes → tendance à s'ouvrir donc à se lier à H₂ pour donner un alcane.

5C → intermédiaire.

6C et plus → + stable du fait de leur torsion, propriétés chimiques proches des alcanes.

2. (Hydro)carbures éthyléniques ou alcènes (C=C).

2.1 Monoéthylénique (une seule C=C) → hydrocarbure insaturé.

Notons que cette double liaison est le fruit d'une DH sur 2C voisins.

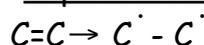
Les liaisons π sont plus fragiles que σ donc alcènes plus réactifs qu'alcanes au niveau de C=C. En effet, les alcènes vont subir beaucoup de rupture de la liaison π .

Rq: Les alcènes connaissent l'addition (différent de la substitution des alcanes).

Numérotation: double liaison prioritaire sur ramification.

Radicaux alkyles ou alcoyles pour tout radical.

-Rupture homolitique: si deux molécules symétriques → processus radicalaire.



-Rupture hétérolitique.

-Rupture ionique: si 2 molécules non symétriques.

Isomérisation:

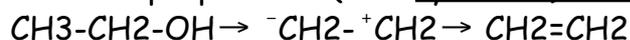
-de squelette.

-de position (déplacement de la liaison).

-optique (si C* donc non éthylénique).

-géométrique (= cis-trans).

Mode de préparation (= de synthèse)= déshydratation des alcools:



Propriétés chimiques:

-alcènes très réactifs (réaction d'addition contrairement aux alcanes qui connaissent une réaction de substitution).

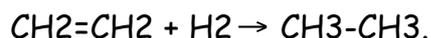
-alcènes peuvent subir des réactions de polymérisation (molécules de même nature mises bout à bout).

-alcènes sujet aux réactions d'isomérisations.

A. Addition:

a) H₂ (molécule symétrique):

C'est une réduction in vivo ou in vitro.



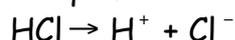
L'on peut parler de "cis-addition" car les H arrivent du même coté.

b) Halogène moléculaire (ex: Cl₂):



c) Hydracides halogénés (ex: HCl):

Rq: HCl est une molécule dissymétrique fortement polarisée → processus ionique.



Si l'on considère le propylène: CH₃-CH=CH₂, l'effet inductif engendre une charge partielle positive sur le CH et négative sur le CH₂. Ainsi, la réaction avec HCl coule de source:



Règle de Markovnikov:

L'halogène (ou élément négatif) se fixe sur le C le plus substitué.

L'hydrogène se fixe sur le C le moins substitué.

Rq: un C est d'autant plus substitué qu'il n'y a pas de H.

Effet Kharash (en présence de générateur de radicaux libres tel que le peroxyde).

L'halogène (ou élément négatif) se fixe sur le C le moins substitué.

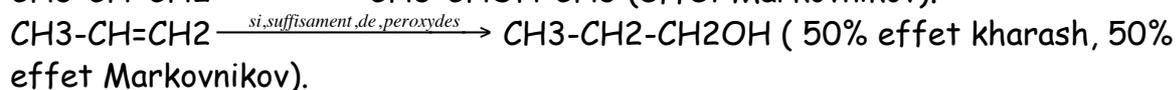
L'hydrogène se fixe sur le C le moins substitué.

Rq: L'effet Kharash est strictement inverse à la règle de Markovnikov.

En labo, peroxyde en excès → effet kharash.

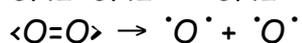
In vivo, peroxyde non en excès → 50% effet kharash, 50% effet Markovnikov.

d) H₂O:



B. Oxydation.

a) O₂ (molécule symétrique):



D'où, époxydation (agencement en triangle avec O comme sommet, et CH₂-CH₂ comme base).

b) KMnO₄ dilué (→ fournit de l'O naissant noté [O]):

L'époxyde précédent est ouvert par l' $[O]$ à pH 7, laissant l'O chargé - et le CH₂ chargé +. Ces derniers vont subir les attaques de H⁺ et OH⁻ pour donner: CH₂(-OH)-CH₂(-OH).

c) Tetroxyde d'osmium: OsO₄:

De l'osmate cyclique donne par hydrolyse H₂OsO₄ (acide osmique, de couleur noire).

d) KMnO₄ concentré (→ fournit l'O naissant en grande quantité):



Ce sont deux cétones.

Rq: Si nous avons eu un aldéhyde, il se serait facilement oxydé en acide carboxylique.

Les cétones et acides carboxyliques sont plus facilement identifiables que les carbures éthyléniques.

2.2 Polyènes-diènes (deux liaisons C=C).

Ces deux liaisons sont voisines, isolées ou conjuguées.

Pour qu'elles soient isolées, elles doivent être séparées par au moins 2 liaisons simples, sinon elles sont conjuguées:

CH₂=CH-CH=CH₂ (butadiène) va donner deux formes limites ou formes mésomères:



Il y a délocalisation des électrons π , plus mobiles → résonance (= mésomérie).

Rq: il n'y a aucun déplacement d'atomes.

Ces formes mésomères vont permettre une réaction d'addition aux extrémités du système conjugué → réaction de polymérisation.

Même propriétés sauf que 2 sites de réactivités au lieu d'1.

3. Alcynes ou carbures acétyléniques (monoacétylénique: une seule C≡C;
hydrocarbure insaturé).

Formule générale: C_nH_(2n-2).

C'est une molécule linéaire dotée d'une liaison σ et de 2 liaisons π .

Les acétyléniques:

-non substitués sont appelés "super-vrai".

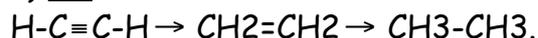
-monosubstitués sont appelés vrais.

-disubstitués sont appelés substitués.

Rq: les super vrais sont des composés très instables, utilisés comme combustibles.

A. Réactions d'additions.

a) H_2 :



b) H_2O :



Ce dernier composé est l'énol (è nol signifie double liaison; è nol signifie qu'un des deux carbones impliqués dans la double liaison est porteur d'OH).

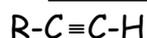
Les énols sont très instables et ont une forte tendance à la tautomérie.

Tautomérie= transformation réversible de deux isomères de fonctions.

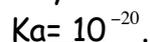
Énol \leftrightarrow cétone (plus stable qu'énol) ou aldéhyde; cétone et aldéhyde sont des formes tautomères.

Rq: Certains contraceptifs oraux sont des stéroïdes inactifs sur la fécondation jusqu'à ce qu'ils passent la barrière intestinale, et que, suite à l'hydratation de la molécule, \rightarrow énol \rightarrow cétone \rightarrow active sur la fécondation pour la supprimer.

B. Caractère acide des alcynes vrais.



La légère polarisation entre C et H entraîne la formation d'un carbanion (= ion alcynure= acétylure= C^-) + H^+ (caractère acide).



Rq: $K_a(H_2O) = 10^{-16}$, donc l'eau est plus acide qu'un alcyne vrai.

4. Fonction alcool.

4.1 Monoalcool.

Formule générale: R-OH (groupement hydroxyle).

Terminaison -ol au lieu du -e des alcanes.

Ces alcools dérivent des hydrocarbures saturés: puisque OH doit être porté par un C (= C fonctionnel) saturé c'est à dire non lié par une double ou triple liaison à un autre C.

La classe du carbone détermine la classe de l'alcool.

Rq: l'on écrit hydroxyle (x) si la fonction n'est pas prioritaire.

Numérotation: la fonction -ol est prioritaire sur la double liaison.

Isomérisation:

-de squelette.

-optique.

-de position.

Synthèse d'alcool par hydratation de carbures éthyléniques (Cycle de Krebs: acide fumarique \rightarrow acide malique).

Réduction des aldéhydes et cétones, ou hydrolyse des esters.

A. Généralités:

Il y a 2 à 3 types de fonctions:

-Rupture de la liaison entre O et H car O plus électronégatif que H:



Il y a donc formation d'un ion alcoolate très nucléophile et d'un ion H^+ , caractère acide des alcools (notons que ce caractère s'exprime plus facilement en milieu basique qu'acide, et qu'il dépend de la classe du C: primaire > secondaire >> tertiaire).

-La liaison entre R et O est aussi polarisée:



Caractère basique (tertiaire > secondaire >> primaire). S'exprime plus facilement en milieu acide.

-Combinaison des deux précédents (double consommation d'alcool pour basique et acide).

Rq: Un alcool a un caractère "amphotère" puisqu'il présente un caractère acide et basique suivant la nature du milieu.

Propriétés chimiques:

→ Action des métaux alcalins.

Très électropositif, donc l'alcool tend à exprimer son caractère acide:

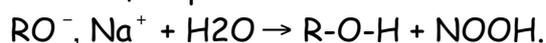


L'alcoolate de sodium est très nucléophile.

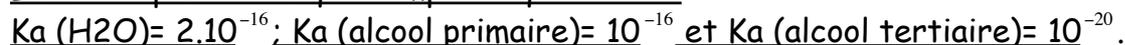
Rq: l'eau étant plus acide que les alcools, les alcoolates de sodium sont décomposables par l'eau.

Les alcoolates peuvent être assimilés à des sels, d'où leur terminaison.

R-O-Na, en présence d'eau:



L'eau est plus acide que n'importe quel alcool:



B. Estérification= acide+ alcool.

Cet acide peut être carboxylique (a) ou minéral (b).

(a): R- COOH

L'alcool va fournir le H^+ , tandis que l'acide carboxylique va fournir le OH^- , ce qui donne:



Rq: Cette réaction est un mystère puisque l'acide carboxylique est véritablement un acide alors que l'alcool a juste un caractère acide ou basique. De ce fait, l'alcool devrait jouer le rôle de base et non d'acide.

Cette réaction est possible dans les deux sens mais elle est favorisée de gauche à droite comme nous l'avons représenté.

L'estérification est favorisée avec un alcool primaire (44 à 46%), un peu moins avec un alcool secondaire (16 à 17%) et encore moins avec un alcool tertiaire (1 à 2%). Avec un acide acétique et un alcool primaire, 0,65 moles d'ester sont formées à l'équilibre, avec un alcool secondaire, 0,60 moles et avec un alcool tertiaire, 0,05 moles.

(b): L'hydracide

$H-Cl + R-OH \rightleftharpoons R-Cl + H_2O$ (ester chlorhydrique).

L'estérification est favorisée avec un alcool tertiaire plutôt que secondaire ou pire encore, primaire.

C. L'action des déshydratants.

Nécessite des catalyseurs chimiques en laboratoire ou des déshydratases dans l'organisme. La première synthèse possible des déshydratases sur les alcools est un carbure éthylénique (a) ou un étheroxyde (b).

(a): Nécessite au moins un hydrogène en position α .

Exemple:

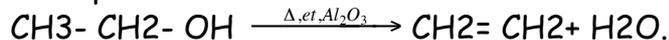


Schéma 1

L'on parle parfois de "trans élimination".

Cette réaction est quasiment spontanée avec les alcools tertiaires ce qui n'est pas le cas avec un alcool secondaire ou primaire.

(b): Caractère alcalin, libération de OH^- . Consommation de deux molécules d'alcools.

$R-OH + R'-OH \rightarrow R-O-R'$ (étheroxyde).

Exemple:



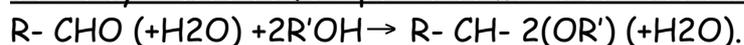
Ici, les deux molécules d'éthanol forment de l'éther médical, aussi appelé sulfurique du fait que la réaction est catalysée par H_2SO_4 .

Si l'on prend un alcool primaire et un alcool tertiaire, la réaction sera quasi-spontanée.

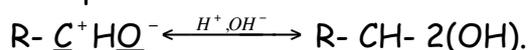
D. Synthèse des héli-acétals et des acétals.

Confère la chimie des glucides.

Cette synthèse se fait par la combinaison des alcools et des aldéhydes:



Du fait de leur groupement carbonyle, les aldéhydes ont une forme réactionnelle bien particulière.



L'eau sous forme d'ions va s'associer à C^+ et O^- pour former de l'hydrate d'aldéhyde.

Rq: Forte tendance à redonner aldéhyde + eau.

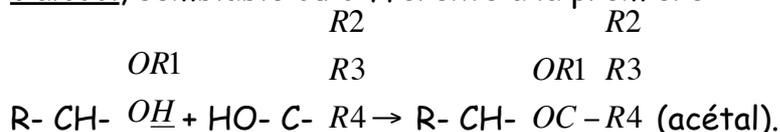
S'il y a des alcools:

OR'



Ceci est la formule générale d'un héli-acétal.

Pour former un acétal, il faut poursuivre la réaction grâce à une autre molécule d'alcool, semblable ou différente à la première:



L'alcool tertiaire opère selon le mode alcalin puisqu'il libère OH⁻.

E. Oxydation des alcools (surtout primaire et secondaire).

Le produit sera différent si l'on opère avec un alcool primaire ou secondaire.

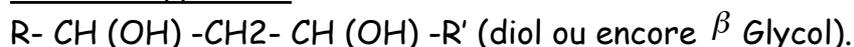
C'est une oxydation indirecte puisque c'est une déshydrogénation par catalyseurs chimiques ou biologiques. Elle s'opère en deux temps en commençant par le caractère acide:



Schéma 2

Il s'agit de la même réaction avec un alcool secondaire sauf que le produit ne sera plus un aldéhyde mais une cétone.

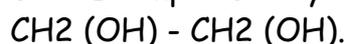
4.2 Polyols: Plusieurs groupements hydroxyles sont portés par des carbones saturés différents:



Exemple: Un ribose dans l'ARN est une molécule de sucre appartenant aux pentoses car doté de 5 carbones: Ribose sous sa forme linéaire:

Schéma 3

Diol: Exemple: L'éthylène glycol qui est un α Glycol:



Les propriétés chimiques sont les mêmes que celles des monoalcools sauf qu'il y a deux sites réactionnels. Mais, les α Glycols (a) et les β Glycols (b) ont des propriétés chimiques propres.

(a): Formation de complexe avec les métaux du à l'acidité des diols supérieure à celle des alcools:

Schéma 4

Triol: Exemple: Le glycérol (= propane- triol) ou la glycérine:

Schéma 5

Le propane- triol est souvent estérifié et lorsqu'il l'est trois fois, il forme la triglycérine (TG). Il faut savoir que les acides gras sont des acides carboxyliques saturés ou insaturés composés de 4 à 32C. Pour les TG, ce nombre est réduit à 14 à 24C sachant que le nombre de carbone est pair. Un acide gras

saturé signifie qu'il se compose de simples liaisons, et un acide gras insaturé signifie qu'il se compose de une ou plusieurs double liaisons.

Hydrolyse du TG donne du glycérol et des acides gras:

Schéma 6

A. Propriétés chimiques:

Oxydation d'une fonction alcool primaire ou secondaire par déshydrogénation par départ d'un ion hydrure:

Schéma 7

Le glucose lors de son catabolisme (digestion):

Schéma 8

B. Estérification du glycérol.

Schéma 9

Les alcools primaires s'estérifieront plus facilement que les alcools secondaires et a fortiori que les alcools tertiaires.

Nous allons étudier l'estérification du glycérol par deux acides minéraux différents. Tout d'abord l'acide nitrique HNO₃:

Schéma 10

puis l'acide phosphorique H₃PO₄:

Schéma 11

4.3 Fonction thiol ou mercaptan:

R- SH est une fonction voisine de la fonction alcool R- OH car O et S sont des isostères c'est à dire qu'ils sont dans la même colonne dans la classification de Mendeleïev. Les thiols ont un caractère acide plus marqués que les alcools.

Notons aussi que la liaison R-S est stable et que par conséquent elle ne subit que rarement une rupture.

A. Propriétés chimiques:

Estérification entre un thiol et un acide carboxylique:

$R- \underline{SH} + R'- \underline{COOH} \rightarrow R'- \text{COSR}$ (thioester).

Exemple: Acétyl coenzyme A (= Acétyl Co A).

Cf Schéma 8

Schéma 12

B. Oxydation.

$2(R- SH) + 1/ 2 (O_2) \rightarrow R- S-S- R + H_2O$

Rq: Le disulfure S-S possède une liaison covalente forte.

Par oxydation des thiols, nous n'obtenons pas de fonctions semblables aux aldéhydes ou aux cétones comme avec les alcools bien que thiols et alcools soient semblable au point d'être considérés comme des isostères.

Cystéine/ Cystine est capital dans les organismes vivants.

La cystéine est un acide aminé sur lequel se trouve une fonction thiol à une extrémité:

Schéma 13 a

Le système thiol-disulfure comporte deux fonctions thiols:

Schéma 13 b

Lors de son oxydation, il y a formation d'un pont disulfure. En effet, les deux cystéines sont oxydées en se polymérisant pour former la cystine:

Schéma 13 c

Le deuxième rôle du couple RedOx thiol-disulfure se fait ressentir chez certains peptides (au moins 2 acides aminés) tels que le glutathion avec ses 3 acides aminés:

Glu + Cys- (SH) + Gly.

Notons qu'ici, SH est sous forme réduite.

Le glutathion (G) élimine l'eau des globules rouges car délétère pour eux.

$2G- (SH) + H_2O \rightarrow G- S-S- G + H_2O.$

Ici, la fonction thiol (SH) par oxydation par déshydrogénation devient le disulfure S-S.

5. Priorités des fonctions.

Les fonctions sont classées par ordre de priorité c'est à dire de la moins prioritaire à la plus prioritaire:

Alcane, alcène, alcyne, halogénure d'alkyle (R- X), étheroxyde (R- O- R'), amine (R- \bar{N} <), alcool (R- OH) et phénol (cycle- OH), cétone, aldéhyde, nitryle (R- C \equiv

= O

= O

R - C > O

\bar{N}), amide (R- C- \bar{N} <), ester (R- C-O- R'), anhydride d'acide (R- C=O), acide carboxylique (R- COOH).