

- Chimie pour Biologie 2 - ENSBI2U2



Grandes lignes de l'UE 'Chimie pour Biologie 2'

- Cours de Chimie des Solutions
- TD et TP de Chimie des Solutions
 - Cours de Chimie Organique
 - TD et TP des Chimie organique

Contrôle des connaissances:

- Partiel (mars, 20%, CS et CO)
- Compte rendu des TP (20%)
- Examen final (60%, 1/3 CS et 2/3 CO)

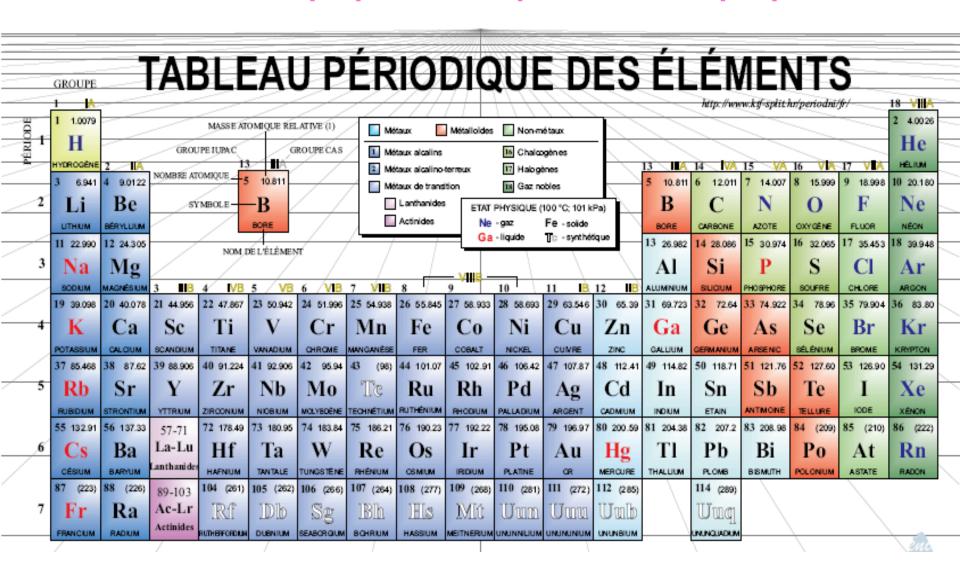
Chimie organique: molécules possédant des atomes de C et H

- Avant 1850: les molécules organiques sont obtenues à partir d'organismes vivants (Lavoisier, Berzelius, ...)
- 1600-1830: Notions de Vitalisme, Paracelse et Alchimie: force vitale magique présente dans les plantes et animaux et nécessaire pour la synthèse des composés organiques

 Chimie organique <u>moderne</u> est la chimie des composés carbonés

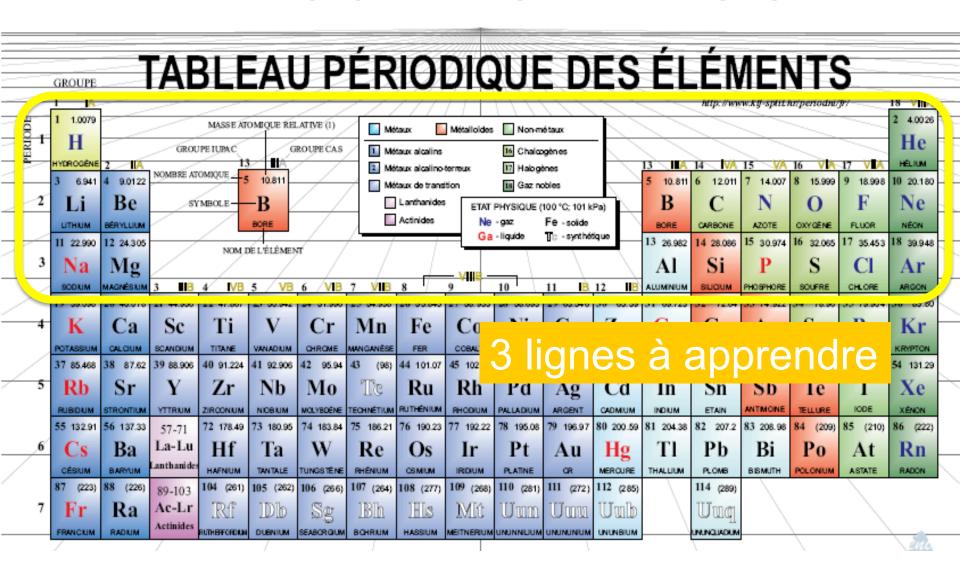
Mendeleïev (1834 - 1907)

'Les éléments chimiques peuvent être arrangés selon un modèle qui permet de prévoir leurs propriétés '



Mendeleïev (1834 - 1907)

'Les éléments chimiques peuvent être arrangés selon un modèle qui permet de prévoir leurs propriétés '



Chimie organique:

✓ composante essentielle de notre mode de vie (médicaments, vêtements, matériaux et polymères, carburants, nanotechnologies, batteries Li, organismes vivants, téléphone...) ✓ solution des *défis futurs* (énergie, santé, alimentation, environnement et pollution)

- Structure -

Déterminer le mode d'assemblage des atomes pour former des molécules complexes

- Mécanisme -

Comprendre la réactivité des molécules: pourquoi et comment les molécules réagissent?

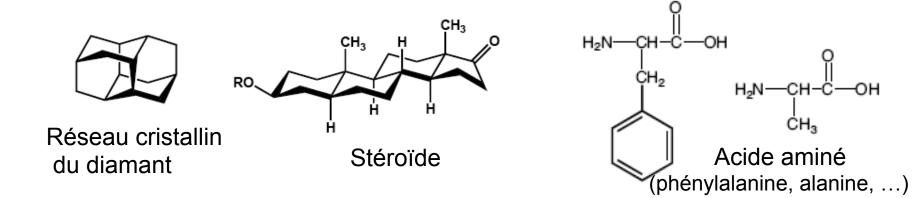
- Synthèse -

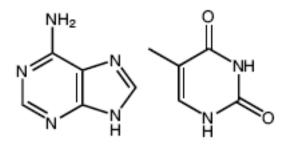
Construire des molécules complexes et fonctionnelles à partir de molécules simples

Pourquoi le Carbone?

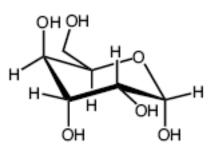
Le Carbone forme différentes liaisons fortes avec lui même ou d'autres atomes (H, N, O, P, S, Li, Mg ...)

-> Cela conduit à une grande variété de composés organiques

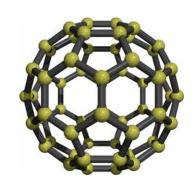




Bases de l'ADN

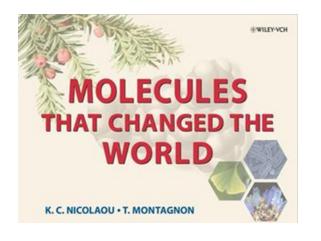


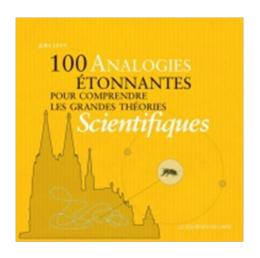
Sucre (glucose)



Fullerène (C₆₀)

Un peu de lecture (indispensable et dispo à la BU)

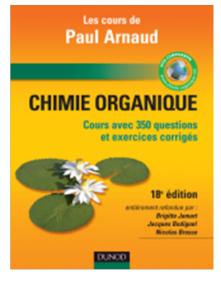








Cours Chimie Organique (N. Rabasso)



Cours Chimie Organique (P. Arnaud)

CHIMIE pour Biologie 2

PLAN DU COURS

- 1. Structures et formules des molécules organiques
- 2. Effets électroniques
- 3. Mécanismes réactionnels
- 4. Les fonctions et leur réactivité

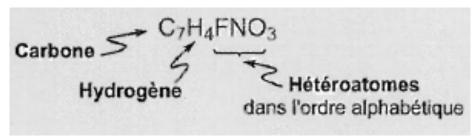
CHIMIE ORGANIQUE GENERALE

1. Structures et formules des molécules organiques

Formules brutes
Formules développées planes
Représentations simplifiées
Groupements fonctionnels
Groupes et radicaux
Notions de nomenclature
Isoméries
Stéréochimie : notions de nomenclature

- 2. Effets électroniques
- 3. Mécanismes réactionnels
- 4. Les fonctions et leur réactivité

On représente le plus souvent la formule des composés organiques par la formule brute:



Analyse élementaire pour:

-Éthanol => C₂H₆O PM= 46 g/mol C: 52,14 %; H: 13,13 %; O: 34,73 %.

- Acétylène => C₂H₂ PM= 26 g/mol C: 92,26 %; H: 7,74 %.

La formule brute d'une molécule apporte uniquement une information sur le nombre et le type d'atomes qui la constituent. Elle ne renseigne ni sur l'agencement des atomes dans l'espace, ni sur la nature des liaisons chimiques. Une formule brute peut correspondre à plusieurs molécules différentes appelées isomères.

Structures et formules des molécules organiques / Formule brute

Problème: la formule brute correspond au nombre d'atomes différents dans une molécule (C, H, O) mais ne permet pas d'identifier la molécule:

$$C_2H_6O$$
 $C_6H_{12}O_6$ CH₃CH₂OH éthanol glucose $C_6H_{12}O_6$ Glucose

Analyse élémentaire: critère de pureté, mais en aucun cas elle nous donne la structure de la molécule.

Une formule brute donnée peut correspondre à plusieurs molécules = ISOMERIE

Projection plane de la molécule. Montre l'agencement des atomes les uns par rapport aux autres mais ne représente pas la géométrie réelle de la molécule dans l'espace (3D).

$$C_{2}H_{4}CI_{2}$$

$$CI-C-C-CI \equiv H-C-C-H \neq H-C-C-H$$

$$identiques$$

Projection plane de la molécule. Montre l'agencement des atomes les uns par rapport aux autres mais ne représente pas la géométrie réelle de la molécule dans l'espace.

$$C_{2}H_{4}CI_{2}$$

$$CI - C - CI \equiv H - C - C - H \not\models H - C - C - H$$

$$identiques$$

Règle à suivre pour écrire des formules planes exactes est de « donner » à chaque atome un nombre de liaison égal à sa valence:

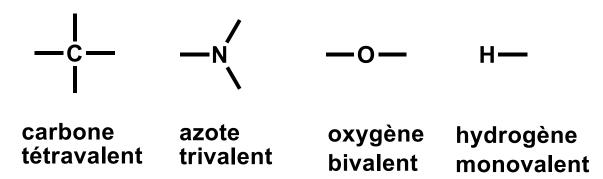
Projection plane de la molécule. Montre l'agencement des atomes les uns par rapport aux autres mais ne représente pas la géométrie réelle de la molécule dans l'espace.

$$C_{2}H_{4}CI_{2}$$

$$CI-C-C-CI \equiv H-C-C-H \neq H-C-C-H$$

$$identiques$$

Règle à suivre pour écrire des formules planes exactes est de « donner » à chaque atome un nombre de liaison égal à sa valence:



S : divalent, tétravalent, hexavalent

P : trivalent, pentavalent F, Cl, Br, I : monovalent

Plusieurs types de liaisons peuvent être formées

Formules développées planes

Les formules développées planes deviennent vite encombrantes et peu lisibles lorsque les molécules se compliquent. Dans ce cas on utilise des formules semi-développées ou condensées :

```
- méthane :.....CH<sub>4</sub>
```

- éthane :.....
$$C_2H_6$$
 ou CH_3 - CH_3

Méthanol

$$\begin{array}{cccc} \text{CH}_4\text{O} & \text{formule brute} \\ \text{CH}_3\text{OH} & \text{formule condensée} \\ \\ \text{H} \\ \text{H} - \overset{\text{I}}{\text{C}} - \text{O} - \text{H} & \text{formule développée} \\ \\ \text{H} \\ \end{array}$$

Exemple: cas du 1-propanol C₃H₅OH

Formule développée:

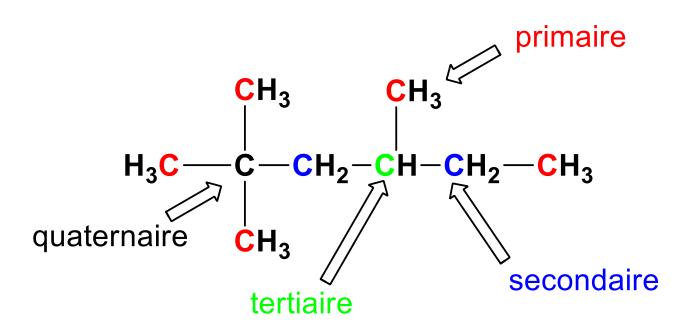
Formule semi-développée:

Formule topologique:

Stéréochimie (info structure 3D)

Un carbone est dit:

- -primaire, s'il est lié à un seul autre atome de carbone,
- -secondaire, s'il est lié à deux autres atomes de carbone,
- -tertiaire, s'il est lié à trois autres atomes de carbone,
- -quaternaire, s'il est lié à quatre atomes de carbone.



Chaînes carbonées

Les liaisons simples (liaison σ) sont dites saturées et les liaisons multiples, double ou triple, insaturées.

Les doubles liaisons sont constituées d'une liaison σ et d'une liaison π et les triples liaisons d'une liaison σ et de deux liaisons π .

$$H_{3}C-CH=CH_{2}$$
 $H_{2}C-CH=CH_{2}$
 CH_{3}
 $H_{2}C-CH=CH_{2}$
 $H_{3}C-CH=CH_{2}$
 $H_{4}C-CH=CH_{2}$
 $H_{4}C-CH_{2}$
 $H_{5}C-CH_{2}$
 $H_{5}C-CH_{2}$
 $H_{5}C-CH_{2}$
 $H_{5}C-CH_{2}$

La forme de la chaîne a assez peu d'influence sur la réactivité, mais la présence de doubles ou triples liaisons modifie profondément ses possibilités de réaction.

Les atomes de carbone ne sont pas représentés.

On ne représente que les autres hétéroatomes, et on sous-entend que les valences restantes des carbones sont comblées par des hydrogènes.

formule semi-développée

représentation simplifiée

Différentes représentations de molécules acycliques

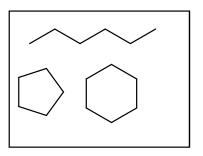
	207/100					
Brutes	C ₄ H ₁₀	C_2H_7N	C ₂ H ₆ O	C ₂ H ₃ Br	C_2H_3N	CH ₃ NO ₂
Développées planes	H,C-H H,C-H H,C-H	H H H H-C-C-NI H H H	H H H-C-⊡-C-H H H	IBrlH C=C H H	H H-Ç-Ç≣NI H	H IŌI H-C-N=Ō H
	2-Méthylpropane	Éthylamine	Diméthyléther	Bromoéthène	Acétonitrile	Nitrométhane
Semi- développées	H ₃ C-CH-CH ₃ CH ₃	H ₃ C-CH ₂ -NH ₂	H ₃ C-O-CH ₃	Br-CH=CH ₂	H ₃ C-CN	H ₃ C-NO ₂
Développées topologiques	~	$/\overline{N}H_2$	<u>~</u> Ō<	ı <u>B</u> r√	—≡NI	-NO ₂

Différentes représentations de molécules cycliques

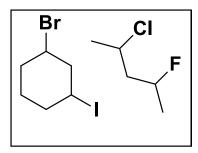
Formules

Brutes	C ₃ H ₆	C ₄ H ₈ O	C ₅ H ₈	$C_6H_{10}Br_2$	C ₂ H ₄ O
Développées planes	H, C, C, H	н н н·с-с·н н і <u>о</u> н	H, C, C, H	H, H H, C, H H, C, C, C, C, C, H H, C, C, C, C, C, H H, C,	н, с-с-н н, с-с-с-н
	Cyclopropane	Cyclobutanol	Cyclopentène	1,2-Dibromo cyclohexane	Oxyde d'éthylène
Développées topologiques		Íон		<u>B</u> rl <u>B</u> rl	Do):

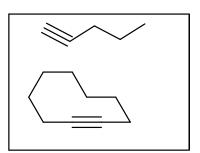
On appelle groupement fonctionnel, tout groupe d'atomes qui, par leur arrangement particulier, confère des propriétés nouvelles aux molécules.



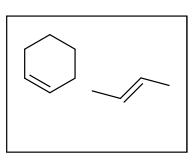
alcanes linéaires cyliques...



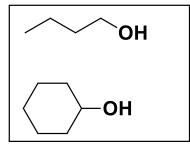
Halogénoalcanes



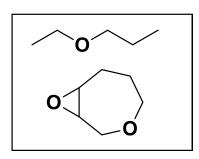
alcynes terminal alcynes



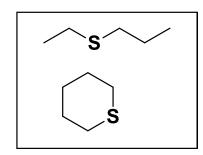
alcènes (Z ou E) terminal ou cyliques



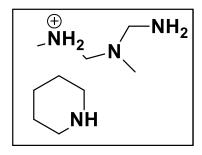
alcools primaires, secondaires, tertiaires.



Ethers, époxydes oxiranes

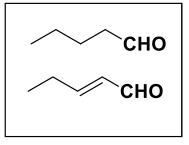


thioethers, sulfures d'alkyles

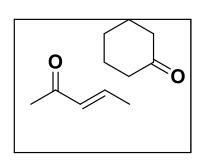


amines primaires, secondaires, tertiaires sels d'ammonium

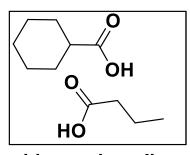
On appelle groupement fonctionnel, tout groupe d'atomes qui, par leur arrangement particulier, confère des propriétés nouvelles aux molécules.



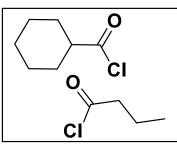
aldéhydes aldéhydes -insaturés



cétones cétones :

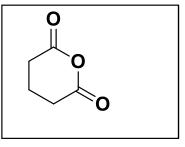


acides carboxyliques

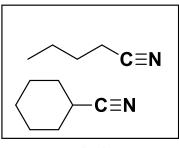


chlorures d'acides

esters lactones



anhydrides d'acide



nitriles

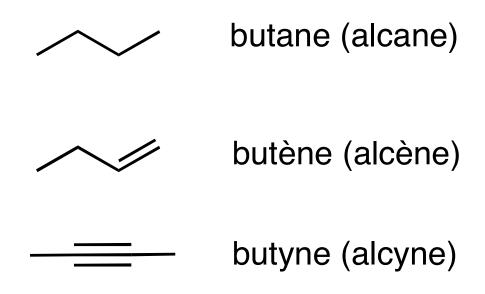
Classification selon la structure de la chaîne carbonée

Le nom d'un composé organique est construit à partir de celui de l'hydrocarbure saturé (uniquement des simples liaisons) correspondant.

Nombre de C	Nom	Nombre de C	Nom
1	méthane	11	undécane
2	éthane	12	dodécane
3	propane	13	tridécane
4	butane	14	tétradécane
5	pentane	15	pentadécane
6	hexane	16	hexadécane
7	heptane	17	heptadécane
8	octane	18	octadécane
9	nonane	19	nonadécane
10	décane	20	eiocosane

Classification selon la structure de la chaîne carbonée

Si l'hydrocarbure possède une double liaison, il appartient à la famille des <u>alcènes</u>, si c'est une triple liaison à la famille des <u>alcynes</u>. Les noms dérivent de celui de l'alcane correspondant à la chaîne principale en remplaçant "ane" par "ène" ou "yne".



Groupes et radicaux

Une réaction consiste en une redistribution des atomes présents, qui se trouvent liés les uns aux autres d'une façon différente dans les composés de départ et dans les nouvelles molécules formées.

Cette redistribution n'affecte pas l'ensemble de la molécule et ne concerne qu'une partie de l'architecture moléculaire.

Pour cela on adopte une nouvelle façon d'écrire les molécules en utilisant des groupes R représentant le radical que l'on ne juge pas utile d'expliciter.

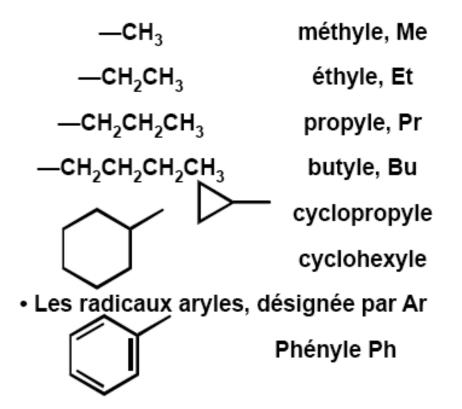
$$CH_3-CH_2-CH_2-OH$$
 — \rightarrow $CH_3-CH_2-CH_2-Br$

$$R-OH$$
 — \rightarrow $R-Br$

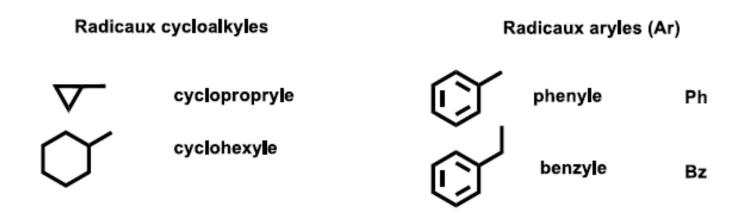
Classification selon la structure de la chaîne carbonée

Le nom des radicaux correspondants est obtenu en remplaçant "ane" par "yle". L'atome de C portant la valence libre, celui lié à la chaîne principale, prend le numéro 1.

 Les radicaux alkyles et cycloalkyles, désignés par la lettre R:



Radicaux alkyles

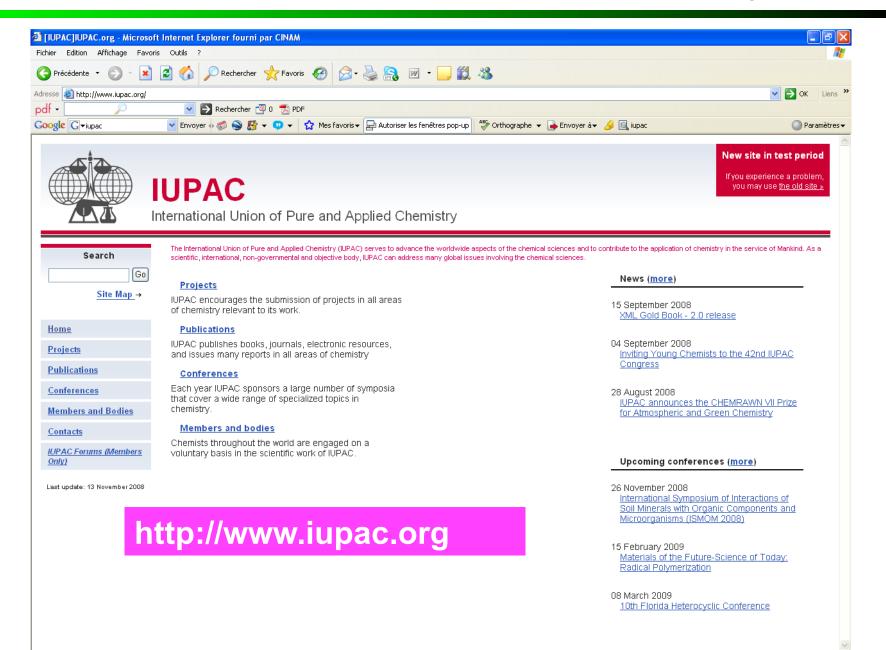


Remarque:

En chimie organique, le terme radical peut aussi signifier une molécule qui a perdu un électron et devient une espèce très réactive et instable.

Pour éviter toute confusion, il est plus correct d'appeler ces dernières entités des radicaux libres (HO', CH₃', ...)

Les règles de nomenclature sont établies par un organisme international : IUPAC : International Union of Pure and Applied Chemistry



Le nom d'une molécule est construit à partir de celui de l'hydrocarbure correspondant.

Cependant, il est nécessaire de déterminer le groupement fonctionnel prioritaire de la molécule afin de pouvoir la classer dans une fonction.

Ces fonctions sont énonçables à l'état de suffixe (prioritaire) ou de préfixe (non-prioritaire).

Lorsqu'une molécule possède plusieurs groupements fonctionnels, le prioritaire est nommé à l'état de suffixe, les autres à l'état de préfixe

Fonction	Préfixe	Suffixe
R—(OH	carboxy-	Acideoïque
acide carboxylique		
R-SO ₃ H acide sulfonique	sulfo-	Acidesulfonique
R— O⁻M⁺ sel		oate de M
R——OOR'	R' oxycarbonyl-	oate d'alkyl
esters	la al a fa mora d	
	haloformyl-	Halogénure deoyle
halogénures d'acide		
$R \longrightarrow \begin{pmatrix} O \\ NH_2 \end{pmatrix}$	carbamoyl-	amide
amide		

Fonction	Préfixe	Suffixe
R—C ≕ N	cyano-	nitrile
nitrile		
R-CHO aldéhyde	formyl- (C n'est pas inclus dans la chaîne principale)	al
R-CO-R' cétone	oxo-	one
R-OH, Ar-OH alcool, phénol	hydroxy-	ol
R-NH ₂ amine	amino-	amine
R-CH=NH imine	imino-	imine

Construction du nom chimique

Le nom d'un composé chimique se construit à partir de celui de l'hydrocarbure correspondant qui possède le même squelette carboné, insaturation(s) comprise(s), auquel on rajoute des préfixes et/ou des suffixes.

Il peut comporter quatre parties.

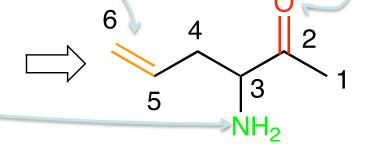
Préfixe(s) + chaîne principale + suffixe(s) d'insaturation + suffixe de fonction

Exemple: dérivé de l'hexane

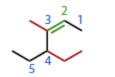
Le nom du composé se forme alors de la manière suivante :

Préfixes + Chaîne principale + Insaturation + Suffixe du groupe caractéristique

3-aminohex-5-èn-2-one



Règle de priorité



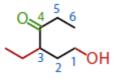
4-éthyl-3-méthyl-2-hexène

$$\begin{array}{c}
3 & 2 \\
6 & 4
\end{array}$$

3-éthyl-4-propyl-1,5-hexadiène non 3,4-di(éthenyl)heptane

$$\frac{1}{20}$$

3-propylhexan-2-one non 4-(2-acetyl)heptane



3-ethyl-1-hydroxyhexan-4-one non 3-ethyl-4-oxo-hexanol

$$H_2N_1$$
 $\frac{3}{3}$ $\frac{Br}{4}$

4-bromo-butanamine

non: 4-aminobutylbromide

$$H_2N_4$$
 OH

4-amino-butanol

non: 4-hydroxybutanamine

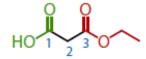
4-hydroxy-butan-2-one

non: 3-oxobutanol

$$H^{0}$$

3-oxo-butanal

non: 4-oxobut-2-one



acide 3-ethyloxycarbonylpropanoïque

Isomérie de constitution

Isomérie: ISOS = même MEROS = partie

Les isomères sont donc constitués de deux parties identiques mais qui sont agencées de manière différente.

Isomérie de chaîne

Les isomères ont même formule brute: exemple pour C₅H₁₂

$$CH_3$$
 CH_2 CH_2 CH_3 CH_3

Propriétés chimiques sensiblement les mêmes

Propriétés physiques différentes: plus le composé est ramifié plus la température d'ébullition est basse.

Isomérie de position

Même groupement fonctionnel mais porté par des carbones différents.

Propriétés physiques et chimiques sont différentes.

$$CH_3$$
 CH_2 CH_2 CH_2 CH_3 CH_3

Isomérie de fonction

Toutes les propriétés physiques et chimiques sont différentes

$$CH_3$$
 CH_2 CH_2 CH_2 CH_2 CH_3 CH_3 CH_3 CH_3 CH_4 CH_5 CH_6 CH_7 CH_8 CH_8

NB : il peut exister des combinaisons entre les différentes possibilités d'isomérie.

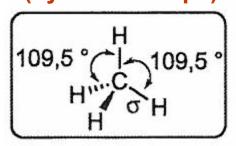
Stéréochimie:

La formule développée plane ne permet pas de visualiser les molécules dans l'espace 3D. Or la majorité des molécules occupe un espace à 3 dimensions, et les positions relatives des substituants peuvent être différentes => cas des stéréoisomères

Différents modes de représentation dans l'espace:

- représentation de Cram
- représentation de Newman (projection)
- représentation de Fischer

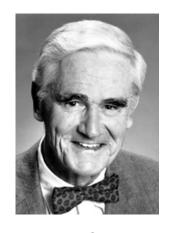
Carbone tétragonal (hybridation sp3)



Carbone trigonal (hybridation sp2)

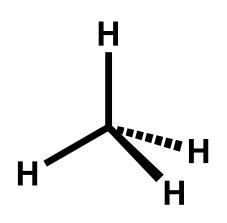
Carbone digonal (hybridation sp)

Stéréochimie : représentation de Cram (en perspective)



D. J. Cram (1919 – 2001)

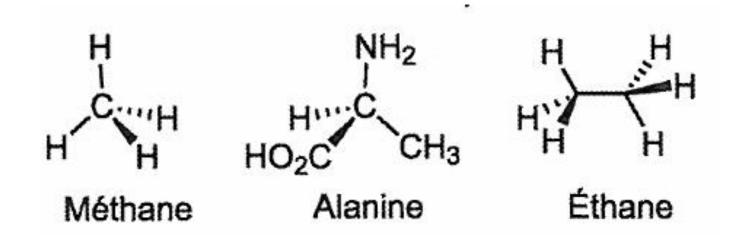
1987 : Co-lauréat du prix Nobel de chimie avec J.-M. Lehn et C. J. Pedersen



- liaison en avant du plan
- liaison en arrière du plan
- liaison dans le plan

Une liaison sur la verticale et les 3 autres pointes dans la direction opposée

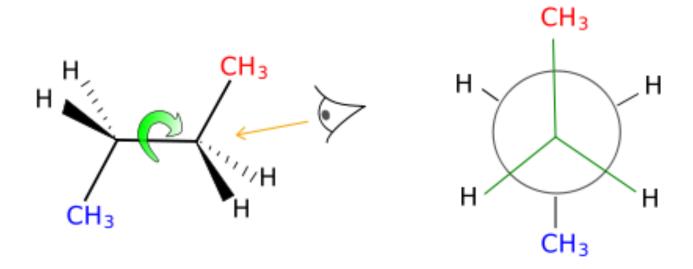
La représentation de Cram du carbone tétraédrique place deux substituants dans le plan (liaisons notées en traits pleins), les deux autres étant respectivement en avant et en arrière du plan de la feuille



Permet de montrer la disposition relative des liaisons formées par deux atomes adjacents. Elle montre la façon dont on verrait ces liaisons si l'on regardait la molécule dans l'axe de la liaison qui unit ces deux atomes.



M. Newman (1908 - 1993)



Projection du butane vue selon l'axe Carbone2 – Carbone3

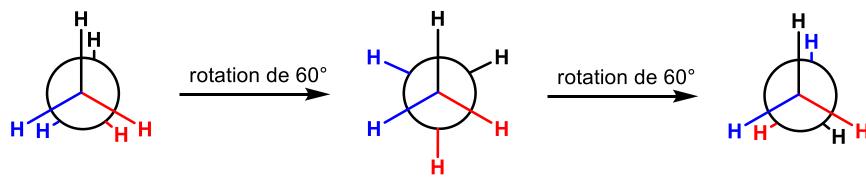
Stéréochimie: Projection de Newman

La projection de Newman est obtenue en:

- en dessinant d'abord la molécule en perspective (représentation de Cram, voir ci-dessus), la chaîne carbonée la plus longue étant de préférence dans le plan;
- en plaçant l'œil dans l'axe de la liaison carbone-carbone que l'on veut projeter (C_2 – C_3 ou C_3 – C_2);
- en tournant la molécule de 90°;
- en projetant sur un plan les substituants du carbone 2 puis ceux du carbone 3.

Projection de Newman = projection dans le plan (la liaison C₂-C₃ n'est plus visible) Conformation: rotation autour de carbone hybridé sp³ (liaison σ , libre rotation).

Exemple: cas de l'éthane

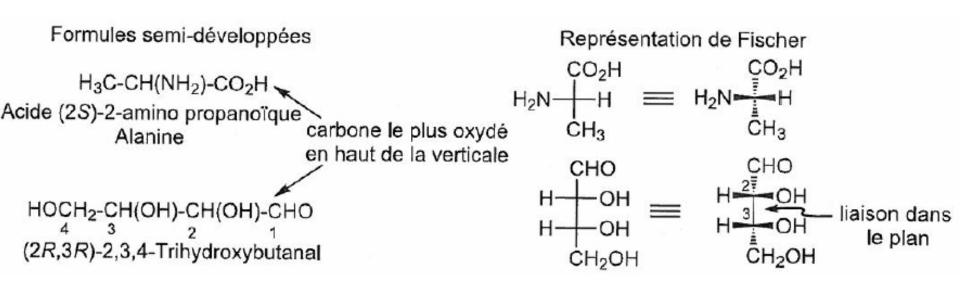


molécule éclipsée (E)

molécule décalée (D)

molécule éclipsée (E)

La représentation de Fischer est utilisée principalement pour représenter les acides aminés et les sucres, structures comportant plusieurs carbones asymétriques (c'est-à-dire substitués par quatre atomes ou groupes d'atomes différents). La chaîne carbonée la plus longue est disposée verticalement, le groupement le plus oxydé en haut.



Cas du trihydroxybutanal (sucre): la projection représente la molécule dans une conformation éclipsée (les substituants se cachent deux à deux): la liaison C₂-C₃ est dans le plan, les groupements CHO et CH₂OH à l'arrière du plan alors que les substituants H et OH sont à l'avant.

Stéréochimie : Isomères de Configuration

Les conformères sont très difficilement séparables car ils ont des propriétés physiques identiques.

En revanche, les isomères de configuration sont au contraire séparables.

Il existe plusieurs causes d'existence de ces isomères de configuration:

- centre stéréogénique (carbone asymétrique)
- influence de la géométrie de la molécule (double liaison, ...)

Stéréochimie : Isomère de Configuration

Isomère de configuration → Activité optique

Elle est liée à la présence de carbone asymétrique (C*). Un carbone asymétrique est un carbone hybridé sp³ qui porte 4 substituants différents.

La molécule est dite chirale.

Stéréochimie: Configuration

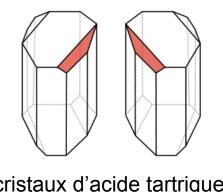
Isomère de configuration → Isomérie optique

Elle est liée à la présence de carbone asymétrique (C*). Un carbone asymétrique est un carbone hybridé sp₃ qui porte 4 substituants différents.

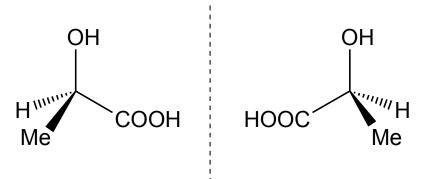
Un composé chimique est chiral, du grec « chiros » (la main), s'il n'est pas superposable à son image dans un miroir.



Louis Pasteur (1822-1895)

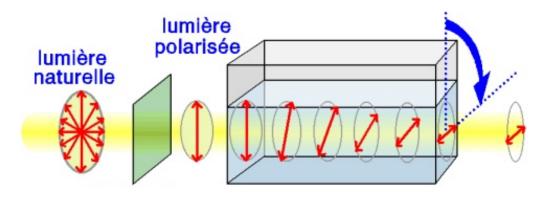


cristaux d'acide tartrique

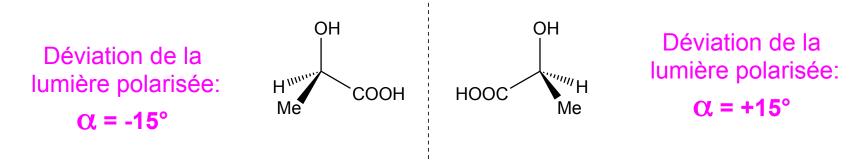


2 molécules énantiomères (non superposables mais image dans un miroir).

Si molécule est chirale, on a des énantiomères qui ont les mêmes propriétés physiques (même point de fusion, même point ébullition, ...) sauf une, si on les soumet à l'action d'une lumière polarisée plane.

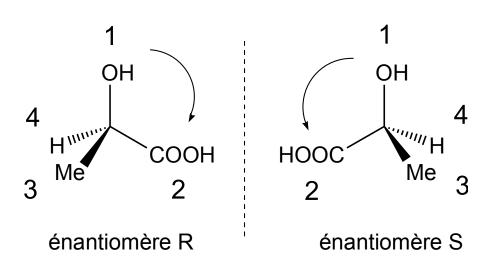


Si on introduit sur le trajet optique une solution contenant l'un ou l'autre des 2 produits, on s'aperçoit que le plan de polarisation de la lumière polarisée a été dévié d'un angle α .



Pour décrire une molécule chirale → règles de Cahn, Ingold et Prelog (cf Semestre1 et TDs)

Configuration R ou S



Double liaison Z ou E