



HAL
open science

Petit guide de chimie pour l'écologie chimique

Nicolas Barthes, Olivier P Thomas

► **To cite this version:**

Nicolas Barthes, Olivier P Thomas. Petit guide de chimie pour l'écologie chimique. 2020. hal-04485014

HAL Id: hal-04485014

<https://hal.science/hal-04485014v1>

Submitted on 1 Mar 2024

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial - ShareAlike 4.0 International License

PETIT GUIDE DE CHIMIE POUR L'ÉCOLOGIE CHIMIQUE

I - Les bases de chimie pour appréhender
nomenclature et stéréochimie

Olivier Thomas, Nicolas BARTHES

2020

Dans le cadre du GDR MediatEC du CNRS et pour faire suite au document « Les analyses multivariées en écologie chimique », il nous a paru utile de rédiger, sur le même principe, quelques bases de chimie pour mieux appréhender les grandes voies du métabolisme spécialisé des molécules impliquées dans la communication chimique.

En effet, les méthodes d'analyses chromatographiques sont maintenant couramment utilisées dans notre discipline et, bien que le travail d'échantillonnage et d'analyse d'échantillon soit primordial dans l'étude des phénomènes biologiques observés, la phase d'interprétation des données analytiques reste souvent la plus difficile à mettre en œuvre. « Les analyses multivariées en écologie chimique » nous a donné un guide afin de choisir et comprendre les traitements statistiques disponibles pour exploiter les quantités importantes de données issues de nos expériences. Toutefois, un résultat statistiquement significatif peut n'avoir aucune signification biologique : nous voulons, dans ces documents, apporter quelques pistes afin de rester vigilants au moment de la construction du jeu de données ou de l'interprétation des résultats statistiques faisant suite à des analyses chimiques.

Vous trouverez donc dans ce premier document (i) les bases de nomenclature en chimie organique et (ii) quelques notions de stéréochimie qui vous

permettront de comprendre le second document qui présentera un aperçu des grandes voies métaboliques conduisant aux métabolites spécialisés.

Ce document n'a absolument pas l'ambition d'être complet mais il devrait néanmoins vous donner les bases pour aller plus loin si vous en avez besoin et si vous le souhaitez bien sûr.

Remarque : les termes anglais sont indiqués en couleur.



Cette oeuvre, création, site ou texte est sous licence Creative Commons Attribution - Pas d'Utilisation Commerciale - Partage dans les Mêmes Conditions 4.0 International. Pour accéder à une copie de cette licence, merci de vous rendre à l'adresse suivante <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/> ou envoyez un courrier à Creative Commons, 444 Castro Street, Suite 900, Mountain View, California, 94041, USA.

Sommaire

La nomenclature en chimie organique	1
Les Alcanes (alkanes).....	3
Les Alcènes (alkenes).....	8
Les Alcynes (alkynes).....	9
Les Hydrocarbures aromatiques.....	10
Hétérocycles	13
Les Acides carboxyliques (Carboxylic acids)	19
Les Esters (esters).....	21
Les Amides (amides).....	22
Les Aldéhydes (aldehydes)	23
Les Cétones (ketones).....	24
Les Alcools (alcohols)	25
Les Amines (amines).....	26
Les Ethers (ethers)	27
Les Halogènes (Halogens).....	28
Quelques notions de stéréo-isomérie	31
Énantiomérie.....	32
Diastéréoisomérie	37
Table des illustrations	42

LA NOMENCLATURE EN CHIMIE ORGANIQUE

La nomenclature en chimie a évolué au cours du temps et on retrouve des traces des différentes périodes dans les noms communs utilisés pour certains composés. En effet, aux débuts de la chimie organique, les composés étaient nommés en fonction de l'élément dont ils étaient extraits et cela constitue toujours une **nomenclature triviale** pour de nombreuses molécules (par ex. menthol extrait de l'essence de menthe, acide formique extrait de glandes de fourmis, etc.). Avec la découverte de nouvelles molécules est apparue rapidement la nécessité d'une nomenclature plus codifiée permettant d'associer de façon univoque un nom à n'importe quelle structure chimique. C'est l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry - <https://iupac.org/what-we-do/nomenclature/>) qui assure la gestion de ces règles de nomenclature.

Généralement, la **nomenclature IUPAC** nécessite dans un premier temps d'identifier la fonction

chimique principale qui définira le suffixe du nom, ainsi que l' « hydrure parent » qui la porte et qui constitue le cœur du nom. On ajoute ensuite en préfixe l'ensemble des groupements fonctionnels secondaires et substituants selon des règles d'écritures bien déterminées.

LES ALCANES (ALKANES)

Il s'agit d'hydrocarbures saturés (sans liaison multiple) dont la composition répond à la formule brute suivante : C_nH_{2n+2} . Ils se répartissent en deux groupes : les alcanes linéaires et les alcanes ramifiés.

Le nom des alcanes linéaires les plus courants est donné dans le Tableau 1.

Remarque : par soucis de lisibilité, les hydrogènes liés à des carbones ne sont généralement pas dessinés. Les carbones sont représentés par des jonctions ou angles de liaisons.

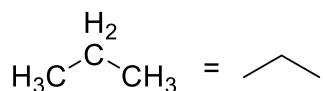


Figure 1

Tableau 1: Nom des principaux alcanes à chaîne linéaire C_nH_{2n+2}

n	Nom	Formule
1	Méthane	CH_4
2	Ethane	C_2H_6
3	Propane	C_3H_8
4	Butane	C_4H_{10}

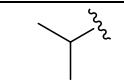
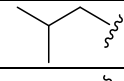
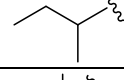
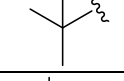
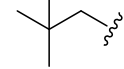
5	Pentane	C ₅ H ₁₂
6	Hexane	C ₆ H ₁₄
7	Heptane	C ₇ H ₁₆
8	Octane	C ₈ H ₁₈
9	Nonane	C ₉ H ₂₀
10	Décane	C ₁₀ H ₂₂
11	Undécane	C ₁₁ H ₂₄
12	Dodécane	C ₁₂ H ₂₆
13	Tridécane	C ₁₃ H ₂₈
14	Tétradécane	C ₁₄ H ₃₀
15	Pentadécane	C ₁₅ H ₃₂
16	Hexadécane	C ₁₆ H ₃₄
17	Heptadécane	C ₁₇ H ₃₆
18	Octadécane	C ₁₈ H ₃₈
19	Nonadécane	C ₁₉ H ₄₀
20	Eicosane	C ₂₀ H ₄₂
30	Triacotane	C ₃₀ H ₆₂
40	Tétracontane	C ₄₀ H ₈₂

Cette nomenclature permet également de nommer les groupes alkyles substituant la chaîne carbonée principale et placés en préfixe. Il suffit alors de remplacer le suffixe « -ane » par « -yle » : méthyle, butyle, décyle, *etc.*

Pour les alcanes ramifiés les plus courts, les noms communs couramment utilisés sont présentés dans le Tableau 2, en gardant en tête que l'IUPAC ne reconnaît que le nom systématique.

Afin de préciser la position du substituant alkyle, le numéro du carbone (indice de position) portant le groupement substituant est indiqué juste avant celui-ci : 1-méthyl, 2,2-diméthyl, 1-méthyl-3-propyl, *etc.*

Tableau 2 : Groupes alkyles ramifiés

Structure	Nom trivial	Nom IUPAC
	Isopropyle	1-méthyléthyle
	Isobutyle	2-méthylpropyle
	Sec-butyle	1-méthylpropyle
	Tert-butyle	1,1-diméthyléthyle
	Néopentyle	2,2-diméthylpropyle

L'IUPAC spécifie que les substituants sont classés par ordre alphabétique. On écrira donc par exemple 3-éthyl-2-méthyle et non 2-méthyl-3-éthyle. Si la molécule comporte plusieurs fois le même substituant, on utilise alors les préfixes di, tri, tetra, penta, *etc.* La molécule 3 (Figure 2) s'écrira donc 5-éthyl-2,2-diméthylheptane mais cet ajout ne modifie pas les règles de priorité alphabétique (le substituant éthyle reste devant le méthyle).

Les règles IUPAC précisent également que si plusieurs solutions sont envisageables, il convient de retenir le nom pour lequel l'ensemble des indices, comparés terme à terme et classés par ordre croissant, présente l'indice le plus bas à la première différence : $2,3,6,8 < 2,4,5,7 < 3,4,6,8$. On utilise donc (Figure 2) 3-méthylhexane au lieu de 4-méthylhexane pour la molécule 1 ou 2,4-diméthylhexane plutôt que 3,5-diméthylhexane pour la molécule 2 et 5-éthyl-2,2-diméthylheptane plutôt que 3-éthyl-6,6-diméthylheptane pour la molécule 3.

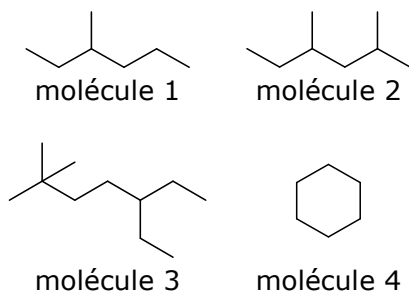


Figure 2

Enfin, si l'alcane est cyclique, on ajoute simplement le préfixe « cyclo » devant le nom de l'alcane linéaire correspondant : cyclohexane (molécule 4 – Figure 2).

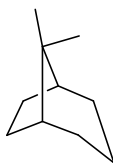
Les hydrocarbures cycliques seront prioritaires devant les linéaires.

Composés polycycliques :

Il est possible de rencontrer des **systèmes polycycliques « pontés »**, c'est-à-dire que 2 atomes d'un cycle sont reliés entre eux par une ou plusieurs liaisons. Ces deux atomes sont alors dits « atomes pontants » et la position est dite « tête de pont ».

Pour déterminer leur nom, on compte le nombre d'atomes total du squelette, et on prend le nom de l'hydrocarbure correspondant, précédé du terme **bicyclo**. On fait également figurer entre crochets et séparés par des points le nombre d'atomes séparant les têtes de ponts, par ordre décroissant.

La numérotation commence sur une tête de pont et continue le long du cycle le plus long jusqu'à la seconde tête de pont, avant de poursuivre sur la chaîne suivante depuis ce point. Les substituants et indices doivent avoir le numéro le plus petit possible (Figure 3).



8,8-dimethylbicyclo[3.2.1]octane

Figure 3. Exemple de bicyclo ponté

Dans certains cas les liaisons C-C sont multiples (double ou triple), on parle alors d'insaturations et les carbones seront qualifiés d'insaturés.

Attention : il ne s'agit pas de fonctions chimiques mais juste d'insaturations qu'il faudra mentionner en substituant la terminaison -ane des alcanes par -ène (double liaison) ou -yne (triple liaison).

LES ALCENES (ALKENES)

Un alcane portant une double liaison carbone-carbone est appelé alcène. Le suffixe « ane » est remplacé par « ène ». Leur formule brute répond à la formule générale C_nH_{2n} .

Comme pour une substitution, la position du premier carbone portant la double liaison est renseignée devant le suffixe : pent-2-ène, tridec-3,9-diène. Ici également, le numéro doit être le plus petit possible si plusieurs cas sont envisageables (Figure 4).

Si la molécule comporte plusieurs doubles liaisons, on indique la position de chacune puis on utilise les termes di, tri, tétra, etc. devant le suffixe « ène » : tridec-3,9-diène.

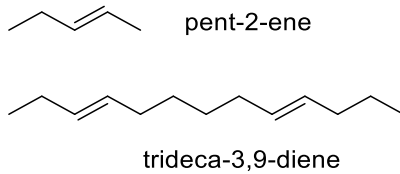


Figure 4. Exemples d'alcènes

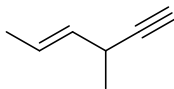
Certains noms triviaux sont acceptés : éthylène pour éthène ou propylène pour propène.

Les alcènes donnent lieu à l'isomérisation *Z/E* anciennement appelée *cis/trans* (cf. chapitre stéréochimie p.31).

LES ALCYNES (ALKYNES)

Un alcane portant une triple liaison carbone-carbone est appelé alcyne. Le suffixe « -ane » est remplacé par « -yne ». Leur formule brute répond à la formule générale C_nH_{2n-2} .

On peut bien sûr avoir des combinaisons de doubles et triples liaisons. La numérotation privilégiera les alcynes tel que sur la Figure 5 ci-dessous :



(E)-3-methylhex-4-en-1-yne

Figure 5. exemple de composé insaturé


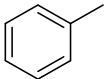
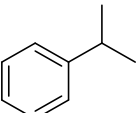
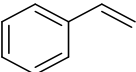
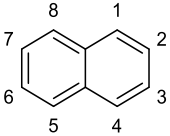
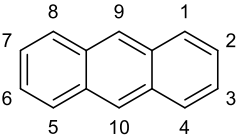
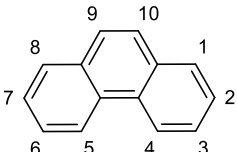
L'hydrure parent, s'il est acyclique et non fonctionnalisé, sera celui qui possède :

1. Un maximum de doubles liaisons
2. Un maximum de liaisons multiples
3. La chaîne la plus longue.

LES HYDROCARBURES AROMATIQUES

Il en existe de structures très variées. Les plus courants (Tableau 3) en chromatographie en phase gazeuse comportent un/des noyaux benzéniques cycliques en C₆. En nomenclature s'il n'a pas de fonctions chimiques ils seront placés en priorité devant les hydrocarbures non aromatiques (cycliques puis linéaires).

Tableau 3 : Les aromatiques

Molécule	Nom trivial	Substituant
	Benzène	Phényle
	Toluène	Benzyle (sur CH ₃) Toluyyl (sur cycle)
	Cumène	Cumyl
	Styrène	Styryl
	Naphtalène	Naphtyl
	Anthracène	
	Phénanthrène	

La numérotation des carbones des dérivés du benzène suit les mêmes règles que pour les alcanes

ou alcènes et permet de nommer des cycles aromatiques substitués : 1-éthyl-3-pentyl-2-propylbenzène (

Figure 6).

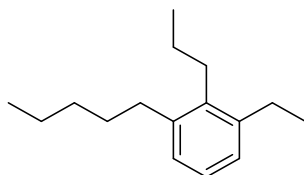


Figure 6. Exemple de composé aromatique

Les positions d'un benzène substitué peuvent aussi être définies par les termes « *ortho* », « *méta* » et « *para* » par rapport à une position de référence (Figure 7).

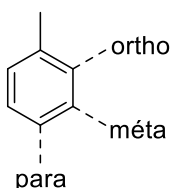


Figure 7. Substitutions sur aromatique

Pour les polyaromatiques condensés (Naphtalène, Anthracène, Phénanthrène), la numérotation est particulière et précisée dans le Tableau 3.

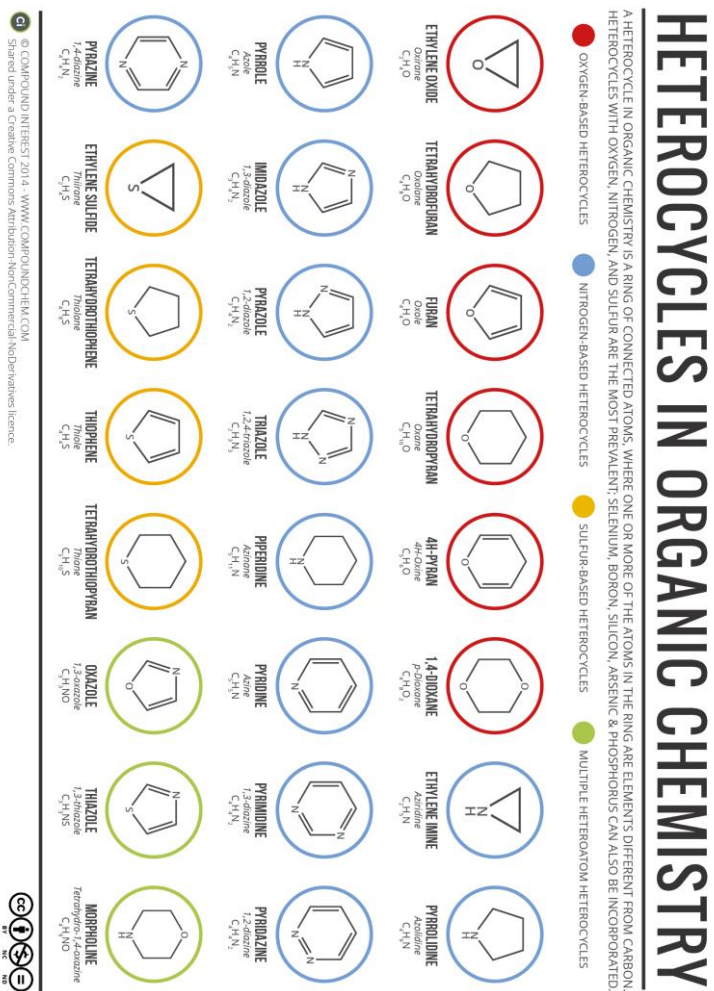
HETEROCYCLES

En termes de priorités pour les hydrures parents on aura :

1. Hétérocycles 2. Aromatiques 3. Cycles non aromatiques 4. Acycliques

Les hétérocycles peuvent être aromatiques ou non ils seront prioritaires pour l'hydrure parent. Un grand nombre d'entre eux ont des noms triviaux sinon ils suivront une nomenclature systématique que nous ne détaillerons pas ici (Figure 8). Pour la numérotation du cycle on commencera toujours par les hétéroatomes et s'il n'en a qu'un le sens de rotation dépendra des substituants de façon à avoir un numéro le plus faible pour le premier substituant.

Figure 8 : hétérocycles courants



Nous allons maintenant passer en revue les **fonctions chimiques** qui correspondent à un carbone qui porte un ou plusieurs hétéroatome O, N ou S. Parmi ces fonctions nous expliquerons la façon d'identifier LA fonction principale. **L'hydrure parent sera ainsi défini comme le cycle, ou encore la chaîne linéaire carbonée qui porte une ou plusieurs fonctions principales.** S'il y a plusieurs chaînes carbonées linéaires possibles l'hydrure parent sera celle qui possède un maximum de doubles liaisons, triples liaisons et enfin la chaîne la plus longue par ordre de priorité décroissante. Il prendra le nom du cycle, hétérocycle ou hydrocarbure linéaire prioritaire en incluant la ou les insaturations juste avant le suffixe correspondant à la fonction principale.

Ainsi le nom en IUPAC se construit ainsi :

1. **Fonctions.** Identifier toutes les fonctions chimiques de la molécule.
2. **Hiérarchisation.** Identifier **la** fonction principale en comparant les ordres de priorité, les autres devenant des fonctions secondaires.
3. **Suffixes/préfixes.** Utiliser le suffixe correspondant à la fonction principale, et le ou les préfixe(s) correspondant(s) à la ou aux fonction(s) secondaire(s).

4. **Chaîne principale.** Identifier la chaîne carbonée la plus insaturée puis la plus longue qui porte la fonction principale (hydrure fondamental parent) et la numéroter de façon à ce que la fonction principale ait le numéro le plus petit, numéro qui sera placé devant le suffixe entre 2 tirets. On se basera sur le nom de l'alcane correspondant pour déterminer le nom de l'hydrure fondamental parent.

5. **Insaturations.** Indiquer les insaturations en modifiant la terminaison de l'hydrure fondamental parent par -ène ou -yne et leurs positions entre des tirets.

6. **Substituants.** Placer les substituants en préfixes par ordre alphabétique, précédé de leur numéro et d'un tiret.

En résumé, la schématisation suivante s'applique :



Les grandes fonctions chimiques sont présentées par ordre de priorité : pour nommer un composé, il faut repérer le groupement fonctionnel (la fonction chimique) prioritaire (*cad* le plus à gauche et le plus haut) dans le Tableau 4. C'est lui qui définira le suffixe à utiliser.

Tableau 4 : Les grandes fonctions chimiques

Fonction chimique		Préfixe (fonction secondaire)	Suffixe (fonction principale)
Acides carboxyliques	R-COOH	carboxy-	acide -oïque
Esters	R-COO-R'	oxycarbonyl-	-oate de -yle
Amides	R-CONR'R''	carbamoyle-	amide
Aldéhydes	RCHO	formyl- ou oxo-	-al
Cétones	RCOR'	oxo-	-one
Alcools	ROH	hydroxy-	-ol
Amines	RNR'R''	amino-	amine
Ethers	ROR'	oxy-	/
Halogènes	RCl, RBr, RF, RI	halogéno-	/
Nitro	RNO ₂	nitro-	/

Acide Carboxylique (Acide -oïque)		Aldéhyde (-al, formyl-)		Ether oxyde	
Acide Sulfonique		Cétone (-one, oxo-)		Sulfure	
Anhydride d'acide		Acétal		Peroxyde	
Ester -oate de -yle		Hémiacétal		Epoxyde	
Halogénure d'acyle		Alcool (-ol, hydroxy-)		Oxime	
-Sulfamide		-Thiol Mercapto-		Hydrazine	
-Amide		-Amine Amino-		Guanidine	
-Nitrile cyano-		Imine		Urée	

LES ACIDES CARBOXYLIQUES (CARBOXYLIC ACIDS)

Les acides carboxyliques sont caractérisés par un groupement COOH.

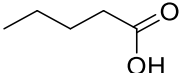
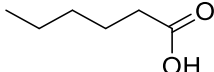


Leur nomenclature est de la forme « acide -oïque » (-oic acid) : acide pentanoïque, acide hexadécanoïque, etc.

Cependant, de nombreux acides carboxyliques possèdent un nom trivial indiquant leur origine.

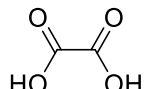
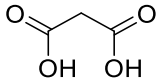
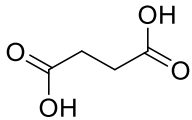
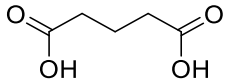
Tableau 5 : Nomenclature triviale de quelques acides carboxyliques

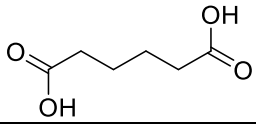
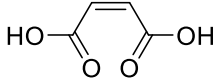
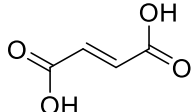
Structure	Nom IUPAC	Nom courant	Source naturelle
	Acide méthanoïque	Acide formique	Fourmis
	Acide éthanoïque	Acide acétique	Vinaigre
	Acide propanoïque	Acide propionique	Produits laitiers
	Acide butanoïque	Acide butyrique	Beurre

	Acide pentanoïque	Acide valérique	Racine de valériane
	Acide hexanoïque	Acide caproïque	Odeurs de bouc

On trouve régulièrement dans les échantillons biologiques des acides dicarboxyliques. Bien que la nomenclature IUPAC les désigne comme « acide alcanedioïque », les plus courants ont également leur dénomination commune.

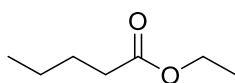
Tableau 6 : Nomenclature triviale de quelques acides dicarboxyliques

Structure	Nom IUPAC	Nom courant
	Acide éthanedioïque	Acide oxalique
	Acide propanedioïque	Acide malonique
	Acide butanedioïque	Acide succinique
	Acide pentanedioïque	Acide glutarique

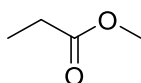
	Acide hexanedioïque	Acide adipique
	Acide (Z)-but-2-ènedioïque	Acide maleïque
	Acide (E)-but-2-ènedioïque	Acide fumarique

LES ESTERS (ESTERS)

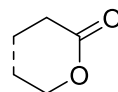
Les esters sont des acides carboxyliques dont le groupement OH est substitué par un groupement O-alkyle (Figure 9).



molécule 1



molécule 2



molécule 3

Figure 9. Exemples d'esters

La nomenclature pour les esters est de la forme alcanolate d'alkyle (**alkyl alcanolate**) : pentanoate d'éthyle (molécule 1), propanoate de méthyle (molécule 2), *etc.* Les esters cycliques sont appelés lactones (molécule 3).

LES AMIDES (AMIDES)

Les amides sont des dérivés d'acides carboxyliques pour lesquels le groupement OH est substitué par une amine -N- (Figure 10).

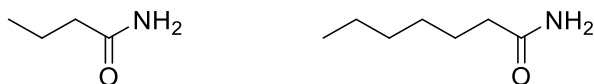


Figure 10. Exemples d'amides

La nomenclature pour les amides est alcanamide (**alcanamide**) : butanamide, heptanamide, etc.

Il existe des amides primaires, secondaires ou tertiaires en fonction du nombre de substituants présents sur l'atome d'azote. On note ces substituants à l'aide des préfixes « N- » ou « N,N- » en fonction du nombre de substituants : N-méthylbutanamide, N-éthyl-N-méthylbutanamide (Figure 11).

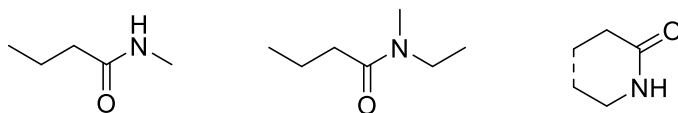


Figure 11. Exemples d'amide

Les amides cycliques sont appelés lactames.

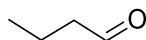
LES ALDEHYDES (ALDEHYDES)

Les aldéhydes ont été caractérisés assez tôt et profitent souvent du nom commun de l'acide parent : formaldéhyde (acide formique), benzaldéhyde (acide benzoïque), *etc.*



Ils possèdent un groupement carbonyle (C=O) au maximum monosubstitué.

Il n'est donc pas nécessaire de préciser la position de cette fonction puisqu'elle est forcément terminale (Figure 12).



Butanal

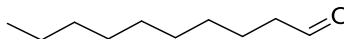


Figure 12. Exemples d'aldéhydes

En nomenclature officielle IUPAC, les aldéhydes sont nommés depuis l'alcane comportant le même nombre de carbones en utilisant le suffixe « -al » : butanal, décanal, *etc.*

Si l'aldéhyde n'est pas le groupement prioritaire mais un groupe substituant, on utilise la terminologie « oxo ». Il est alors nécessaire de préciser sa

position : acide 8-(3-oxopropyl)dodécanoïque, acide 6-oxohexanoïque, etc (Figure 13).

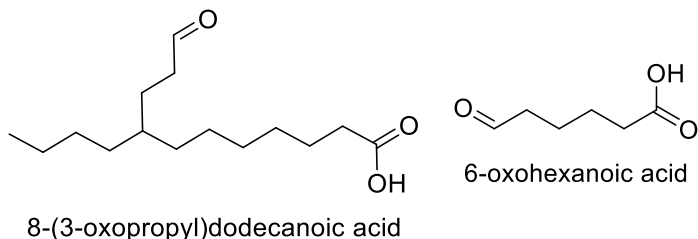
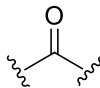


Figure 13. Exemples d'aldéhydes

LES CETONES (KETONES)

Les cétones comportent elles aussi un groupement carbonyle mais doublement substitué par des atomes de carbone.



Elles sont nommées depuis l'alcane comportant le même nombre de carbones en utilisant le suffixe « -one ». La position de la fonction cétone est précisée juste avant le suffixe : butan-2-one, nonan-5-one, etc (Figure 14).

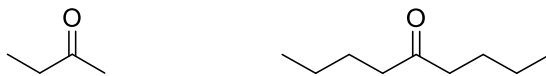


Figure 14. Exemples de cétones

Comme pour les aldéhydes, si la cétone n'est pas la fonction principale, on utilise la terminologie « oxo » : acide 8-(4-oxopentyl)tétradecanoïque, acide 5-oxohexanoïque, etc (Figure 15).

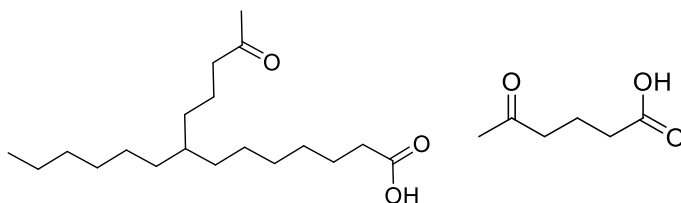


Figure 15. Exemple de cétones

LES ALCOOLS (ALCOHOLS)

Les alcools sont nommés en utilisant le suffixe « -ol » sur l'alcane de référence : éthanol, hexanol, etc.

Si l'alcool n'est pas la fonction principale, on utilise la terminologie « hydroxy » en précisant sa position sur l'hydrure parent ou substituant : acide 5-hydroxyhexanoïque, 4-hydroxyhexanal, etc. (Figure 16)

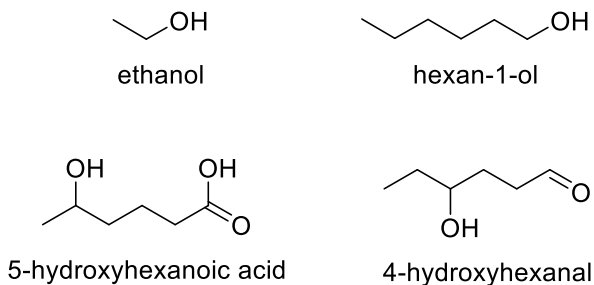


Figure 16. Exemples d'alcools

Les alcools qui possèdent le benzène comme hydrure parent seront appelés phénols ; ils auront des propriétés physico-chimiques particulières.

LES AMINES (AMINES)

Les amines sont des dérivés de l'ammoniac (NH_3) pour lesquels un, deux ou trois des hydrogènes a (ont) été remplacé(s) par un (des) substituant(s) carboné(s). On parle alors d'amines primaires, secondaires ou tertiaires.

Le système de nomenclature des amines est rendu confus par la diversité des noms courants qui apparaissent dans la littérature. Cependant, la façon la plus claire de les nommer, si la fonction amine est

la fonction principale de la molécule, est la suivante : on détermine l'hydrure parent comme précédemment et on utilise le suffixe « amine » : heptan-1-amine, butan-2-amine, etc (Figure 17).

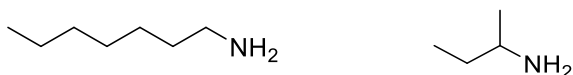


Figure 17. Exemples d'amines

Les autres substituants sur l'atome d'azote sont ensuite ajoutés en préfixes : *N*-méthyl-pentan-1-amine, *N*-éthyl-*N*-propylpentan-1-amine, etc (Figure 18).



Figure 18. Exemples d'amines secondaire et tertiaire

LES ÉTHERS (ETHERS)

Les éthers sont apparentés à un oxygène relié à deux atomes de carbone. Leur nomenclature officielle est de la forme « alkoxyalcane » signifiant la substitution d'un hydrogène d'alcane (le prioritaire) par un

groupement alkoxy, par exemple : méthoxyéthane, éthoxyéthane, etc (Figure 19).



Figure 19. Exemples d'éthers oxydes

Ainsi les éthers oxyde ne seront jamais indiqués en suffixe et ne seront donc jamais considérés comme des fonctions principales.

L'éthoxyéthane est l'éther simple le plus courant ; il est connu sous les noms communs d'éther éthylique, diéthyléther ou encore oxyde de diéthyle.

LES HALOGENES (HALOGENS)

Il s'agit d'hydrures pour lesquels un hydrogène est substitué par un halogène. Ces atomes sont particulièrement rares en biochimie végétale ou animale terrestre mais sont courants dans le milieu marin. Les halogènes les plus courants sont alors le Chlore (Cl), le Brome (Br), le Fluor (F) ou l'Iode (I). Leur nomenclature est simple puisqu'on utilise le préfixe correspondant à l'halogène (chloro, bromo, fluoro ou iodo) ainsi que la position de l'atome sur le squelette carboné : 2-fluoro-5-iodoheptane,

2-bromopentane, 2,3,3-trichloro-7-méthyl-octane, etc (Figure 20).

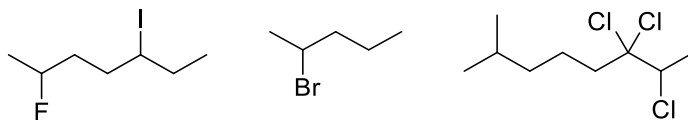


Figure 20. Exemples de dérivés halogénés

Ainsi les halogènes de la même façon que les éthers ou les nitro ($-\text{NO}_2$) ne seront jamais considérés comme des fonctions principales et toujours indiqués en préfixe.

QUELQUES NOTIONS DE STEREO-ISOMERIE

Des **isomères** caractérisent des molécules qui possèdent la même formule brute $C_xH_yNaO_b$ mais des formules développées différentes donc qui posséderont des noms différents. Ainsi la spectrométrie de masse permet de donner des formules brutes (à haute résolution) mais pas d'identifier l'isomère en question à moins d'avoir le standard correspondant qui sera donc caractérisé aussi par son temps de rétention en chromatographie couplée.

La **stéréo-isomérisation** est l'étude de l'agencement spatial des atomes d'une molécule les uns par rapport aux autres. En effet, nous n'avons jusque-là dessiné les molécules qu'en deux dimensions. Pourtant, l'arrangement dans l'espace d'une molécule est souvent primordial, par exemple pour sa reconnaissance par les récepteurs olfactifs/gustatifs.

Les **stereo-isomères de conformation** sont les structures d'une même molécule qui diffèrent par des rotations autour de liaisons simples.

Nous ne présenterons ici que les **stéréo-isomères de configuration** qui peuvent être soit des énantiomères soit des diastéréoisomères.

ÉNANTIOMERIE

Il s'agit d'une relation particulière entre deux molécules stéréo-isomères de configuration, **images l'une de l'autre dans un miroir** que l'on nomme alors énantiomères. Le plus souvent, cela a lieu lorsqu'un carbone de la molécule possède 4 substituants différents (centre chiral). Il y a alors 2 possibilités pour représenter la molécule en 3D. La présente l'exemple simple du butan-2-ol pour lequel le carbone n°2 possède 4 substituants différents : H, CH₃, CH₂-CH₃ et OH. On dit que ce carbone est asymétrique (Figure 21). Les deux molécules images dans un miroir sont non superposables : on parle de **molécule chirale**.

Afin de différencier les deux énantiomères d'une molécule, on affecte aux carbones asymétriques, la lettre *R* (*Rectus*) ou *S* (*Sinister*) en fonction des règles de priorités des substituants établies par Cahn, Ingold et Prelog.

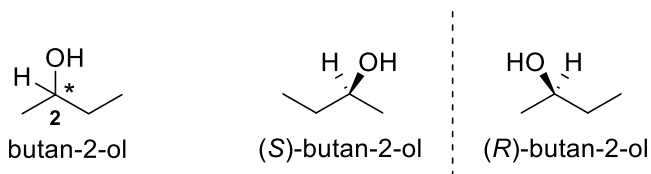


Figure 21. Chiralité et énantiomérisme

On représente la molécule en 3D centrée sur le carbone dont on veut déterminer la configuration absolue. Le substituant de plus faible priorité (numéro atomique le plus faible) est placé en arrière. On parcourt ensuite les 3 autres substituant par ordre de priorité décroissante. Si l'on tourne dans le sens des aiguilles d'une montre, le carbone est dit *R*. Si l'on tourne dans le sens inverse des aiguilles d'une montre, il est dit *S*. Dans le cas du butan-2-ol, le substituant de plus faible priorité est l'Hydrogène que l'on place donc en arrière. On parcourt ensuite les substituant dans l'ordre hydroxyle, éthyle, méthyle. Les règles de priorités sont établies en fonction du numéro atomique des atomes liés. Ainsi ${}^1\text{H} < {}^6\text{C} < {}^7\text{N} < {}^8\text{O} < {}^{17}\text{Cl}$.

Dans la Figure 22, la molécule de gauche parcourt les substituant dans le sens inverse des aiguilles d'une montre : il s'agit donc du (*S*)-butan-2-ol. La molécule de droite est son énantiomère, de configuration absolue *R*.

Cette possibilité d'énantiomérisme n'est possible que pour des substances chirales c'est à dire des

substances ou objets qui sont images l'un de l'autre dans un miroir mais non superposables.

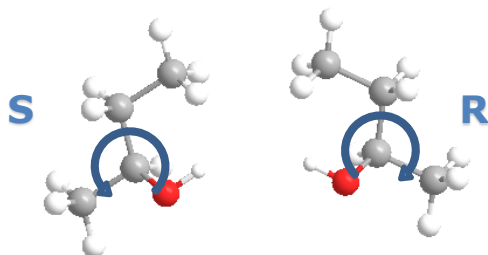


Figure 22. Deux énantiomères et leur configuration absolue

Du fait de leur relation comme images dans un miroir ces deux molécules posséderont les mêmes propriétés physico-chimiques à l'exception de leur interaction avec une lumière polarisée linéairement (polarimétrie) ou circulairement (dichroïsme circulaire). Ainsi il est impossible de les séparer et de les distinguer en chromatographie. Quand une molécule possède un centre ou axe chiral il faut absolument caractériser ses propriétés chiroptiques sinon on ne peut attribuer la configuration absolue.

Lorsque l'on retrouve les deux énantiomères en quantité égale dans un échantillon, on dit alors que le mélange est « **racémique** ».

Un deuxième exemple, rencontré régulièrement en Ecologie chimique, est celui du limonène, présent sous forme *R* ou *S*. En effet, le carbone n°4 du cycle est chiral. Pour chaque énantiomère, l'ordre de priorité des substituants est précisé dans la Figure 23 (*attention, le substituant de plus faible priorité est ici placé en avant du plan : il faut donc pivoter la molécule pour obtenir le « bon » sens de rotation*).

Même si des énantiomères semblent identiques à première vue, la configuration des carbones asymétriques est très importante pour le rôle biologique de ceux-ci : le (*R*)-limonène a un parfum d'orange alors que le (*S*)-limonène sent la térébenthine ou le pin. Pour d'autres molécules, les effets des énantiomères peuvent être antagonistes, médicament / poison.

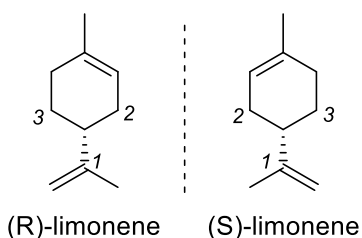


Figure 23. Les deux énantiomères du limonène

Historiquement, la chiralité a été mise en évidence par Louis Pasteur en 1849. Alors qu'il étudiait la vinification et les sels déposés dans les cuves, il a noté

que certains sels, notamment ceux d'acide tartrique, ont la propriété de faire tourner un faisceau de lumière polarisée. Cela a donné lieu à une nomenclature particulière basée sur le sens de rotation : d ou (+) pour dextrogyre et l ou (-) pour lévogyre.

Attention, cette notation d/l n'a rien à voir avec D/L qui est principalement utilisée pour la configuration absolue des acides aminés ou des sucres selon la représentation de Fischer.

DIASTEREOISOMERIE

La diastéréoisométrie regroupe tous les stéréoisomères de configuration qui ne sont pas énantiomères. Cela peut se produire si une molécule possède plusieurs carbones asymétriques. C'est par exemple le cas du 3-chloropentan-2-ol qui possède 2 carbones asymétriques.

La Figure 24 présente les relations de stéréoisométrie pour cette molécule simple. Lorsque l'on inverse la configuration de tous les carbones asymétriques, on obtient un énantiomère. Lorsque l'on inverse la configuration d'un seul carbone, on obtient un diastéréoisomère.

La règle se généralise ainsi : si une molécule possède n carbones asymétriques, il existe 2^n stéréoisomères de configuration au maximum pour lesquels on peut identifier 2^{n-1} couples d'énantiomères.

Si on prend l'exemple du menthol (Figure 25), il possède 3 carbones chiraux, donc 8 (2^3) stéréoisomères et 4 (2^{3-1}) couples d'énantiomères (rangée du dessus vs. rangée du bas).

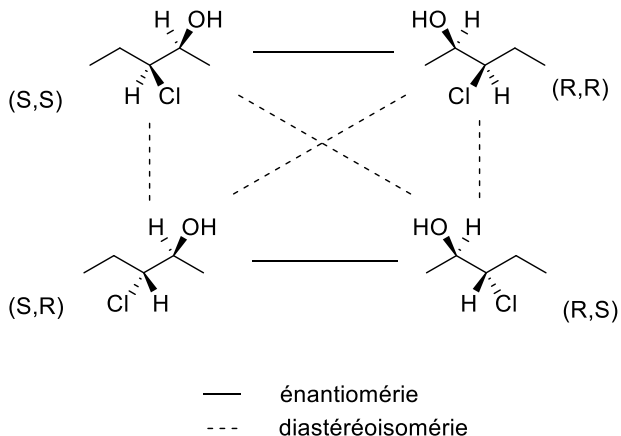


Figure 24. 4 stéréoisomères de configuration associés à deux centres chiraux : 2 paires d'énantiomères.

Chaque molécule entretient une relation de diastéréoisomérisie avec 6 des 7 autres stéréoisomères obtenus en inversant la configuration d'un ou deux carbones chiraux.

Un second type de diastéréoisomérisie rencontrée fréquemment concerne les composés avec une double liaison carbone-carbone. Aussi appelée **isomérisie géométrique**, elle utilise les termes **Z/E**.

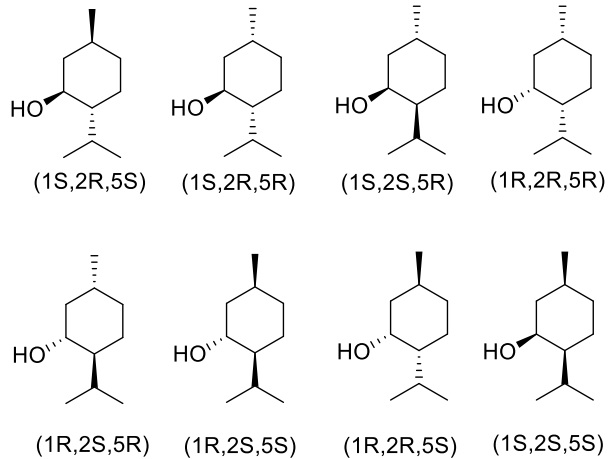


Figure 25. Les 8 stéréoisomères de configuration du menthol

L'acide butènedioïque possède par exemple 2 diastéréoisomères *Z* et *E* auxquels on a donné des noms triviaux : acide maléique pour l'acide (*Z*)-butènedioïque et acide fumarique pour l'acide (*E*)-butènedioïque (Figure 26).

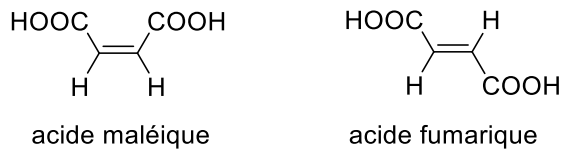


Figure 26. Les deux diastéréoisomères de l'acide butènedioïque.

Une double liaison est dite *Z* (de l'allemand « zusammen ») lorsque les groupements de plus forte priorité (règles CIP) sont du même côté du plan de la double liaison. Elle est dite *E* (de l'allemand « entgegen ») si ces groupements sont de part et d'autre. La priorité est là encore relative aux numéros atomiques des atomes directement liés, puis des suivants s'ils sont identiques.

TABLE DES ILLUSTRATIONS

Tableau 1: Nom des principaux alcanes à chaîne linéaire C_nH_{2n+2}	3
Tableau 2 : Groupes alkyles ramifiés	5
Tableau 3 : Les aromatiques	11
Tableau 4 : Les grandes fonctions chimiques	17
Tableau 5 : Nomenclature triviale de quelques acides carboxyliques	19
Tableau 6 : Nomenclature triviale de quelques acides dicarboxyliques	20

Figure 1	3
Figure 2	6
Figure 3. Exemple de bicycle ponté	7
Figure 4. Exemples d'alcènes	9
Figure 5. exemple de composé insaturé	10
Figure 6. Exemple de composé aromatique	12
Figure 7. Substitutions sur aromatique	12
Figure 8 : hétérocycles courants	14
Figure 9. Exemples d'esters	21
Figure 10. Exemples d'amides	22

Figure 11. Exemples d'amide	22
Figure 12. Exemples d'aldéhydes	23
Figure 13. Exemples d'aldéhydes	24
Figure 14. Exemples de cétones	25
Figure 15. Exemple de cétones	25
Figure 16. Exemples d'alcools	26
Figure 17. Exemples d'amines	27
Figure 18. Exemples d'amines secondaire et tertiaire	27
Figure 19. Exemples d'éthers oxydes	28
Figure 20. Exemples de dérivés halogénés	29
Figure 21. Chiralité et énantiomerie	33
Figure 22. Deux énantiomères et leur configuration absolue	34
Figure 23. Les deux énantiomères du limonène	35
Figure 24. 4 stéréoisomères de configuration associés à deux centres chiraux : 2 paires d'énantiomères.	38
Figure 25. Les 8 stéréoisomères de configuration du menthol	39
Figure 26. Les deux diastéréoisomères de l'acide butènedioïque.	39

