Christian Bellec

LICENCE 2 & 3
CHIMIE
SCIENCES DU VIVANT

Chimie organique

- Cours complet
- Plus de 70 exercices
- Tous les corrigés détaillés

Vuibert

Table des matières

Les parties de cours habituellement traitées dans l'année L3 de licence plutôt qu'au cours de l'année L2 sont surlignées en gris.

Avant-propos 1

Chapitre 1. Généralités 3

1- Notions de fonction chimique et de groupe fonctionnel 3
2- Nécessité de quelques rappels de chimie physique 3
3- Les différents modèles atomiques 5
4- Les quatre nombres quantiques 6
5- Formes des orbitales atomiques 7
6- La méthode V.S.E.P.R ou méthode de Gillespie 8
7- La théorie de l'hybridation des orbitales. 10
7.1 Hybridation sp^3 du carbone 10
7.2 Hybridation sp^2 du carbone 12
7.3 Hybridation sp du carbone 13

Chapitre 2. Effets électroniques 15

1- Polarisation d'une liaison covalente – notion d'électronégativité – coupure hétérolytique d'une liaison 15
2- Effets électroniques inductif et mésomère 17
2.1 L'effet inductif 17
2.2 L'effet mésomère 19
3- Notions d'électrophile et de nucléophile 24
4- Principe général d'une réaction chimique ionique 24
5- Les grands types de réaction de la chimie organique 25

Énoncés des exercices 28 - **Solutions des exercices** 31

Chapitre 3. Stéréochimie 37

1- Notion d'isomères et d'isomérie : généralités 37
2- Les différentes représentations conventionnelles des molécules 39
2.1 La représentation de Cram 40
2.2 La représentation de Newman 41
2.3 La représentation de Fischer 42
3- Notions de chiralité – Pouvoir rotatoire - Enantiomères 44
4- Les règles de priorité de Cahn-Ingold-Prelog (C.I.P) 45
5- Notion de configuration absolue d'un carbone asymétrique 46
5.1 Descripteur *R* - *S* 46
5.2 Représentation de Fischer et configuration absolue 47
6- Cas d'une molécule possédant deux carbones asymétriques 48
6.1 Cas général 48

6.2 Cas d'une molécule possédant 2 carbones asymétriques et un élément de symétrie ... 49
6.3 Cas d'un sucre : un tétrose possédant deux carbones asymétriques ... 51
6.4 Molécules possédant plus de deux carbones asymétriques ... 52
7- Isomérie *cis-trans* cyclanique ... 52
8- Isomérie de configuration des alcènes : descripteur *Z* - *E* ... 53
9- Notions de conformations et de conformères ... 54
9.1 Conformations de l'éthane ... 55
9.2 Conformations du butane ... 56
9.3 Conformations du 1,2-dichloroéthane ... 57
9.4 Conformations du cyclohexane ... 58
9.5 Conformations de cyclohexanes substitués ... 61

Énoncés des exercices 63 - **Solutions des exercices** 69

Chapitre 4. Alcènes et époxydes - Alcynes ... 77
1- Généralités – Réactivité des alcènes ... 77
2- Les réactions d'addition électrophile sur les alcènes ... 78
2.1 Généralités ... 78
2.2 Addition des hydracides H-X ... 80
2.3 Addition d'eau ... 81
2.4 Addition de dihalogènes X_2 ... 82
2.5 Addition des acides hypohalogéneux X-OH ... 83
2.6 Addition des peracides : synthèse d'époxydes ... 84
3- Les réactions de *cis*-addition ou *syn*-addition ... 86
3.1 Addition de dihydrogène H_2 gazeux ... 86
3.2 Addition de $KMnO_4$ dilué et froid ou de OsO_4 ... 87
3.3 Réaction d'hydroboration des alcènes ... 89
4- Les réactions de coupures oxydantes ... 91
4.1 Addition de $KMnO_4$ concentré et chaud ... 91
4.2 Addition de l'ozone O_3 : réaction d'ozonolyse ... 91
5- Les réactions d'ouverture des époxydes ... 92
5.1 Ouverture des époxydes en milieu basique ... 92
5.2 Ouverture des époxydes en milieu acide ... 94
5.3 Ouverture des époxydes par divers nucléophiles ... 96
6- Les carbènes : synthèse et réactivité ... 96
6.1 Préparation des carbènes : structure ... 96
6.2 Réactivité des carbènes selon leur structure ... 97
7- Les alcynes ... 99
7.1 Structure - Réactivité ... 99
7.2 Addition de dihalogène X_2 ... 100
7.3 Addition d'eau ... 100
7.4 Hydrogénation catalytique ... 102
7.5 Réduction des alcynes par les métaux dissous ... 102
7.6 Réaction de migration de la triple liaison ... 103

Énoncés des exercices 104 - **Solutions des exercices** 107

Chapitre 5. Benzène et composés aromatiques : Arènes 117
1- Généralités sur la molécule de benzène 117
1.1 Structure électronique et géométrie 117
1.2 Réactivité de la molécule de benzène 118
1.3 La réaction de substitution électrophile aromatique S_EAr : aspect énergétique . . 119
2- Quelques exemples de S_EAr sur le benzène 120
2.1 Halogénation du benzène 120
2.2 Nitration du benzène 120
2.3 Sulfonation du benzène 121
3- Les réactions de S_EAr dites de Friedel et Crafts 122
3.1 Les réactions d'alkylation du benzène 122
3.2 Les réactions d'acylation du benzène 124
4- Substitution électrophile aromatique sur un benzène déjà substitué 125
5- La réaction de substitution nucléophile aromatique S_NAr 128
5.1 La réaction d'addition-élimination et son mécanisme 128
5.2 La réaction d'élimination-addition et son mécanisme 130
5.3 Application de la S_NAr à l'analyse séquentielle des acides aminés 131
6- Réaction d'oxydation de la chaîne latérale 131

Énoncés des exercices 132 - **Solutions des exercices** 134

Chapitre 6. Diènes conjugués 139
1- Généralités 139
2- Additions électrophiles 140
3- Réduction par les métaux alcalins 141
4- La réaction de cycloaddition de Diels-Alder 142
4.1 Généralités 142
4.2 Mécanisme 143
4.3 La réaction de « rétro Diels-Alder » 146

Énoncés des exercices 147 - **Solutions des exercices** 149

Chapitre 7. Dérivés halogénés : R-X 153
1- Généralités - Réactivité 153
2- La réaction de substitution nucléophile (S_N) 154
2.1 La réaction de substitution nucléophile S_N2 154
2-2 La réaction de substitution nucléophile S_N1 157
2-3 Mécanisme S_N1 ou S_N2 : quand et pourquoi ? 160
2.4 Rôle et influence du solvant dans un mécanisme S_N1 ou S_N2 161
2.5 Rôle du solvant dans les réactions S_N1 et S_N2 vu sous l'angle des diagrammes énergétiques des processus 163
3- La réaction d'élimination (E) 166
3.1 Généralités 166
3.2 La réaction d'élimination E1 166
3.3 La réaction d'élimination E2 169

4- Compétition Substitution / Élimination : quels facteurs orientent la réaction plutôt vers l'une ou vers l'autre ? 171
5- Une réaction d'élimination particulière : la réaction E1cb 172
6- Les réactions de substitution ou d'élimination d'ordre un avec évolution du carbocation 173
7- Quelques réactions de substitution nucléophile particulières 175
7.1 Substitution avec participation ou « anchimérique » 175
7.2 Substitution nucléophile intramoléculaire : S_Ni 177
7.3 Substitution nucléophile sur composés allyliques : S_N2' 177
8- La synthèse des dérivés organomagnésiens R-Mg-X. 178

Énoncés des exercices 181 - **Solutions des exercices** 184

Chapitre 8. Alcools : R-O-H 191
1- Généralités - Réactivité 191
1.1 Caractère acide des alcools – coupure de la liaison O-H 192
1.2 Caractère basique des alcools 193
1.3 Coupure de la liaison C-O : limitation et contraintes 193
2- Réaction de déshydratation des alcools 194
2.1 Généralités - Mécanisme. 194
2.2 Régiosélectivité de la formation de l'alcène : règle de Zaitsev 195
2.3 Réaction de déshydratation avec transposition du carbocation 196
2.4 Réaction de déshydratation intermoléculaire : synthèse d'éther-oxyde 197
3- Réaction sur un hydracide H-X : synthèse d'halogénoalcanes. 199
4- Les limites des substitutions nucléophiles sur un alcool 200
4.1 Principe et problématique 200
4.2 Remplacement du mauvais nucléofuge par un bon : les tosylates 201
4.3 Les bons groupes partants en milieu biologique 203
5- Les réactions dues au caractère nucléophile d'un alcool 204
5.1 Formation d'esters avec les acides carboxyliques 204
6- Les différentes réactions de protection d'une fonction alcool 205
6.1 Principe 205
6.2 Protection sous forme d'éther-oxyde 206
6.3 Protection sous forme d'acétal (cyclique ou non). 207
6.4 Un cas particulier de protection sous forme d'acétal : le dihydropyranne DHP . 208
7- Les réactions d'oxydation des alcools. 210
7.1 Les systèmes oxydants à base de chrome 210
7.2 Les systèmes oxydants utilisant le DMSO 211
8- Les réactions spécifiques des α-diols ou 1,2-diols 212
8.1 Les réactions de coupure oxydante 212
8.2 La transposition pinacolique. 215

Énoncés des exercices 219 - **Solutions des exercices** 221

Chapitre 9. Amines 231
1- Généralités - Réactivité 231
1.1 Nomenclature – géométrie 231
1.2 Basicité, acidité et nucléophilie d'une amine 232
2- Les réactions d'addition nucléophile 233
2.1 Addition sur un halogénoalcane : condensation d'Hoffmann 233
2.2 Addition sur un composé carbonylé : synthèse d'imines 235
3- Méthodes de synthèse sélective d'amines primaires 236
3.1 Réaction de Gabriel 236
3.2 Utilisation des azotures alcalins 237
4- Une méthode de synthèse sélective d'amines secondaires 238
5- Méthodes de synthèse sélective d'amines tertiaires méthylées 239
5.1 Réaction du diazométhane 239
5.2 Réaction de Clark-Eschweiler 240
6- La réaction de Mannich 240
7- La réaction d'élimination (ou de dégradation) d'Hoffman 242
8- La réaction de nitrosation des amines 243

Énoncés des exercices 246 - **Solutions des exercices** 248

Chapitre 10. Aldéhydes – Cétones et dérivés 251
1- Généralités – Caractéristiques de la fonction 251
1.1.Electrophilie du carbone de la double liaison C=O 251
1.2 Acidité des protons en α de la double liaison C=O 252
2- La réaction d'addition nucléophile 253
2.1 Accroissement du caractère électrophile du carbone de la double liaison C=O par catalyse acide 253
2.2 Forme énol : tautomérie céto-énolique 254
2.3 Addition d'eau : formation d'hydrates 255
2.4 Addition d'alcool : formation d'hémiacétals et d'acétals 256
2.5 Addition d'amines primaires : formation d'imines 259
2.6 Addition d'amines secondaires : formation d'énamines, homologues des énols . . 261
2.7 Addition des ions cyanure : formation de cyanhydrines 265
2.8 Réduction par les hydrures alcalins : formation d'alcools 268
2.9 Addition d'organomagnésiens : formation d'alcools 268
2.10 Le problème de la stéréosélectivité lors de l'addition nucléophile : Modèle de Cram – modèle de Cram chélaté 270
3- Réduction en alcane : réactions de Clemmensen et Wolff-Kishner 273
4- Les réactions dues à la mobilité des protons en α du C=O 274
4.1 Carbanion ou énolate ? 274
4.2 Réaction d'alkylation en α par un dérivé halogéné 275
4.3 La régiosélectivité dans l'alkylation des énolates : contrôle cinétique et contrôle thermodynamique 276
4.4 Réaction d'halogénation en α de la double liaison C=O 280
4.5 Réaction d'aldolisation et de cétolisation en milieu basique 281

4.6 Réaction d'aldolisation et de cétolisation en milieu acide 284
4.7 Déshydratation des β-aldols et β-cétols en milieu acide ou basique : réaction de crotonisation 285
4.8 Réactions dues à la mobilité des protons en α du C=O d'une imine 287
5- La réaction de Wittig 288
5.1 Mécanisme 288
5.2 Stéréosélectivité de la réaction 289
6-Addition sur les systèmes α, β-insaturés : addition de Michaël 290

Énoncés des exercices 293 - **Solutions des exercices** 297

Chapitre 11. Acides carboxyliques et dérivés 305
1- Généralités – Réactivité 305
1.1.Nomenclature des différentes fonctions trivalentes 305
1.2 Réaction d'addition-élimination : mécanisme général 305
1.3 Réactions dues à la mobilité des protons en α du C=O 307
2- La réactivité des **acides carboxyliques** 307
2.1 Acidité 307
2.2 Réaction d'addition nucléophile sur le groupement fonctionnel C=O de l'acide . . 308
3- La réactivité des **chlorures d'acyle** (ou chlorures d'acide) 310
3.1 Réaction sur les alcools : synthèse d'esters 310
3.2 Réaction sur les amines : synthèse d'amides 312
3.3 Réaction sur les acides carboxyliques ou l'ion carboxylate 312
4- La réactivité des **esters** 313
4.1 Les réactions de type addition-élimination ou A_N-D_N 313
4.2 Les réactions dues à la mobilité des protons en α du C=O 320
5- La décarboxylation des β-cétoacides et β-diacides 323
6- La réactivité des **amides** 324
6.1 Propriétés acido-basiques 324
6.2 Réarrangement d'Hoffman 326
6.3 Les réactions de réduction de la fonction amide 326
6.4 Les réactions de type addition-élimination ou A_N-D_N 327
7- La réactivité des **nitriles** 329
7.1 Réaction de réduction 329
7.2 Réaction d'hydrolyse des **nitriles** 330
7.3 Application : synthèse de Kiliani-Fischer 331
7.4 Réaction sur les composés organomagnésiens 331

Énoncés des exercices 332 - **Solutions des exercices** 335

1 *Généralités*

1. Notions de fonction chimique et de groupe fonctionnel

Dans l'infinité des substances chimiques naturelles ou synthétisées chaque jour par l'homme, on peut repérer des analogies récurrentes concernant leurs propriétés physiques et chimiques. Celles-ci sont dues à la présence de certains *atomes* ou *groupes d'atomes* particuliers, qui sont responsables de ces propriétés spécifiques : ce sont des **fonctions chimiques** propres à la molécule.

Les molécules ont donc été classées en grandes *fonctions*, définies par la présence d'atomes ou de groupes d'atomes liés à leurs propriétés. Ceux-ci sont appelés groupes ou **groupements fonctionnels** de la molécule en question.

Ainsi, le but de ce cours est de définir et d'étudier les grandes caractéristiques et les principales propriétés des *fonctions chimiques* simples *les plus courantes* rencontrées dans le domaine de la **Chimie Organique** qui sont aussi celles de la chimie du vivant, c'est-à-dire de la **Biochimie**. Ces principales fonctions sont recensées dans le tableau de la page suivante qui regroupe leur nom, leur formule générale et leur appellation dans la nomenclature officielle utilisée internationalement.

Les composés de la chimie organique possèdent essentiellement quatre types d'atomes : **carbone**, hydrogène, oxygène et azote (**C**, H, O et N). Mais à ces éléments les plus importants car les plus courants, viennent se joindre souvent des métalloïdes comme les halogènes – éléments de la 7ème colonne du tableau périodique simplifié – Cl, Br, I, du soufre S, du phosphore P, plus rarement de l'arsenic As et enfin des métaux alcalins : Na, Li, alcalino-terreux Mg ou de transition : Zn, Cd, Pb, Sn ou encore du silicium.

2. Nécessité de quelques rappels de chimie physique

Mais avant d'aborder, sous forme de *monographies*, l'étude de chaque fonction chimique particulière, il est nécessaire, voire impératif, afin de bien comprendre la structure et la réactivité de la plupart des composés organiques, de connaître et de maîtriser un certain nombre de notions de base sur la **structure atomique**, la nature et le mode de formation des **liaisons chimiques** s'établissant entre atomes de nature identique ou différente.

Ce sont donc quelques connaissances de **Chimie Physique** habituellement traitées dans la partie ***« Atomistique-liaisons chimiques*** » d'un cours de chimie générale dont l'étudiant aura besoin.

Formule	Nom de la fonction	Dénomination
R—H	alcane	...ane
	alcène	...ène
R—X (X= Cl, Br, I)	dérivé halogéné	halogénoalcane
R—O—H	alcool	...ol
R—NH_2	amine	aminoalcane
R—C(=O)—H	aldéhyde	...al
R—C(=O)—R'	cétone	...one
R—C(=O)—OH	acide carboxylique	acide ...oïque
R—C(=O)—OR'	ester	alcanoate d'alkyle
R—C(=O)—NH—R'	amide	
R—C(=O)—Cl	chlorure d'acyle (d'acide)	
R—C(=O)—O—C(=O)—R'	anhydride d'acide	

Tableau des principales fonctions de la chimie organique

Certains concepts comme celui d'électronégativité d'un atome, de **polarisation** d'une liaison ou du caractère ionique d'une liaison covalente, sont incontournables si l'on veut comprendre la notion d'espèce *électrophile* et *nucléophile* et appréhender de façon rationnelle et logique la *réactivité* d'une fonction chimique particulière. Ces notions ainsi que le sens de déplacement des électrons lors de la formation d'une liaison, seront rappelés dans le **Chapitre 2** traitant des « **Effets électroniques** ».

Il nous a paru nécessaire également de rappeler ici très sommairement les grandes lignes des théories atomiques qui historiquement ont aboutit à la version la plus moderne : celle de la théorie quantique, conduisant à la notion d'**orbitale atomique**. Ainsi a-t-on expliqué la formation des liaisons par recouvrement ou fusion de ces domaines de probabilité de présence de chaque électron engagé dans la liaison pour former des **orbitales moléculaires**, zone de probabilité maximale de présence du doublet de liaison.

Après avoir rappelé la *nature* et la *forme* de ces orbitales, nous évoquerons comment leur traitement mathématique permet, grâce à la méthode de l'**hybridation**, de rendre compte des 3 grands types de géométrie possibles pour l'atome de carbone : *tétraédrique*, *triangulaire* (angles de 120°) – donc plane – et *linéaire*, correspondant respectivement aux hybridations sp^3, sp^2 et sp.

Nous reviendrons aussi, de manière succincte, sur la méthode de Gillespie ou théorie V.S.E.P.R qui permet de façon simple et rapide de prévoir, par un simple décompte des doublets liants et non-liants entourant un atome, la géométrie de l'édifice polyatomique d'une molécule ou d'un ion donné(e).

3. Les différents modèles atomiques

La théorie la plus récente concernant le modèle atomique, initiée entre autres par ***Albert Einstein*** et *Louis de Broglie*, associe à toute particule matérielle (et donc à l'électron) de masse **m**, animée d'une vitesse **v**, **une onde** de longueur d'onde :

$$\lambda = \frac{h}{mv}$$

dans laquelle **h** est une constante nommée constante de Planck.
Cette particule matérielle possède une énergie E telle que : $E = mc^2$ (relation d'Einstein) dans laquelle **c** est la vitesse de la lumière.
Les fondements de cette théorie associent à toute particule matérielle, donc à l'électron, une **fonction d'onde** ψ : $\psi(x,y,z)$. Cette fonction n'a pas de signification physique concrète. Seul son carré $\psi^2(x,y,z).dv$ représente la **densité de probabilité** *dP* de trouver la particule dans un volume *dv* de l'espace, autour d'un point donné, à un instant donné.

Cette nouvelle théorie physique qui a révolutionné toute la science du début du 20ème siècle, la **mécanique quantique**, est basée sur la résolution d'une équation complexe, l'**équation**

de Schrödinger, équation que l'on ne sait résoudre exactement que dans le cas de l'atome d'hydrogène, atome le plus simple de la classification périodique.

Pour tous les autres atomes, on ne sait trouver que des *solutions approchées*.

Cette équation se traduit sous forme de l'expression mathématique suivante :

$$\frac{\hbar}{2m}\left(\frac{\delta^2\psi}{\delta x^2}+\frac{\delta^2\psi}{\delta y^2}+\frac{\delta^2\psi}{\delta z^2}\right)+V(x,y,z)=E\psi$$

dans laquelle V est l'énergie potentielle de la particule et **m** sa masse. **E** est son énergie totale et la constante **ħ** est égale à h/2π.

Cette mécanique quantique se différencie fondamentalement de la mécanique classique (Newtonienne) qui, bien qu'ayant fait ses preuves depuis près de trois siècles à notre « échelle humaine », ne se révélait manifestement plus adaptée à l'échelle de l'infiniment petit qu'est le règne atomique.

La différence majeure est que le déterminisme n'est plus absolu en ce sens que l'***on ne peut connaître de façon précise à la fois vitesse et position exacte d'une particule***.

Quand on connaît bien son énergie (par exemple sa quantité de mouvement *mv*) on en est réduit à ne pouvoir calculer que des **probabilités de présence** de cette particule en chaque point de l'espace. Ce principe est connu sous le nom de **principe d'incertitude d'Heisenberg**.

Autre point capital, les grandeurs physiques associées à la particule et tout particulièrement son **énergie** ne peuvent s'échanger que par quantités bien définies nommées **quanta** (d'où le nom de mécanique quantique…) ceci attesté par de nombreuse expériences de spectroscopie. L'énergie de l'atome ne peut donc varier que de manière *discontinue* (on dit parfois aussi « discrète »).

4. Les quatre nombres quantiques

Lors de la résolution de l'équation de Schrödinger, apparaissent trois paramètres qui sont des nombres entiers nommés : **n**, ℓ et **m**, et qui ne peuvent prendre que certaines valeurs, contrainte nécessaire si l'on veut que les solutions de l'équation aient une signification physique concrète (probabilité = 1 de trouver la particule dans tout l'espace, par exemple).

– **n** peut prendre toute valeur entière positive.

– ℓ peut prendre toute valeur entre 0 et n – 1, pour chaque valeur de n.

– **m** peut prendre, pour chaque valeur de n, toute valeur comprise entre $-\ell$ et $+\ell$ soit $2\ell + 1$ valeurs.

Ceci peut être illustré par le tableau page suivante :

n	1	2			3					
l	0	0	1		0	1		2		
m	0	0	-1	0 1	0	-1	0 1	- 2	-1 0	1 2
OA	1s	2s	2p		3s	3p		3d		

Règles de sélection sur les nombres quantiques caractérisant un électron

► **n** : le **nombre quantique principal** définit la **couche** électronique à laquelle appartient l'électron : n = 1 couche K, n = 2 couche L etc…

► ℓ le **nombre quantique secondaire** définit la **sous-couche** électronique. $\ell = 0$ sous-couche s ; $\ell = 1$ sous-couche p ; $\ell = 2$ sous-couche d.

► **m** se nomme le **nombre quantique magnétique**.

Un triplet de valeurs de **n**, ℓ et **m** données, définit une fonction d'onde ψ_{nlm}, solution de l'équation de Schrödinger, qui est nommée fonction orbitale ou **orbitale**. On remarque dans le tableau ci-dessus que les règles de sélection sur les nombres quantiques conduisent au fait qu'il n'existe **qu'une seule orbitale s**, dans une couche donnée, mais **3 orbitales p** et **5 orbitales d**.

Les trois nombres quantiques **n**, ℓ et **m** définissent donc **l'état d'un électron**, c'est-à-dire plus précisément l'orbitale dans laquelle il se trouve, sans oublier que lui est étroitement associée une énergie. Pour l'atome d'hydrogène, cette énergie ne dépend que de **n** et croît avec lui.

Enfin, il existe un 4ème nombre quantique, le **nombre de spin** «***s***» ou **spin** tout court de l'électron. Ce nombre ne peut prendre que deux valeurs **+1/2** et **– 1/2** fonction de son orientation dans un champ magnétique.

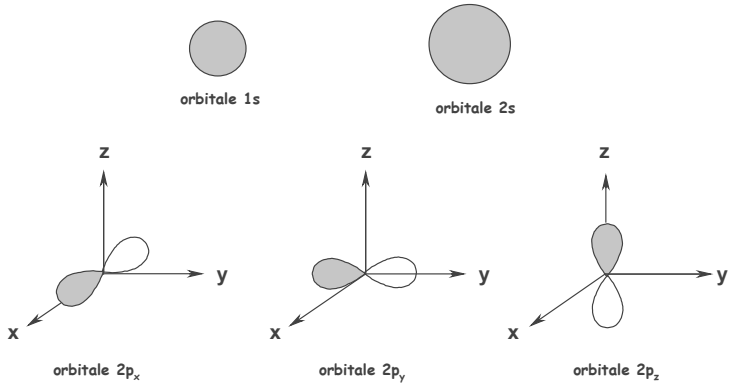
5. Formes des orbitales atomiques

Nous ne rentrerons pas ici dans les détails des considérations sur la variation de la fonction d'onde ψ en fonction de la distance de l'électron par rapport au noyau ou sur l'allure des courbes d'isodensité. Notre but est simplement de rappeler les représentations conventionnelles des différents «types» d'orbitales, **s**, **p**…

– Les orbitales **s** sont des **sphères** (de rayon augmentant avec la valeur de n).

– Les orbitales **p** sont des **lobes allongés** en «forme de 8», de *symétrie axiale* et pour chacune d'entre elles, regroupées dans une même sous-couche, (n et ℓ identiques) orientée selon l'une des trois directions d'un trièdre trirectangle. On les nomme respectivement $\mathbf{p_x}$, $\mathbf{p_y}$ et $\mathbf{p_z}$ en fonction de leur orientation.

Le schéma page suivante les représente, telles que les logiciels de dessin conçus spécifiquement pour la chimie et ses diverses illustrations les proposent.



Formes et géométrie des orbitales s et p

6. La méthode V.S.E.P.R ou méthode de Gillespie

Si les schémas ou diagrammes de Lewis sont très utiles car ils permettent le décompte des électrons de valence, liants et non liants d'une molécule donnée et ainsi d'appréhender comment les divers atomes sont liés entre eux, ils n'apportent en revanche *aucune information* sur la **géométrie spatiale** de cette molécule. Cela est pourtant souvent très utile, par exemple en chimie organique, pour connaître l'*encombrement stérique* de tout ou partie d'une molécule mise en œuvre dans un processus réactionnel…

Pour combler ce manque et remédier à cette insuffisance, la **méthode de** R.J. **Gillespie** ou **méthode V.S.E.P.R** (répulsion des paires électroniques de la couche de valence), élaborée vers 1954 est un outil pratique d'emploi et qui donne des résultats globalement satisfaisants.

Son principe fondateur exploite le fait que bien qu'une molécule adopte la géométrie qui rend son énergie *totale* minimum, Gillespie a constaté que la seule minimisation de l'énergie des électrons des orbitales liantes et non-liantes (doublets libres) permet une description assez fidèle à la réalité d'un très grand nombre de molécules courantes.

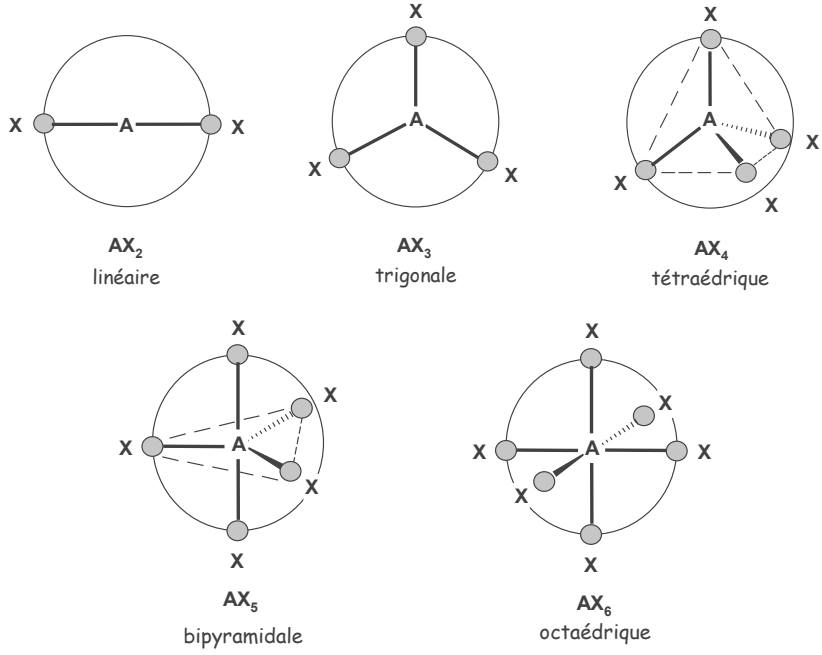
Le formalisme habituellement utilisé est de noté **A** l'*atome central* de l'édifice et **X** les *atomes voisins* liés à celui-ci. Les *paires* électroniques *libres* (ou non-liantes) entourant l'atome central **A** sont notées **E** (pour électrons…) et la molécule peut donc être représentée par une écriture du type :

$$\mathbf{A\,X_m\,E_n}$$

dans laquelle **m** est le nombre de *doublets de liaison* et **n** celui de *doublets non liants*.

Ainsi l'arrangement des (**m+n**) paires électroniques (liantes ou libres) détermine leur géométrie. La géométrie la plus stable adoptée par la molécule étant celle pour laquelle les **répulsions** entre toutes ces paires électroniques sont **minimales**, puisque ce sont des charges électriques de même signe.

L'atome central **A** est alors supposé au centre d'une sphère et les atomes **X** susceptibles de se déplacer à la surface de celle-ci, les (m+n) paires électroniques adoptent la position qui minimise leurs répulsions c'est-à-dire qui les *éloigne au maximum* les unes des autres. Les différentes géométries possibles, pour des valeurs de (m+n) comprises ente 2 et 6 sont rassemblées ci-dessous :



Configurations spatiales qui minimisent la répulsion de
2 à 6 paires électroniques de la couche de valence

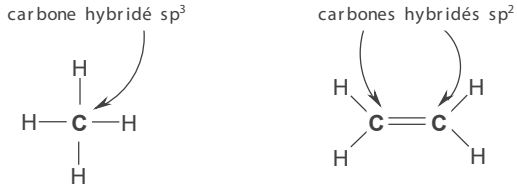
Dans un 1er temps on ne tient pas compte de la multiplicité éventuelle de la liaison : une liaison *double* ou *triple* est comptée comme **une** dans le nombre de liaisons **m** avec l'atome central. On affinera ensuite le propos en considérant que dans le cas de 2 ou 3 doublets, les répulsions sont plus fortes, ce qui amène à des ajustements angulaires par rapport au cas « idéal » avec de possibles resserrements ou écartements de certains angles entre atomes.

Il faut ensuite bien faire la distinction entre la **géométrie globale** de l'édifice (doublets liants **et** non-liants) – linéaire, trigonale, tétraédrique, bipyramidale ou octaédrique – dépendant de la valeur de la somme $m+n$, et la **géométrie de la molécule** elle-même, qui prend en compte *uniquement* les liaisons A–X, c'est-à-dire l'arrangement spatial des seuls doublets liants.

Ainsi les arrangements AX_4, AX_3E, AX_2E_2… sont *tous* globalement *tétraédriques*, puisque m+n = 4 mais une molécule telle que H_2S (H–S–H) constituée de trois atomes est manifestement plane et angulaire (forme « en V ») tandis que l'ammoniac NH_3 est pyramidale et que le méthane CH_4 est un véritable tétraèdre régulier.

7. La théorie de l'hybridation des orbitales

Les cours de chimie organique faisant systématiquement référence à cette notion, nous la présenterons ici succinctement. On parle en effet de *carbone* « **hybridé *sp³*** » dans le méthane **CH_4** ou « **hybridé *sp²*** » dans l'éthylène **C_2H_4**. De quoi s'agit-il ?



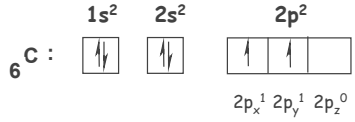
Il faut savoir que cette théorie n'est en aucun cas une *méthode prédictive* de la géométrie d'une molécule, donc de l'orientation dans l'espace des orbitales moléculaires de liaison les unes par rapport aux autres. En fait, connaissant (par diverses mesures expérimentales) les longueurs des liaisons et surtout les angles entre les différentes liaisons d'une molécule donnée (les anges de valence), on **reconstruit *a posteriori*** un modèle théorique qui permet de s'approcher au plus près de cette structure réelle connue.

Cela se fait par un « ***réarrangement*** » des orbitales de natures distinctes de l'atome en question qui se traduit, au plan mathématique, par des **combinaisons linéaires** des fonctions d'onde des orbitales atomiques concernées. Ainsi, par ce traitement, à partir de **n** orbitales atomiques de *formes* et d'*énergies différentes*, on rebâtit **n** nouvelles orbitales atomiques dites **orbitales hybrides**, (car possédant un caractère intermédiaire entre les précédentes) de *forme* et d'*énergie identiques*.

Nous traiterons, pour illustrer de façon concrète ce propos, les trois cas d'hybridation possibles de l'atome de carbone (tout en sachant que la méthode peut s'appliquer à n'importe quel atome…).

7-1. Hybridation *sp³* du carbone

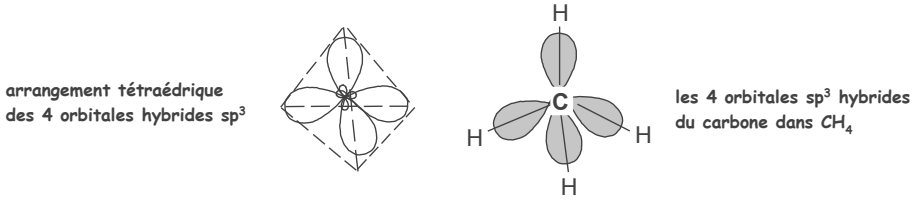
Rappelons que la structure électronique de l'atome de carbone dans son état fondamental est :



et remarquons au passage que cet état fondamental ne permet en rien d'expliquer la *tétravalence du carbone* qui est la constante de toute la chimie du vivant !... puisqu'il ne possède que ***deux*** électrons célibataires.

Pour expliquer la formation de tous les édifices où le carbone est lié à 4 atomes voisins par des liaisons covalentes simples (donc 4 doublets de liaison dans lesquels le carbone a apporté à chaque fois 1e$^-$) la théorie prévoit, à partir d'**une** orbitale **2s** et des **trois** orbitales **2p** (d'où le symbolisme ***sp³***) de construire 4 nouvelles **orbitales hybrides** appelées ***sp³*** contenant chacune 1e$^-$ et qui pointent du centre d'un tétraèdre régulier vers les 4 sommets. Chaque orbitale hybride a la forme suivante :

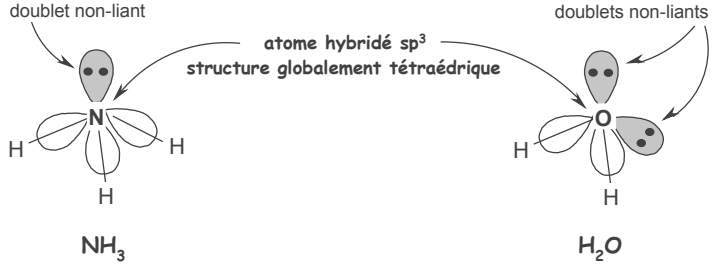
et les 4 orbitales hybrides *sp³* de l'atome de carbone de la molécule de méthane peuvent être schématisées comme ci-dessous :



Arrangement orbitalaire dans la molécule de méthane CH_4

On retrouve ainsi la description d'une structure de type $\mathbf{AX_4}$ du *modèle de Gillespie* (cf. § **6**).

Remarque : les orbitales hybrides peuvent avoir la fonction d'orbitales liantes, comme ici, mais aussi d'orbitales non-liantes et être occupées dans ce cas par des doublets libres. Ainsi, les structures de types $\mathbf{AX_3E}$ et $\mathbf{AX_2E_2}$ du modèle V.S.E.P.R (où **m** + **n** est aussi égal à 4) – correspondant par exemple aux structures respectives de l'ammoniac NH_3 et de l'eau H_2O ci-dessous – seront décrites de façon similaire, par une hybridation ***sp³*** de l'atome d'azote ou d'oxygène :



Arrangement orbitalaire dans les molécules d'ammoniac et d'eau

mais où une ou deux de ces orbitales hybrides est (sont) occupée(s) par les électrons du (des)

doublet(s) non-liant(s), les autres par les doublets de liaison des liaisons N–H ou O–H.

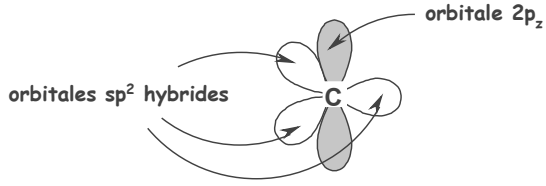
La géométrie de la molécule proprement dite, qui ne prend en compte que les liaisons covalentes, diffère de l'arrangement tétraédrique : l'ammoniac est ***pyramidale*** et l'eau plane et ***coudée*** (forme « en V ») – cf. fin du § **6** –.

7-2. Hybridation sp^2 du carbone

La structure de l'éthylène C_2H_4 où le carbone a une géométrie *triangulaire plane* ne peut manifestement pas être décrite par le type d'hybridation sp^3 précédent.

Dans ce cas, la théorie prévoit de « réarranger » (de combiner linéairement) uniquement **1 orbitale s** (la 2s) avec **2** des 3 **orbitales p** (les $2p_x$ et $2p_y$) – d'où le symbolisme ***sp^2*** –

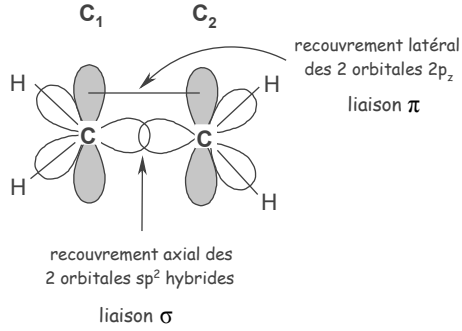
Ces trois nouvelles orbitales sp^2 hybrides obtenues, pointent du centre d'un *triangle équilatéral* vers les trois sommets. Mais il reste l'orbitale **$2p_z$** qui n'a pas été affectée par le traitement mathématique de l'hybridation et qui a donc conservé sa forme de bilobe type « 8 allongé »…



Les orbitales d'un atome de carbone hybridé sp^2

Le dessin ci-dessus illustre donc le modèle d'un état d'hybridation ***sp^2*** d'un atome de carbone. Ce schéma va nous permettre de comprendre la formation des deux liaisons carbone–carbone dans l'éthylène C_2H_4 (et plus généralement toutes les liaisons doubles C=C) et surtout pourquoi ces deux liaisons ne sont ***pas*** *de nature identique*.

Envisageons le rapprochement de deux atomes de carbone C_1 et C_2 tous deux hybridés sp^2, jusqu'à une distance telle qu'il commence à y avoir recouvrement des orbitales atomiques donc formation de liaison(s). Ceci peut être illustré par le schéma suivant :

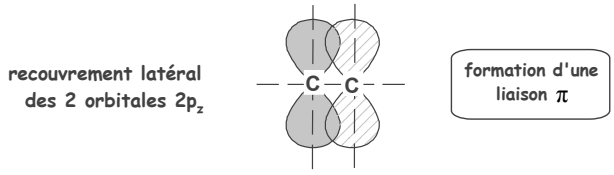


Arrangement orbitalaire dans la molécule d'éthylène C_2H_4

On constate assez facilement que *2 orbitales sp^2* vont se recouvrir (et donc fusionner) *selon leur axe* de symétrie (horizontal) pour former la 1ère liaison. Cette liaison est appelée **liaison σ** comme toute liaison résultant d'un **recouvrement axial** d'orbitales.

Mais simultanément, vont se rapprocher et s'interpénétrer les 2 orbitales $2p_z$ non affectées par l'hybridation. Elles fusionnent selon une direction *perpendiculaire* à leur propre axe de symétrie. On parle alors de **recouvrement latéral** d'orbitales, caractérisé par une liaison nommée **liaison π**.

Le schéma ci-dessous montre ce type de recouvrement conduisant à la formation de la liaison π :

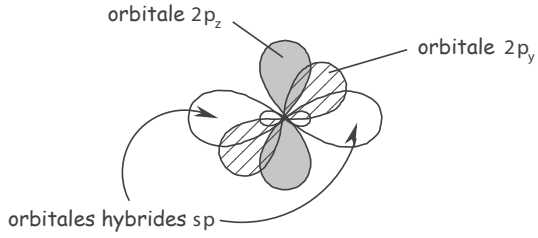


Un recouvrement axial est toujours plus intense, **plus important,** qu'un recouvrement *latéral* (donc il conduit à une liaison plus solide) ce qui doit se traduire en terme énergétique. C'est ce qui est effectivement constaté expérimentalement lors des mesures des énergies moyennes d'une liaison simple σ_{C-C} qui est de – 347 kJ mol^{-1} alors que celle d'une liaison π est de – 268 kJ mol^{-1}.

REMARQUE : ceci permet d'expliquer logiquement tout un pan de la chimie des alcènes, pour lesquels on observe des réactions d'**addition** dans lesquelles il y a rupture de la liaison π (la + fragile) tout en conservant la liaison σ_{C-C} la plus solide (cf. Chapitre **4** § **1** et **2**).

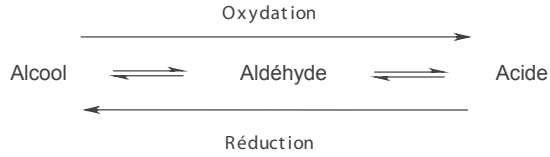
7-3. Hybridation *sp* du carbone

Un 3ème type d'hybridation du carbone permet de rendre compte de la géométrie linéaire des systèmes dits de type **acétylénique** –C≡C– qui possèdent une triple liaison carbone-carbone. Dans ce cas, seules une orbitale *s* et une orbitale *p* subissent le traitement de l'hybridation pour former 2 nouvelles orbitales *sp* hybrides, de forme et d'énergie identiques et dirigées suivant le même axe. Les orbitales $2p_y$ et $2p_z$ ne sont pas affectées par ce traitement et restent « pures ». Comme le montre le § **7.1** du Chapitre **4**, la triple liaison est constituée d'une liaison σ et de deux liaisons π.



Les orbitales d'un atome de carbone hybridé sp

La séquence ci-dessous est l'une des plus courantes :



Exercices

2-1

En utilisant le **tableau des électronégativités** des éléments de la classification périodique *placé en début d'ouvrage*, indiquer à l'aide de charges partielles δ + et δ – la polarisation des liaisons correspondant aux atomes représentés **en gras** dans les différentes molécules ci-dessous :

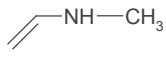
Cl-CH_3 ; **Li-C**H_2CH_3 ; **F-C**H_2CH_3 ; H_2**N-C**H_2CH_3 ; **H-N**H-Et

HO-**C**H_2CH_3 ; **H-O**-CH_2CH_3 ; CH_3-**C**(=**O**)-CH_2CH_3 ; **C**H_2(**H**)-C(=O)-CH_2CH_3

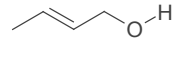
2-2

Dans la liste des 9 composés ci-dessous, indiquer quelles sont les molécules qui présentent un **système** ou une structure **conjugué(e)** qui peut conduire à une délocalisation d'électrons par **mésomérie**.

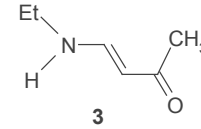
Lorsque c'est le cas, on écrira la forme de résonance (ou forme mésomère) dans laquelle la délocalisation est **maximum.**



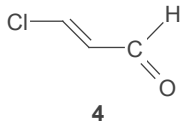
1



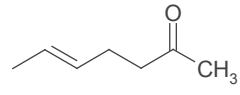
2



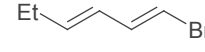
3



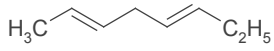
4



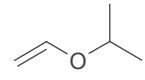
5



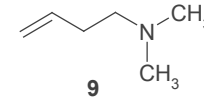
6



7



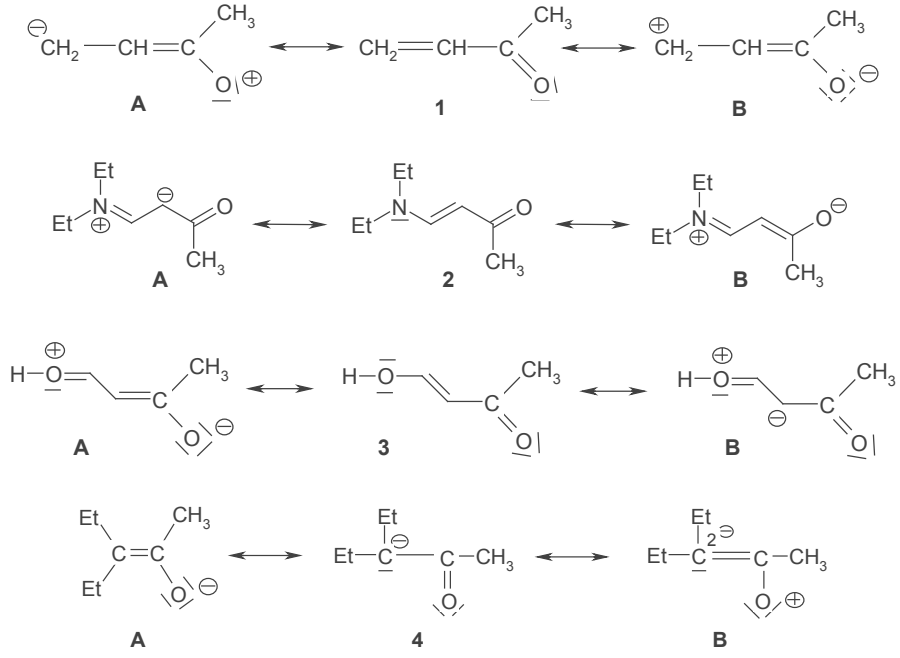
8



9

2-3

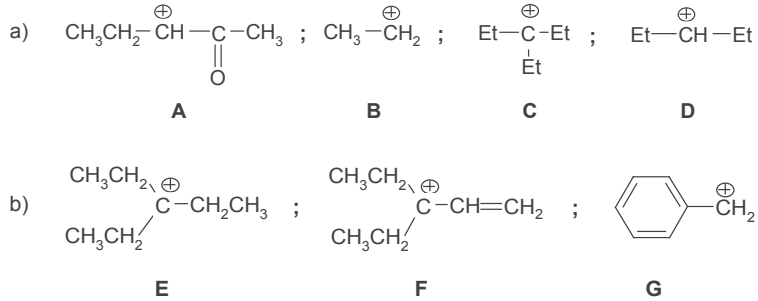
Pour les 4 molécules **1** à **4** ci-dessous, deux formes mésomères notées **A** et **B** ont été représentées successivement.



Dans chaque cas, indiquer par sa lettre **A** ou **B**, la forme mésomère **la plus représentative** de la molécule réelle, c'est-à-dire celle dont le **poids** est **le plus important** dans la description de cette molécule.

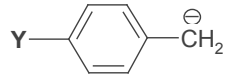
2-4

Classer, pour chacune des 2 séries ci-dessous, prises séparément, les carbocations représentés par ordre de **stabilité croissante**.

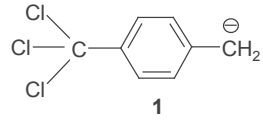


2-5

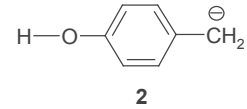
On considère les 4 carbanions de type benzylique (–C_6H_5-CH_2) **1** à **4** ci-dessous, dans lesquels le groupement en position *para* **Y** est de nature différente :



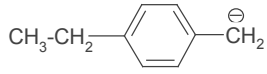
Préciser la nature de l'effet électronique du groupement **Y** (on notera **I** pour « inductif », **M** pour « mésomère », + pour « donneur » et – pour « attracteur ».



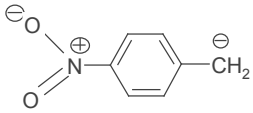
1



2



4

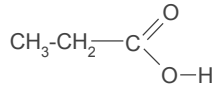


3

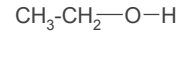
En déduire un classement de leur **stabilité** par ordre **décroissant**.

2-6

On considère les 3 couples de composés représentés ci-dessous. Pour chacun d'eux, préciser lequel des 2 composés est le moins **acide** pour les couples **A** et **B** et **C** et **D** et le moins basique pour le couple **E** et **F.**

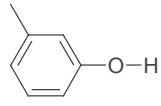


A *acide propanoïque*

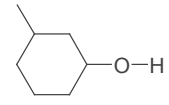


B *éthanol*

C

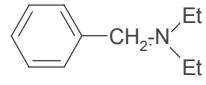


3-méthylphénol

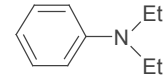


D *3-méthylcyclohexanol*

E



N,N-diéthylbenzylamine

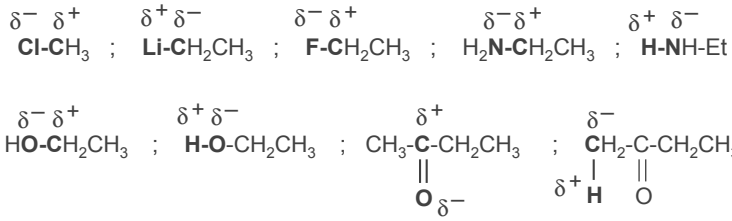


F *N,N-diéthylaniline*

Solution des exercices

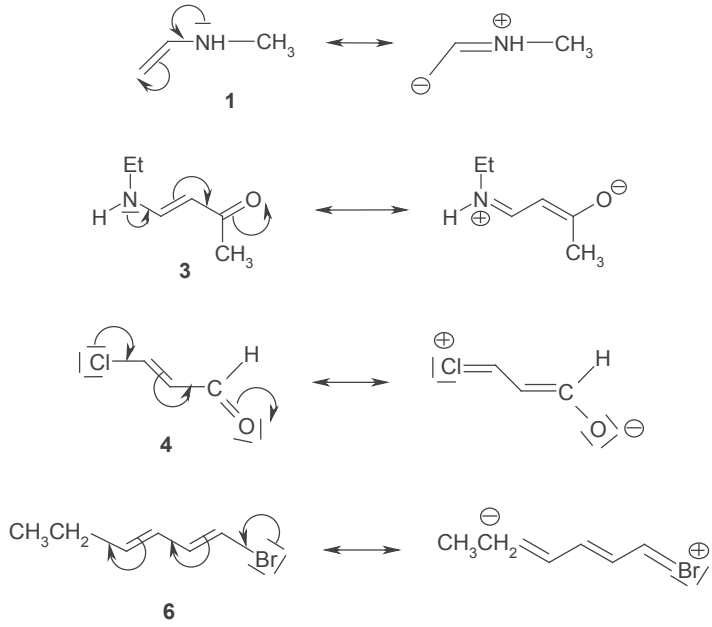
Solution 2-1

Plus l'atome est électronégatif *(voir tableau en début d'ouvrage)* plus il a tendance à **attirer** les électrons. Dans la liaison covalente polarisée, une charge δ^- correspondant à un excès d'électrons sera attribuée à l'atome de plus forte électronégativité et une charge partielle δ^+, lié à un déficit électronique, à l'atome le **moins électronégatif** des deux.



Solution 2-2

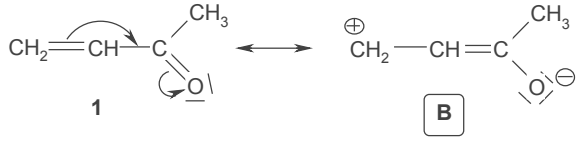
Les molécules **1**, **3**, **4**, **6** et **8** présentent un **système conjugué** et peuvent conduire, par délocalisation soit d'un doublet non liant soit d'une double liaison, à un phénomène de **mésomérie**. La forme mésomère ou forme de résonance dont la délocalisation est ***maximum*** est écrite à droite pour chacun des 5 composés.



8

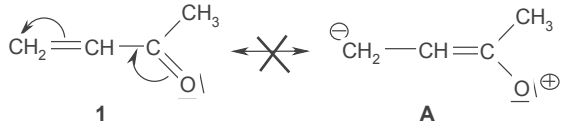
Solution 2-3

► Pour **1** la forme la plus contributive est **B**, la délocalisation ne pouvant se faire qu'en direction de l'atome le plus électronégatif : l'oxygène :



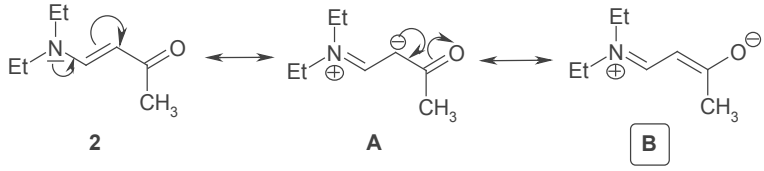
1 B

l'inverse étant quasiment exclu :



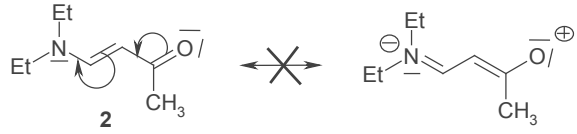
1 A

► Pour **2** la forme la plus contributive est **B**, car un oxygène chargé négativement est plus plausible qu'un $\mathbf{C^o}$:



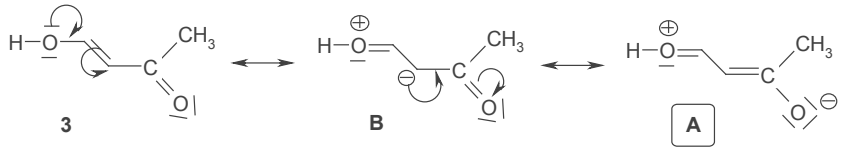
2 A B

De même, toute délocalisation qui aboutirait à enlever des électrons à l'oxygène, atome le plus électronégatif, est à exclure :



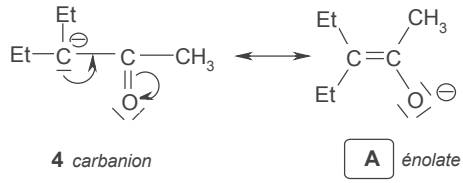
2

► Pour **3** la forme la plus contributive est **A**, toujours en vertu du fait qu'un oxygène chargé négativement est plus plausible qu'un $\mathbf{C^o}$:



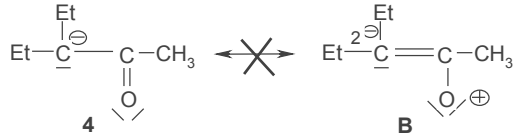
3 B A

► Pour **4**, l'énolate **A** est **plus contributif** que le carbanion, car l'oxygène étant plus



électronégatif qu'un carbone, un $\mathbf{O^{\Theta}}$ est plus « naturel », plus plausible qu'un $\mathbf{C^{\Theta}}$.

Une délocalisation de la double liaison vers le carbone, comme dans **B**, est totalement exclue :

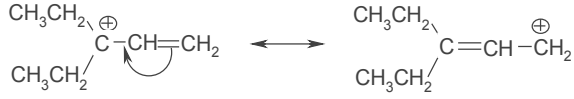


car ce dernier se trouverait entouré de 10 électrons (5 doublets) et porteur d'une charge multiple !

Solution 2-4

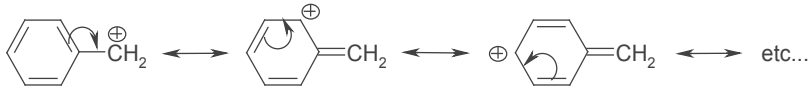
A < B < D < C : effet additif des groupes alkyle, inductifs donneurs. Un carbocation tertiaire est plus stable (hors mésomérie) qu'un secondaire et qu'un primaire.

E < F < G : aucune délocalisation possible dans **E**. Par contre dans **F**, la lacune sur le carbone



est conjuguée avec la double liaison (système $\pi - \sigma$ – lacune).

La délocalisation est plus importante, elle se fait sur un plus grand nombre d'atomes, dans le carbocation benzylique **G**, ce qui accroit considérablement sa stabilité.



Christian Bellec

Chimie organique

Rédigé à l'attention des étudiants en deuxième et troisième années de Licence de Chimie et de Sciences du vivant, cet ouvrage couvre l'ensemble du programme de chimie organique.
Constitué d'un cours complet et d'exercices intégralement corrigés, chaque chapitre aborde une fonction chimique particulière, formant un corpus indispensable à l'étudiant pour réussir son année.

Sommaire

1. Généralités
2. Effets électroniques
3. Stéréochimie
4. Alcènes et époxydes – Alcynes
5. Benzène et composés aromatiques – Arènes
6. Diènes conjugués
7. Dérivés halogénés : R-X
8. Alcools : R-O-H
9. Amines
10. Aldéhydes – Cétones et dérivés
11. Acides carboxyliques et dérivés

À la fin de chaque chapitre, on trouvera des exercices suivis de leurs corrigés.

Christian Bellec est docteur es sciences. Universitaire, enseignant-chercheur spécialiste en chimie, ses recherches se sont partagées entre le domaine de la synthèse organique et celui de l'électrochimie.

ISBN 978-2-311-01240-8

www.VUIBERT.FR