



Lundi 16 Septembre 2019

Séance Tutorat Chimie

I. Les effets électroniques

1. Electronégativité

Liaison polarisée/non polarisée :

Une liaison entre 2 atomes identiques (ex : C-C) est une liaison non polarisée, les 2 électrons qui participent à la liaison sont répartis équitablement entre les 2 atomes.

En revanche une liaison entre 2 atomes différents (ex : C-H) est une liaison polarisée puisque les 2 électrons ne sont pas répartis équitablement entre les 2 atomes. L'atome le + électronégatif va attirer les électrons de la liaison vers lui.

L'échelle de Pauling :

Cette échelle permet de déterminer l'électronégativité des éléments du tableau périodique.

Dans une **ligne** l'électronégativité augmente de la gauche vers la droite.

Dans une **colonne** l'électronégativité augmente du bas vers le haut.

Element le + électronégatif : **Fluor**

Element le + électropositif : **Césium**



2. Effet inductif

Propriétés :

- L'effet inductif s'exerce à **courte distance** (3 à 4 liaisons max)
- L'effet inductif est **additif**
- Quand compétition entre effet inductif et effet mésomère, l'effet mésomère l'emporte sauf pour les atomes d'halogène.

Effet inductif électroattracteur (-I)	Effet inductif électrodonneur (+I)
Atomes d'halogène : F, Cl, Br, I -SH -OH (-COOH en fait parti par conséquent)	-CR3 -CHR2 -CH2R -CH3 R = radical alkyl

Les groupements électroattracteurs (-I) vont « attirer » vers eux le proton que l'acide doit libérer (par le mécanisme des liaisons). Plus un acide sera fort (=mettra du temps à céder son proton) plus le pKa sera faible.



QCM 1 : On classe les 4 acides suivants selon leur acidité croissante, parmi les classements suivants, lequel est exacte ?

- A. $\text{CH}_3\text{-ClCH-COOH} < \text{CH}_3\text{-FCH-COOH} < \text{ClCH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH} < \text{CH}_3\text{-F}_2\text{C-COOH}$
- B. $\text{ClCH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH} < \text{CH}_3\text{-ClCH-COOH} < \text{CH}_3\text{-FCH-COOH} < \text{CH}_3\text{-F}_2\text{C-COOH}$
- C. $\text{ClCH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH} < \text{CH}_3\text{-FCH-COOH} < \text{CH}_3\text{-ClCH-COOH} < \text{CH}_3\text{-F}_2\text{C-COOH}$
- D. $\text{CH}_3\text{-F}_2\text{C-COOH} < \text{CH}_3\text{-FCH-COOH} < \text{CH}_3\text{-ClCH-COOH} < \text{ClCH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$
- E. $\text{CH}_3\text{-ClCH-COOH} < \text{ClCH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH} < \text{CH}_3\text{-FCH-COOH} < \text{CH}_3\text{-F}_2\text{C-COOH}$



Correction QCM 1 : B

- A. $\text{CH}_3\text{-ClCH-COOH} < \text{CH}_3\text{-FCH-COOH} < \text{ClCH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH} < \text{CH}_3\text{-F}_2\text{C-COOH}$
B. $\text{ClCH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH} < \text{CH}_3\text{-ClCH-COOH} < \text{CH}_3\text{-FCH-COOH} < \text{CH}_3\text{-F}_2\text{C-COOH}$
C. $\text{ClCH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH} < \text{CH}_3\text{-FCH-COOH} < \text{CH}_3\text{-ClCH-COOH} < \text{CH}_3\text{-F}_2\text{C-COOH}$
D. $\text{CH}_3\text{-F}_2\text{C-COOH} < \text{CH}_3\text{-FCH-COOH} < \text{CH}_3\text{-ClCH-COOH} < \text{ClCH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$
E. $\text{CH}_3\text{-ClCH-COOH} < \text{ClCH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH} < \text{CH}_3\text{-FCH-COOH} < \text{CH}_3\text{-F}_2\text{C-COOH}$

Il faut regarder à quelle distance sont placés les groupements électroattracteurs de l'acide -COOH, le nombre de groupement, et leur électronégativité.

Ici le Fluor est plus électronégatif que le Chlore donc ce sera la molécule avec le Fluor qui sera + acide.



3. Effet mésomère

Propriétés :

-La mésomérie permet de décrire la **délocalisation des électrons π** . (électrons de double ou triple liaisons)

-Plus une molécule a de formules limites de résonance plus elle est **stable**.

-L'effet mésomère se transmet que le long d'une chaîne carbonée **conjuguée**.

π - σ - π = double liaison – liaison simple – double liaison

π - σ -n = double liaison – liaison simple – doublet non liant

π - σ -v = double liaison – liaison simple – case orbitalaire

Effet mésomère électroattracteur (-M)			Effet mésomère électrodonneur (+M)		
-NO ₂	-COR	-CONH ₂	-NR ₂	-NHR	-NH ₂
-CHO	-SOOR	-CONHR	-OR	-OH	-OCOR
-CN	-COOR	-CONR ₂	-Atomes d'halogène (effet faible)		
-COOH					

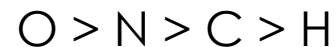
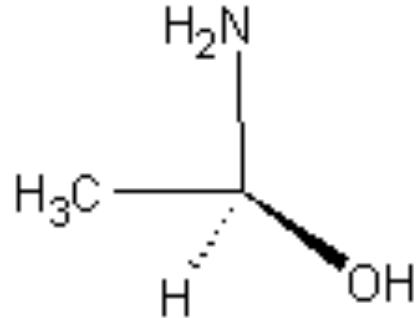
II. Cahn-Ingold-Prelog



Cette règle permet de classer les substituants lors d'un carbone asymétrique, d'une isomérisie Z/E, d'un composé érythro/thréo, ...

Règle 1 : Le substituant prioritaire est celui qui possède **le plus grand numéro atomique Z**.
(Si ce sont des isotopes alors celui qui est prioritaire est celui avec le plus grand nombre de masse A.)

Ex :





Règle 2 : Quand 2 substituants commencent par le même atome, on **compare les atomes reliés directement à cet atome commun**. Puis on applique la règle numéro 1.

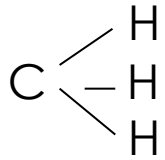
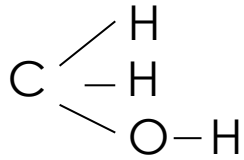
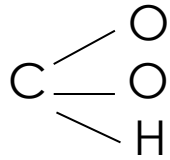
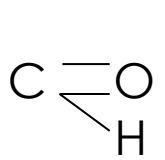
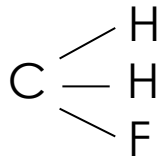
Règle 3 : Les liaisons multiples sont comptées comme **autant de liaisons simples**.

Ex : classer les 4 substituants ci-dessous

- CH₂F
- CH₂OH
- CH₃
- CHO



$\text{CH}_2\text{F} > \text{CHO} > \text{CH}_2\text{OH} > \text{CH}_3$



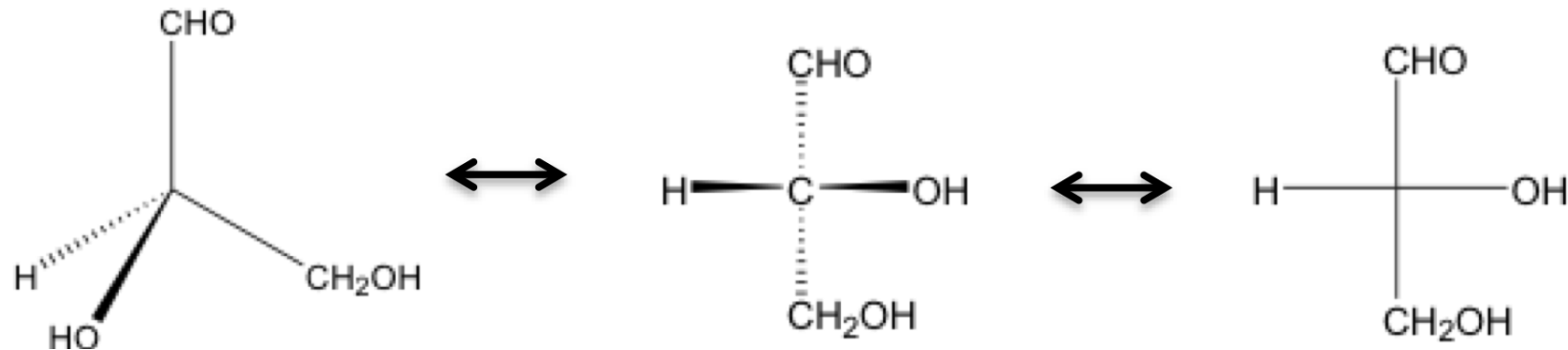
III. Fischer

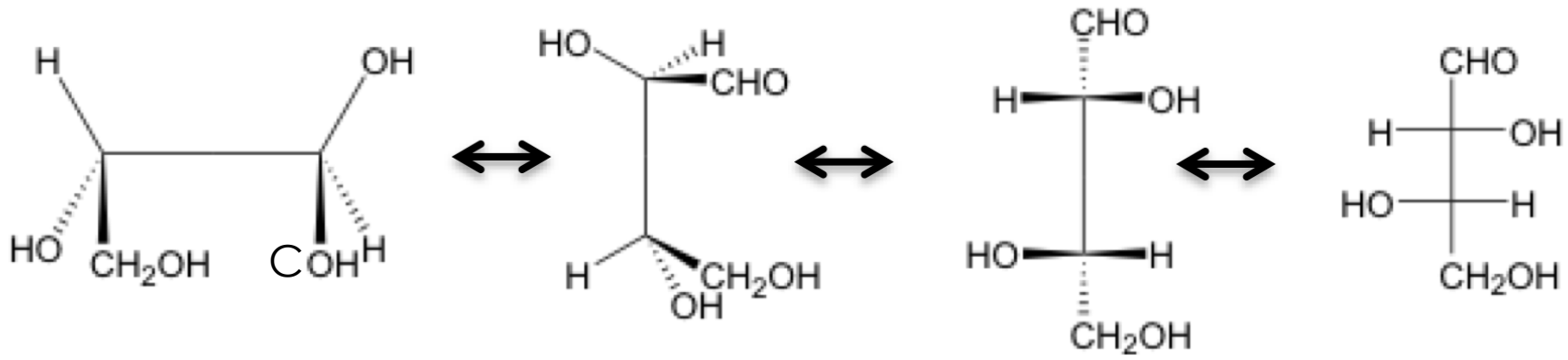
1. Passer d'une notation de Cram en représentation de Fischer.

- Représentation de Fischer

La représentation de Fischer est utilisée pour établir une représentation plane des molécules (passage d'une représentation spatiale à une représentation plane).

Les quatre liaisons formées par le carbone sont représentées par des traits pleins : les lignes horizontales représentent des liaisons dirigées vers l'avant et les lignes verticales représentent les liaisons dirigées vers l'arrière.





On place la fonction la plus oxydée en haut (-CHO ou -COOH)

2. Configuration absolue (*Rectus* ou *Sinister*) d'un carbone asymétrique en représentation de Fischer

Méthode :

1. Déterminer quels sont les quatre substituants reliés au carbone dont on cherche la configuration R/S.
2. Classifier les quatre substituants selon les règles de Cahn-Ingold-Prelog : on attribue à chaque substituant porté par le carbone asymétrique le rang (1), (2), (3) ou (4) :

- Le substituant prioritaire est celui qui possède le numéro atomique Z le plus élevé.
- Quand deux substituants commencent par des atomes identiques, on compare les atomes situés juste après et on applique la première règle.
- Les liaisons multiples sont comptées comme autant de liaisons simples, et chaque atome engagé est compté autant de fois qu'il est lié dans cette liaison.

3. Regarder où se trouve le substituant (4) :

A la Verticale : Fischer dit Vrai.

A l'horizontale : Fischer ment.

4. Regarder l'ordre de passage du (1) vers le (2) vers le (3).
5. Inverser la configuration si le substituant (4) est à l'horizontale.

IV. Diastéréoisomères

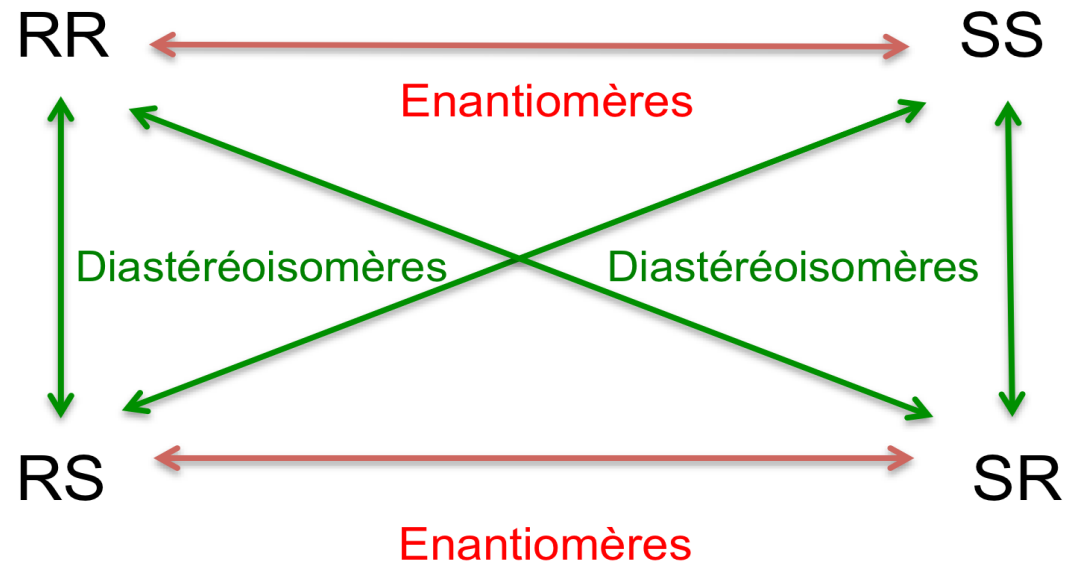


Propriétés :

Quand une molécule présente 2 atomes de carbone asymétrique, elle existe sous la forme de 4 stéréoisomères.

2 couples d'énantiomères ou 4 couples de diastéréoisomères.

Si une molécule a plus de 2 atomes de carbone asymétrique on peut trouver son nombre de stéréoisomères grâce à la formule suivante : 2^n avec n le nombre de carbones asymétriques.



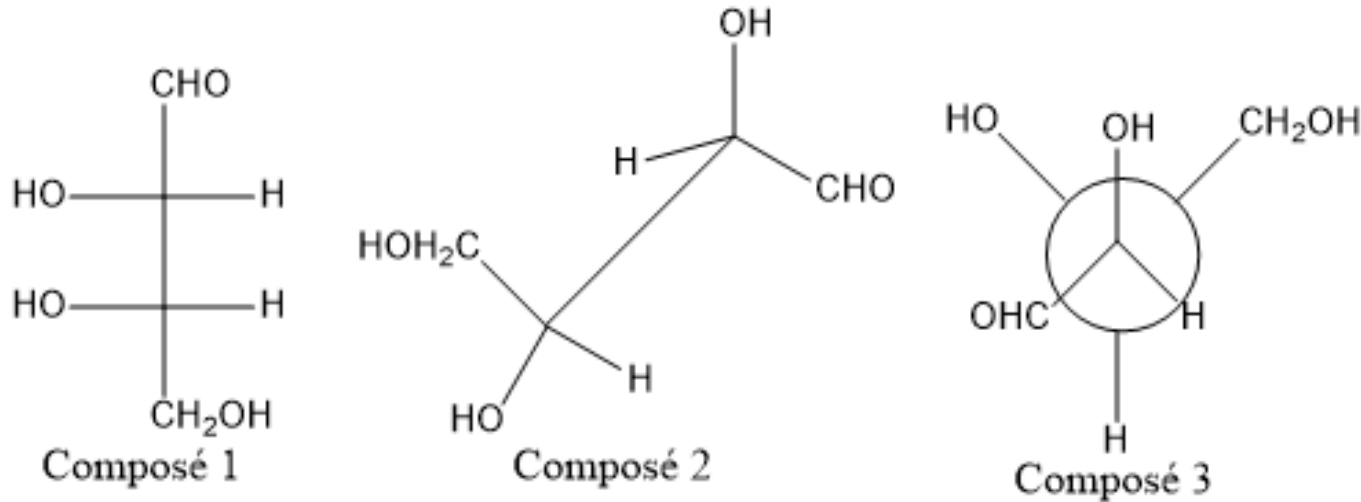


Cette règle est prise en défaut si les carbones asymétriques portent des substituants identiques deux à deux. Il n'existe alors plus que 3 stéréoisomères : un couple d'énantiomères ((RR) et (SS)) + **une forme méso (RS ou SR)**

Composé MESO :

- Possède un plan de symétrie entre les deux carbones
- Est achiral
- Ne possède pas d'activité optique

QCM 2 : Concernant les 3 molécules suivantes, cochez la ou les réponse(s) exacte(s):



- A. Les composés 1 et 2 sont diastéréoisomères.
- B. Les composés 2 et 3 sont énantiomères.
- C. Les composés 1 et 3 sont diastéréoisomères.
- D. Le composé 1 est sous forme L.
- E. Le composé 1 est de configuration absolue (S,S).
- F. Le composé 3 est Erythro.



Correction QCM 2 : CDE

Le composé 1 est (2S, 3S)

Le composé 2 est (2R, 3R)

Le composé 3 est (2R, 3S)

Le composé est sous la forme L car le groupement alcool $-OH$ le plus bas est à gauche (marche aussi pour le groupement amine $-NH_2$)

Le composé 3 est Thréo car on ne peut pas mettre les substituants de même priorité les uns à côté des autres