

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Ziane Achour - Djelfa



Faculté des Sciences Exactes et Informatiques

Département de Chimie

POLYCOPIE DE COURS
CHIMIE ORGANIQUE

Module: Chimie Organique -01-

Destiné aux étudiants de 2^{ème} Année Licence

Domaine : Science de la Matière « SM »

Filière : Chimie

Par:

Dr : KHERKHACHE Hayat

Année Universitaire : 2020/2021

Avant - propos

Cet ouvrage pédagogique est destiné en premier lieu aux étudiants de deuxième année Licence du domaine Science de la Matière (SM), filière Chimie sans oublier les étudiants du domaine Science et Technologie (ST). Il correspond au programme du module Chimie Organique 1 (chimie organique générale).

Il s'appuie sur les connaissances de notions chimiques acquises en première année. Il pourra rendre service très utilement aux étudiants et enseignants de filière de Chimie de toutes les années du cycle gradué Licence et Master.

Ce polycopié est structuré en quatre chapitres qui traitent les notions fondamentales de la chimie organique.

Le premier chapitre est consacré à la nomenclature des composés organiques (les alcanes, les alcènes, les alcynes et les différents composés portant des groupements fonctionnels) suivant les règles de l' IUPAC.

Le deuxième chapitre traite l'isométrie plane (isométrie de constitution et la tautomérie) à la stéréoisométrie conformationnelle et la stéréoisométrie configurationnelle (isométrie optique et isométrie géométrique).

Le troisième chapitre aborde une initiation aux effets électroniques (effets inductifs et effets mésomères) et leur influence sur la force d'acidité et de la basicité des molécules.

Le quatrième chapitre constitue une initiation à l'étude des mécanismes de quelques réactions de base en chimie organique à savoir : les réactions de substitution, les réactions d'élimination et les réactions d'addition.

Dr. Hayat KHERKHACHE

Sommaire

Introduction.générale.....	1
Chapitre I : Nomenclature des molécules organiques	
I.1. Introduction.....	6
I.2. Diverses écritures possibles.....	6
I.2.1. Formule brute.....	6
I.2.2. Formule semi développée.....	6
I.2.3. Formule plane développée.....	6
I.2.4. Formule topologique (simplifiée).....	6
I.3. Hydrocarbures.....	7
I.3.1. Hydrocarbures acycliques saturés.....	7
I.3.2. Hydrocarbures acycliques insaturés.....	9
I.3.2.1. Alcènes.....	9
I.3.2.2. Alcynes.....	9
I.3.3. Hydrocarbures monocycliques.....	9
I.3.4. Hydrocarbures benzéniques ou aromatiques.....	10
I.4. Les groupements fonctionnels.....	12
I.4.1. Les composés oxygénés.....	13
I.4.1.1. Alcools.....	13
I.4.1.2. Aldéhydes.....	13
I.4.1.3. Cétones.....	13
I.4.1.4. Acides carboxyliques.....	14
I.4.1.5. Esters.....	14
I.4.1.6. Anhydrides d'acide.....	14
I.4.1.7. Ether-oxydes.....	14
I.4.2. Les composés azotes.....	15
I.4.2.1. Amines.....	15
I.4.2.2. Amides.....	15
I.4.2.3. Nitriles.....	16
I.5. Classement des fonctions organiques.....	16

Chapitre II : Isoméries et Stéréoisomérie

II.1. Analyse élémentaire.....	19
II.1.1. Détermination de la formule brute.....	19
II.1.2. Détermination de degré d'insaturation.....	19
II.2. Définition de l'isomérie.....	20
II.2.1. Isomérie plane ou Isomérie de constitution.....	20
II.2.1.1. Isomérie de constitution.....	20
II.2.1.2. Tautomérie.....	21
II.2.2. Stéréoisomérie.....	22
II.2.2.1. Isomérie de configuration.....	24
II.2.2.1.1. Isomérie optique et Énantiomérie.....	24
II.2.2.1.2. Isomérie géométrique et Diastéréoisomérie.....	31
II.2.2.2. Isomérie de conformation.....	33
II.2.2.2.1. Définition.....	33
II.2.2.2.2. Analyse conformationnelle.....	33

Chapitre III : Effets électroniques dans les molécules organiques

III.1. Polarité et Polarisation des Liaisons.....	41
III.1.1. Répartition électronique dans les molécules organiques.....	41
III.2. Effet inductif.....	42
III.2.1. Groupements à effet inductif donneur (+I) et attracteur (-I).....	42
III.2.2. Influence de l'effet inductif sur l'acidité des acides carboxyliques.....	43
III.3. Effet mésomères.....	45
III.3.1. Classement des substituants à effet mésomère.....	45
III.3.2. Formes mésomères.....	46
III.3.3. Résonance et Stabilisation.....	47
III.3.4. Effet mésomère et acidité.....	48

Chapitre IV : Etudes des mécanismes réactionnels

IV.1. Aspect énergétique des réactions.....	50
IV.1.1. Réaction élémentaire.....	50
IV.1.2. Réaction complexe.....	50
IV.2. Aspect électronique.....	51
IV.2.1. Mode de rupture de liaisons.....	51
IV.2.2. Rôle du solvant dans les réactions.....	51

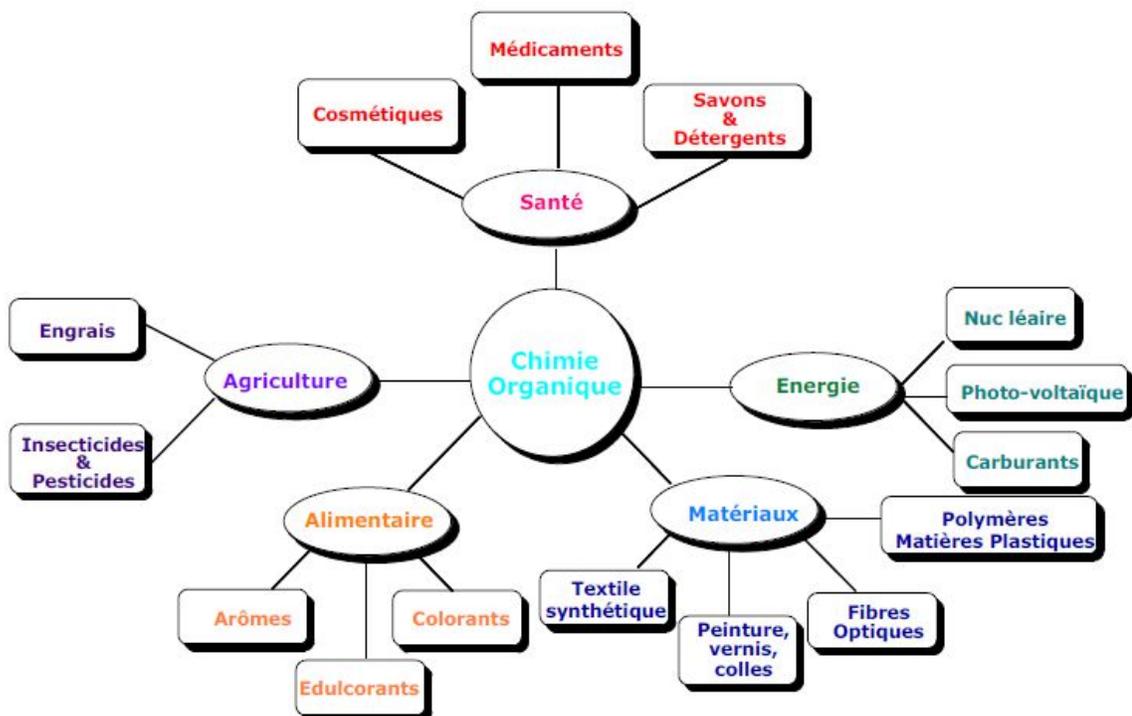
IV.2.2.1. Solvants non polaires.....	51
IV.2.2.2. Solvants polaires.....	51
IV.2.3. Intermédiaires réactionnels.....	53
IV.2.3.1. Les radicaux libres.....	53
IV.2.3.2. Les carbocations.....	53
IV.2.3.3. Les carbanions.....	53
IV.2.4. Réactifs électrophiles et nucléophiles.....	54
IV.2.4.1. Réactifs électrophiles.....	54
IV.2.4.2. Réactifs nucléophiles.....	54
IV.3. Les principaux mécanismes réactionnels.....	55
IV.3.1. Les réactions de substitution.....	55
IV.3.1.1. Réactions de substitution nucléophile.....	55
IV.3.1.2. Substitution radicalaire.....	56
IV.3.1.3. Substitution électrophile.....	58
IV.3.2. Les réactions d'addition.....	62
IV.3.2.1. Addition électrophile.....	62
IV.3.2.2. Addition nucléophile : réactions de <i>Michaël</i>	64
IV.3.2.3. Addition radicalaire.....	64
IV.3.3. Les réactions d'élimination.....	65
IV.3.3.1. Mécanisme d'élimination E1.....	66
IV.3.3.2. Mécanisme d'élimination E2.....	68
IV.3.3.3. Mécanisme d'élimination radicalaire.....	69
Bibliographie.....	72



Introduction générale

Introduction générale

La chimie organique est la chimie des molécules contenant du carbone, et l'étude de leur structure, leurs propriétés, leur composition, leurs réactions et leur préparation. Les applications de la chimie organique sont nombreuses :



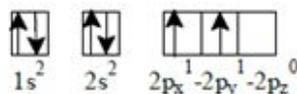
La chimie organique est l'étude des composés de carbone que ce soient d'origines naturelles ou synthétisés aux laboratoires, à l'exception de quelques combinaisons simples considérées comme produits minéraux (CO_2 , CO , CO_3^{2-} , CN^-). Elle est dite aussi la chimie de carbone.

Le carbone :

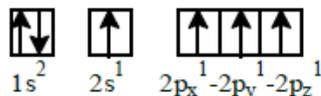
Le carbone est l'élément de base de la chimie organique. Les composés organiques renferment du carbone et un nombre très limité d'éléments autres que le carbone, en particulier : hydrogène, oxygène, azote, phosphore, soufre et halogènes.

Le symbole de l'atome de carbone est : ${}^{12}_6\text{C}$. Cet atome possède 6 protons ainsi que 6 électrons, dont quatre sur sa couche externe, et donc une configuration électronique $1s^2 2s^2 2p^2$. Cela montre la nécessité de former quatre liaisons covalentes pour compléter sa couche externe à huit électrons (règle de l'octet).

La configuration d'un atome de carbone à l'état fondamental est : $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^0$.



Cependant un des deux électrons de la sous couche s est promu dans l'orbitale 2pz vacante pour obtenir l'état excité suivant : $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$.



Cette état d'hybridation confère aux atomes de carbone la propriété de se lier par quatre liaison. Cependant la géométrie de la molécule peut varier suivant le type de la liaison à laquelle l'atome de carbone est engagé (simple, double ou triple liaison).

Exemple : le méthane 	Exemple : L'éthylène 	Exemple : L'acétylène

La liaison chimique :

Une molécule organique peut être définie comme une chaîne carbonée sur laquelle se greffe un certain nombre de fonctions.

Les atomes s'associent pour donner des structures organiques plus stables. Les liaisons se forment par l'intermédiaire des e^- périphériques : **les e^- de valence** (ce sont les électrons en excès par rapport au gaz noble qui précède l'élément).

On distingue deux types de liaison :

- La liaison ionique
- La liaison covalente

Dans les deux cas, un atome essaye de gagner ou perdre des e^- de façon à acquérir la structure électronique du gaz rare le plus proche (couche de valence complète). Ceci définit la règle de l'octet.

Modèle de Lewis

C'est une formule développée de la molécule dans laquelle sont répartis tous les e^- de valence de manière à satisfaire à la règle de l'octet.

D'après Lewis, une structure atteint une stabilité maximale lorsque les atomes s'entourent d'une couche électronique externe identique à celle d'un gaz rare ; pour cela, les atomes mettent en

commun des doublets électroniques. Au nombre de doublets mis en commun, correspond la valence de l'atome (C : tétravalent ; N : trivalent ; O : divalent ; X, H : monovalents).

1) Liaison covalente :

La liaison covalente résulte de la mise en commun d'un doublet électronique ; chaque atome participe à la liaison en fournissant un électron.

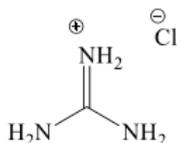
- Si deux atomes ont des électronégativités (EN) comparables (exemple : H-H), les e^- sont équitablement répartis entre les deux noyaux.
- Si l'un des deux atomes est plus électronégatif (exemple : C-N ou C-O), les électrons de la liaison sont attirés par l'élément le plus électronégatif. Cette dissymétrie se traduit par un moment dipolaire : la liaison covalente est polarisée (liaison polaire).

2) Liaison ionique :

La liaison ionique se rencontre entre des éléments chimiques ayant une différence d'électronégativité importante. Un atome possède une valeur de X (une grandeur qui représente l'aptitude d'un élément à attirer vers lui les électrons de la liaison chimique) élevée et l'autre très faible. Il y a ionisation plus ou moins totale de la liaison. Dans ce cas les interactions sont purement électrostatiques, les ions de charges opposées tendent à s'unir par attraction.

Le rapprochement des ions abaisse l'énergie du système jusqu'à formation de la liaison ionique.

Exemples :



Chlorhydrate de guanidinium

D'une façon générale, une liaison ionique peut être établie entre les halogènes et les métaux alcalins et alcalino-terreux.

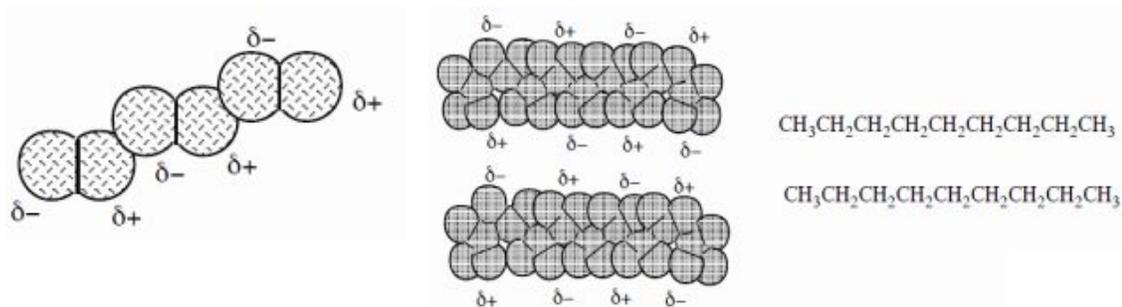
Liaisons intermoléculaires :

a) Interaction de Van der Waals :

Ces interactions sont de plusieurs types et peuvent faire intervenir tous les types d'éléments chimiques. Elles sont non-covalentes et intermoléculaires. Il n'y a pas échange d'électrons. Ce sont des interactions de faible énergie ($< 1 \text{ kcal mol}^{-1}$).

Ces interactions ont une incidence sur la réactivité chimique et physique des molécules. Les réactions peuvent se produire à l'état solide, liquide ou gazeux.

Exemple : réaction entre deux chaînes lipophiles (alcanes)



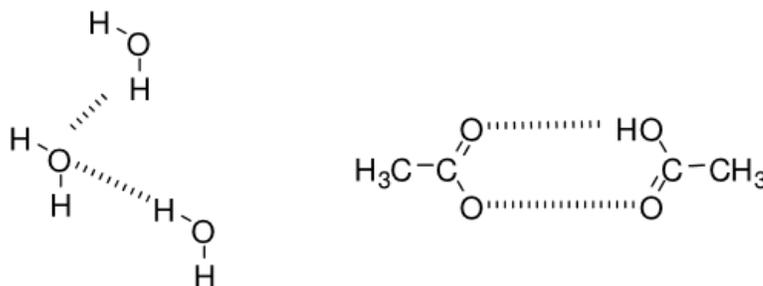
b) Liaison Hydrogène :

La liaison hydrogène ou un pont hydrogène est une force intermoléculaire ou intramoléculaire impliquant un atome d'hydrogène et un atome électronégatif comme l'oxygène, l'azote et le fluor. L'intensité d'une liaison hydrogène est intermédiaire entre celle d'une liaison covalente et celle des forces de van der Waals. (En général les liaisons hydrogènes sont plus fortes que les interactions de van der Waals).

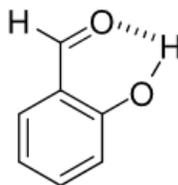
- Les liaisons hydrogène se forment entre des atomes qui possèdent un ou plusieurs doublets libres et l'atome d'hydrogène.

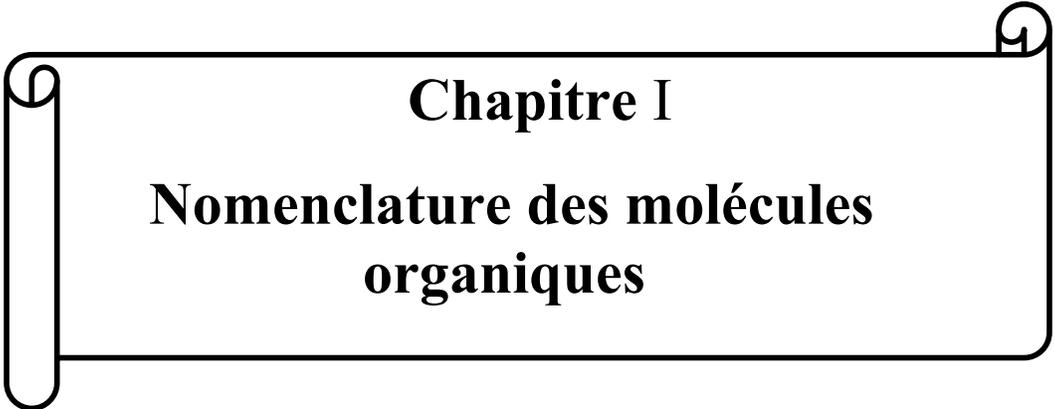
Exemple :

➤ Liaison hydrogène intermoléculaire



➤ Liaison hydrogène intramoléculaire





Chapitre I
Nomenclature des molécules
organiques

Chapitre I

Nomenclature des molécules organiques

I.1. Introduction :

Une nomenclature systématique a été établie par un organisme international, l'**UICPA** (**U**nion **I**nternationale de **C**himie **P**ure et **A**ppliquée), souvent désigné par son nom anglais **IUPAC** (**I**nternational **U**nion for **P**ure and **A**ppplied **C**hemistry) ; afin de définir les noms des composés organiques.

Une molécule organique est constituée:

- d'un **squelette carboné** (chaîne principale) constitué par des enchaînements carbonés aux formes diverses (chaîne, cycle, ...).
- d'**insaturations** (doubles ou triples liaisons).
- de **groupes fonctionnels** caractéristiques des fonctions chimiques (**alcool**, **acide**, **amine**...).

I.2. Diverses écritures possibles :

I.2.1. Formule brute : Une molécule organique s'écrit sous la forme $C_xH_yN_tO_z\dots\dots$ (x, y, z, t nombres entiers). Une telle représentation porte le nom de formule brute.

Les atomes autres que le carbone et l'hydrogène portent le nom d'hétéroatomes.

Exemple : **C₂H₆O**

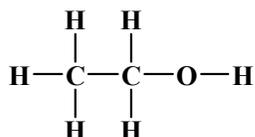
I.2.2. Formule semi développée : Permet de regrouper avec chaque carbone le nombre d'hydrogènes liés.

Exemple : **H₃C-CH₂-OH**

I.2.3. Formule plane développée : Elle représente l'ordre d'arrangement des atomes, mais pas leur orientation réelle dans l'espace.

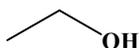
Dans l'écriture des formules développées la valence propre à chaque atome est respectée : C tétravalent, H monovalent, O divalent, N trivalent,

Exemple :

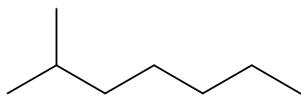


I.2.4. Formule topologique (simplifiée) : Dans ces arrangements on ne représente que les hétéroatomes, et on sous-entend qu'au bout de chacun des segments ou à leurs intersection il y a un carbone et les valences restantes sont complétées par des hydrogènes.

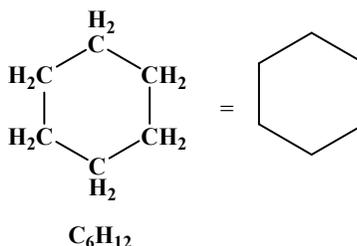
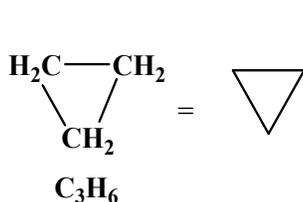
Exemple :



La simplification peut être plus poussée dans l'écriture des chaînes linéaires comme par Exemple :



ou cycliques



1.3. Hydrocarbures :

1.3.1. Hydrocarbures acycliques saturés :

Un hydrocarbure est une molécule comportant uniquement des atomes de carbone et d'hydrogène.

a) Hydrocarbures acycliques saturés linéaires : Les **alcanes** sont des hydrocarbures saturés (pas de liaisons multiples), aliphatiques ou acycliques (à chaîne carbonée ouverte) linéaires ou ramifiés, de formule brute C_nH_{2n+2} .

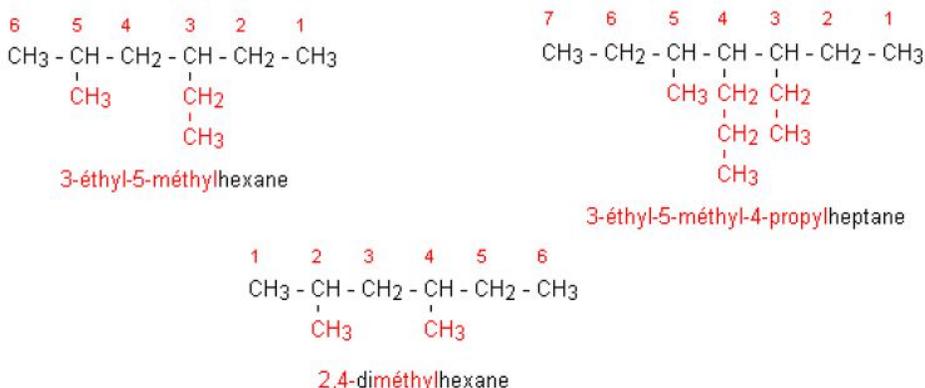
Les alcanes portent un nom constitué de la façon suivante : Préfixe (indiquant le nombre de carbones de la chaîne) + suffixe « **ane** ».

Les noms des premiers alcanes linéaires sont donnés dans le tableau ci-dessous :

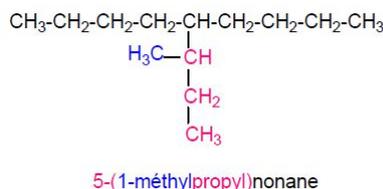
Hydrocarbures saturés	Formule semi-développée	Formule brute C_nH_{2n+2}	Groupe alkyle	Nom
Méthane	CH ₄	CH ₄	CH ₃ -	Méthyle
Ethane	CH ₃ -CH ₃	C ₂ H ₆	C ₂ H ₅ -	Ethyle
Propane	CH ₃ -CH ₂ -CH ₃	C ₃ H ₈	C ₃ H ₇ -	Propyle
Butane	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	C ₄ H ₁₀	C ₄ H ₉ -	Butyle
Pentane	CH ₃ -(CH ₂) ₃ -CH ₃	C ₅ H ₁₂	C ₅ H ₁₁ -	Pentyle
Hexane	CH ₃ -(CH ₂) ₄ -CH ₃	C ₆ H ₁₄	C ₆ H ₁₃ -	Hexyle
Heptane	CH ₃ -(CH ₂) ₅ -CH ₃	C ₇ H ₁₆	C ₇ H ₁₅ -	Heptyle
Octane	CH ₃ -(CH ₂) ₆ -CH ₃	C ₈ H ₁₈	C ₈ H ₁₇ -	Octyle
Nonane	CH ₃ -(CH ₂) ₇ -CH ₃	C ₉ H ₂₀	C ₉ H ₁₉ -	Nonyle
Décane	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -CH ₃	C ₁₀ H ₂₂	C ₁₀ H ₂₁ -	Décyle
Undécane	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -CH ₃	C ₁₁ H ₂₄	C ₁₁ H ₂₃ -	Undécyle
Dodécane	CH ₃ -(CH ₂) ₁₀ -CH ₃	C ₁₂ H ₂₆	C ₁₂ H ₂₅ -	Dodécyle
Tétradécane	CH ₃ -(CH ₂) ₁₂ -CH ₃	C ₁₄ H ₃₀	C ₁₄ H ₂₉ -	Tétradécyle
Hexadécane	CH ₃ -(CH ₂) ₁₄ -CH ₃	C ₁₆ H ₃₄	C ₁₆ H ₃₃ -	Héxadécyle
Octadécane	CH ₃ -(CH ₂) ₁₆ -CH ₃	C ₁₈ H ₃₈	C ₁₈ H ₃₇ -	Octadécyle
Eicosane	CH ₃ -(CH ₂) ₁₈ -CH ₃	C ₂₀ H ₄₂	C ₂₀ H ₄₁ -	Eicosyle
Triacotane	CH ₃ -(CH ₂) ₂₈ -CH ₃	C ₃₀ H ₆₂	C ₃₀ H ₆₁ -	Triacotyle

b) Hydrocarbures acycliques saturés à chaîne carbonée ramifiée : Un alcane ramifié est constitué d'une *chaîne principale* et de substituants (groupements alkyles). Pour le nommer, on applique les règles IUPAC :

- La chaîne principale est toujours la chaîne carbonée la plus longue, elle porte le nom de l'alcane correspondant. Si une molécule présente deux ou plusieurs chaînes d'égale longueur, on choisit comme chaîne principale, celle qui porte le plus grand nombre de substituants.
- En préfixe, on ajoute le nom (sans le « e » final) du groupement alkyle fixé sur la chaîne principale. On donne le plus petit indice au carbone qui porte ce groupement. Lorsqu'il y a plusieurs groupements, on numérote la chaîne dans le sens qui donne l'indice le plus faible entre les deux modes de numérotage possibles.
- En préfixe, on ajoute le nom (sans le « e » final) du groupement alkyle fixé sur la chaîne principale. On donne le plus petit indice au carbone qui porte ce groupement. Lorsqu'il y a plusieurs groupements, on numérote la chaîne dans le sens qui donne l'indice le plus faible entre les deux modes de numérotage possibles.
- Lorsqu'il y a plusieurs groupements identiques, on place les indices: **di**, **tri**, **tétra**, **penta**, **hexa**, **hepta**, **octa**, **nona**, **déca**... devant le nom du groupement.
- Lorsqu'il y a plusieurs chaînes latérales, on les nomme dans l'ordre alphabétique. Le plus petit nombre étant affecté au groupe placé en tête dans l'ordre alphabétique.



- La nomenclature des chaînes latérales suit les mêmes règles que celle des chaînes principales avec la seule exception que le carbone d'attache à la chaîne principale porte le numéro 1 :

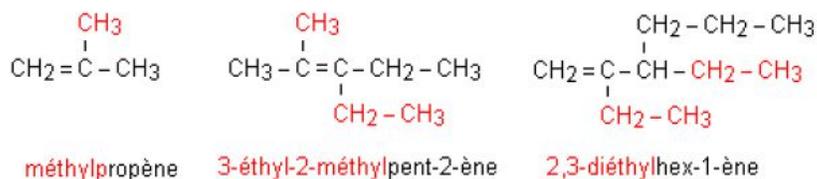


1.3.2. Hydrocarbures acycliques insaturés:

1.3.2.1. Alcènes: Les **alcènes** sont des hydrocarbures de formule brute C_nH_{2n} dont la chaîne carbonée renferme une liaison double **C=C**. On dit que la molécule est insaturée.

- Les alcènes portent un nom constitué de la façon suivante : Préfixe (indiquant le nombre de carbones de la chaîne) + terminaison « **ène** ».
- On indique la position de la double liaison par un indice placé avant le suffixe « **ène** ». La double liaison, a priorité sur les substituants pour le choix du sens de numérotage : celui-ci doit obligatoirement donner à la liaison multiple le plus petit indice de position possible.
- La chaîne principale est la plus longue chaîne contenant l'insaturation.
- La chaîne principale n'est pas nécessairement la plus longue mais celle qui contient le plus d'insaturations.

Exemple :



1.3.2.2. Alcynes: Les **alcynes** sont des hydrocarbures insaturés de formule brute C_nH_{2n-2} comportant une liaison triple **C≡C**.

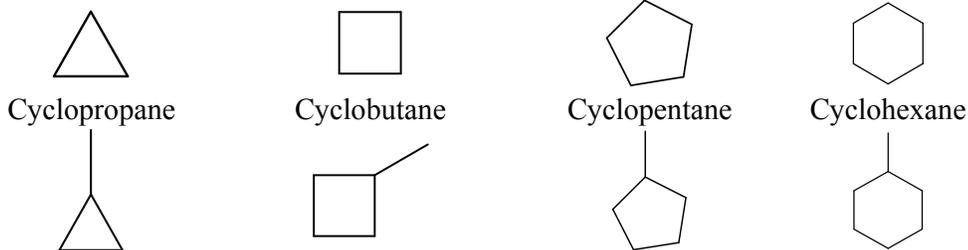
Le nom se déduit de celui de l'alcane en remplaçant le suffixe "**ane**" par "**yne**" dans la plus longue chaîne carbonée contenant la liaison multiple. La position de la triple liaison dans la chaîne principale est indiquée par un indice placé avant le suffixe « **yne** ». Les atomes de carbone portant la triple liaison doivent avoir les plus petits indices.

1.3.3. Hydrocarbures monocycliques:

Les hydrocarbures monocycliques sont des cycloalcanes de formule : C_nH_{2n}

Les hydrocarbures monocycliques qui ne possèdent pas de chaîne latérale se nomment en faisant précéder du préfixe « **cyclo** ».

- Hydrocarbures monocycliques saturés :



Cyclopropyle

Cyclobutyle

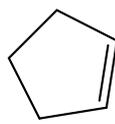
Cyclopentyle

Cyclohexyle

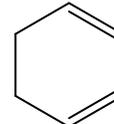
- Hydrocarbures monocycliques insaturés :



Cyclohexène



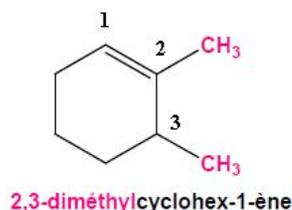
cyclopentène



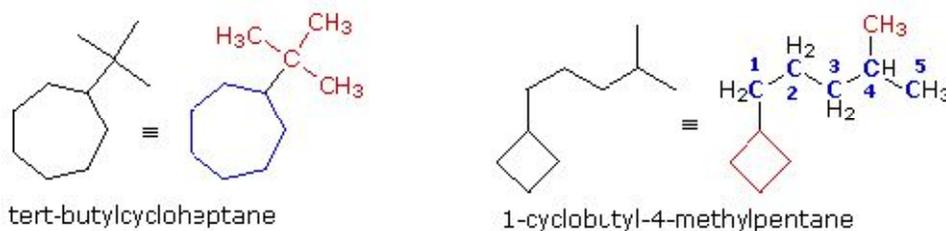
cyclohex-1,3-diène

S'ils possèdent une ou plusieurs chaînes latérales, on considère le cycle comme «**chaîne principale**», et on nomme en préfixe, les groupes substituants, dans l'ordre alphabétique et avec des indices de position. Une liaison multiple a priorité sur les groupements alkyles pour le sens de numérotage ; elle doit avoir l'indice le plus faible possible.

Exemple :

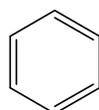


Cependant, le cycle peut perdre la place de chaîne principale au dépend de ses chaînes latérales, si celles-ci sont plus complexes.



1.3.4. Hydrocarbures benzéniques ou aromatiques :

Le benzène possède des doubles liaisons alternées, le benzène devient la chaîne principale.

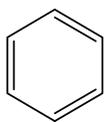


Benzène

On nomme en préfixe les noms des substituants sur le benzène.



Un composé aromatique contient $(4n+2) \pi$

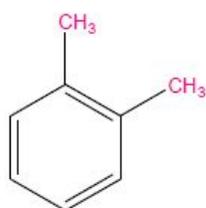


$$4n+2=6 \rightarrow 4n=4 \rightarrow n=1 \text{ C'est aromatique}$$

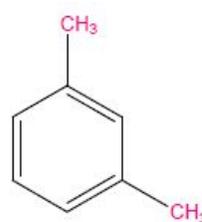


$$4n+2=8 \rightarrow 4n=6 \rightarrow n=6/4=3/2 \rightarrow \text{Non aromatique}$$

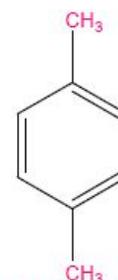
- Les dérivés disubstitués du benzène peuvent exister sous trois formes isomères, pour les quelles on emploie les préfixes **ortho**, **méta** et **para**, souvent abrégés en ***o***, ***m*** et ***p***, au lieu de « 1,2 », « 1,3 » et « 1,4 ».



1,2-diméthylbenzène
o-diméthylbenzène

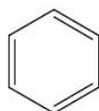


1,3-diméthylbenzène
m-diméthylbenzène

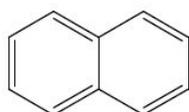


1,4-diméthylbenzène
p-diméthylbenzène

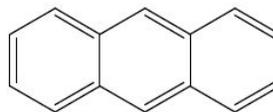
- Les dérivés du benzène possèdent, en général, des noms consacrés par l'usage :



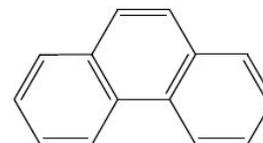
Benzène



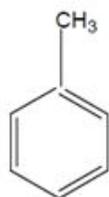
Naphtalène



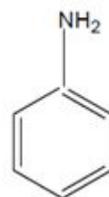
Anthracène



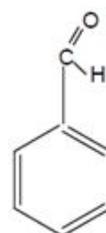
Phénanthrène



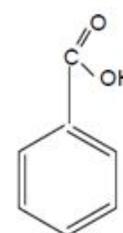
Toluène



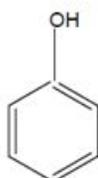
Aniline



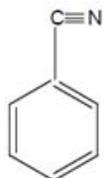
Benzaldéhyde



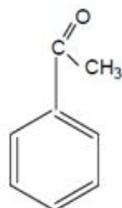
Acide benzoïque



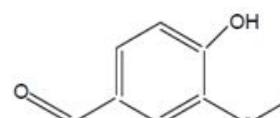
Phénol



Benzonitrile



Acétophénone



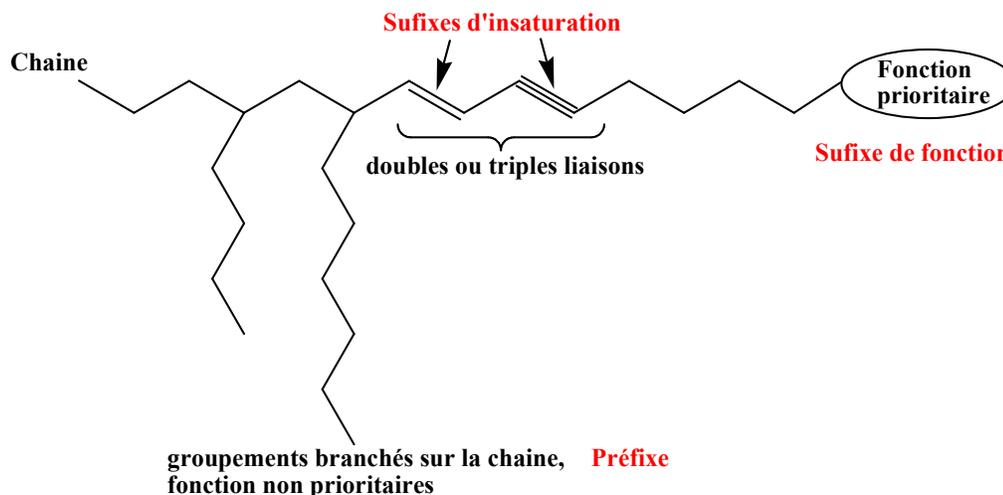
Vanilline

I.4. Les groupements fonctionnels :

Un groupement fonctionnel (ou **fonctions chimiques**) est un groupement d'atomes auquel se rattache, au moins un hétéroatome (atome autre que C ou H : O, N, S, P...).

Les groupements fonctionnels constituent (avec les insaturations), le siège essentiel de la réactivité de la molécule organique. Le carbone auquel est lié l'hétéroatome est dit " **carbone fonctionnel** ".

- Si la molécule comporte un seul groupe fonctionnel, son nom sera obtenu en ajoutant, après le nom de l'hydrocarbure correspondant, un **suffixe** indiquant la nature de la fonction.
- Si une molécule possède plusieurs groupements fonctionnels, une des fonctions doit être placée en suffixe (sauf les halogénures d'alkyle qui ne sont jamais fonctions prioritaires), toutes les autres en préfixe.



• Détermination du nom d'une molécule comportant plusieurs groupements fonctionnels :

- La fonction prioritaire est désignée par un suffixe et les autres sont indiquées par un préfixe précédé d'indices de position.
- Les suffixes de chaîne ("ane", "ène", "yne") sont placés avant le suffixe de la fonction prioritaire.
- La chaîne principale est la chaîne la plus longue contenant le carbone fonctionnel.
- Le sens du numérotage de la chaîne principale est choisi de façon à attribuer au carbone fonctionnel, l'indice le plus petit possible.

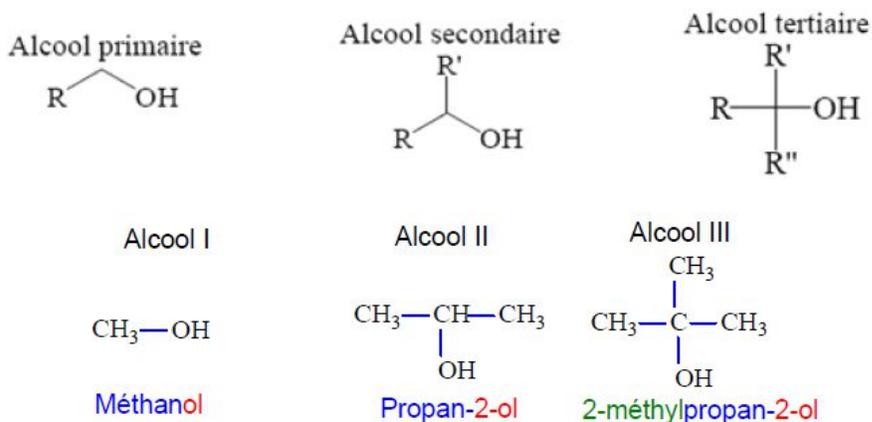
Préfixes de fonction non prioritaire	Chaîne principale	Suffixe ane, ène ou yne	Suffixe de la fonction prioritaire
A	B	C	D

Le sens du numérotage de la chaîne doit affecter par priorité décroissante de l'indice de position le plus petit à D, puis à C, et enfin à A.

I.4.1. Les composés oxygénés:

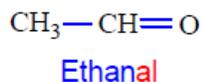
I.4.1.1. Alcools : Un alcool est caractérisé par la présence d'un groupement hydroxyle (-OH) lié à un atome de carbone tétravalent (R-OH).

- Le nom de l'alcool dérive de celui de l'alcane correspondant en remplaçant la terminaison « -ane » par « -ol ».
- L'atome de carbone portant le groupement (-OH) doit avoir l'indice le plus faible.
- Il existe trois classes d'alcool :



I.4.1.2. Aldéhydes : Un aldéhyde porte un groupement carbonyle (C=O) au bout de la chaîne carbonée.

- Le nom de l'aldéhyde dérive de celui de l'alcane correspondant en remplaçant le suffixe « -ane » par « -al ».
- Le carbone du groupe CH=O porte toujours le numéro 1.



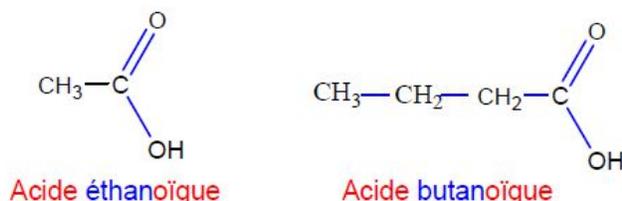
I.4.1.3. Cétones : Une cétone porte un groupement carbonyle (C=O). L'atome C du groupe carbonyle est lié à deux groupes alkyles (R-CO-R').

- Le nom d'une cétone dérive de celui de l'alcane correspondant en remplaçant le suffixe « -ane » par « -one ».
- La chaîne principale est la plus longue des chaînes contenant le groupement (C=O).



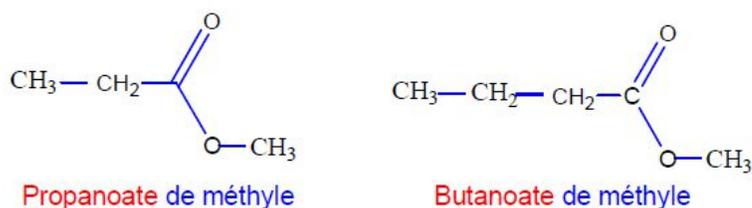
I.4.1.4. **Acides carboxyliques** : Un acide carboxylique porte un groupement carboxyle (COOH) situé à l'extrémité de la chaîne carbonée.

- Le nom de l'acide dérive de celui de l'alcane correspondant en remplaçant le suffixe « **-ane** » par « **-oïque** ».
- Le nom est précédé du terme « **acide** ».
- Le carbone du groupement COOH porte toujours le numéro 1.



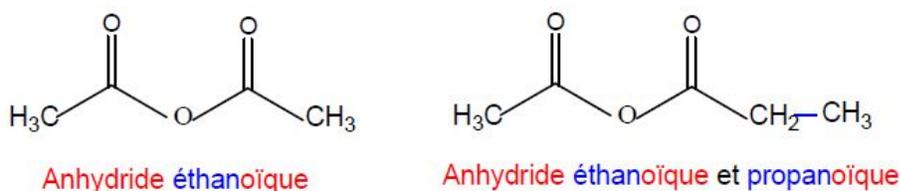
I.4.1.5. **Esters** : Un ester résulte de la réaction de "greffe" entre un alcool et un acide carboxylique (R-CO-OR').

Le nom est celui du groupement alkanoate (dérivant du nom de l'acide) + "de" + le nom du groupement alkyle dérivant du nom de l'alcool.

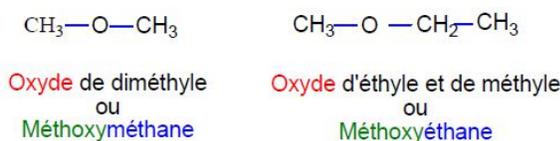


I.4.1.6. **Anhydrides d'acide** : Un anhydride d'acide résulte de la "greffe" (avec élimination d'eau) de deux molécules d'acide carboxylique.

Le nom dérive de l'acide correspondant en remplaçant le terme « acide » par « anhydride ».

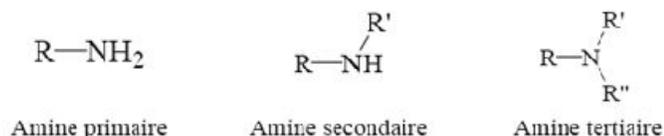


I.4.1.7. **Ether-oxydes** : Un ether-oxyde correspond à la formule R-O-R (éthers symétrique) ou R-O-R' (éthers mixtes). On fait suivre le nom « oxyde » par celui des groupes alkyle R et R' (liés à l'atome O), classés par ordre alphabétique.

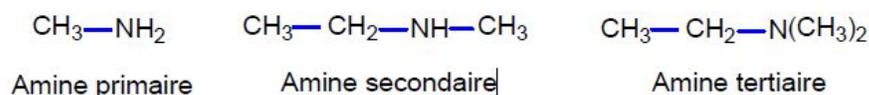


I.4.2. Les composés azotés:

I.4.2.1. Amines : Les amines dérivent de l'ammoniac NH₃. IL existe trois classes d'amines :

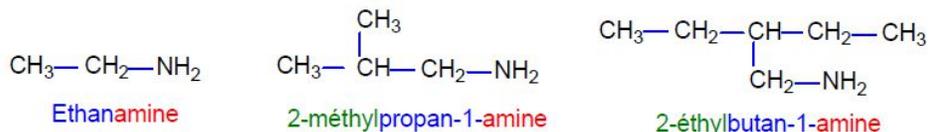


Les groupements R, R' et R'' peuvent être identiques ou différents.



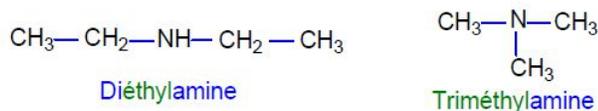
- Amines primaires:

- L'alcane ayant la plus longue chaîne correspond à la chaîne principale (+ suffixe "amine").
- Si le groupement alkyle est ramifié, sa chaîne principale doit contenir le carbone lié au groupe NH₂ (carbone 1 = carbone attaché à l'azote).

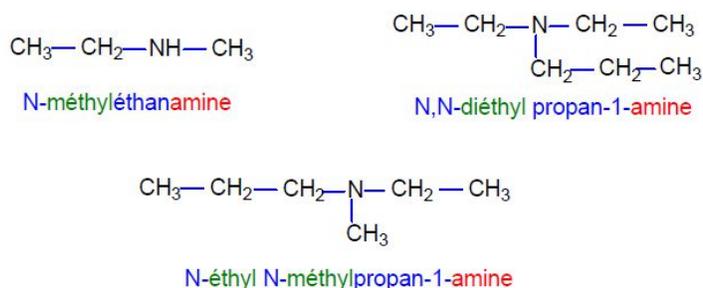


- Amines secondaires et tertiaires:

- Si les groupements alkyles (R) sont identiques : On fait précéder le nom des groupements alkyle du préfixe di ou tri.

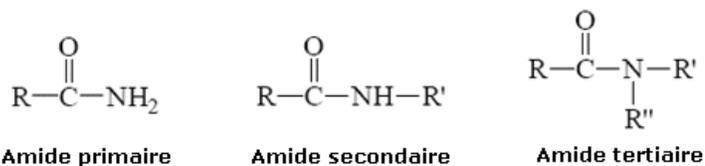


- Si les groupements alkyles (R) sont différents : Le groupement alkyle ayant la plus longue chaîne correspond à la chaîne principale. On énonce les noms des autres groupements devant celui de l'amine, dans l'ordre alphabétique, en les faisant précéder de la lettre N (azote).



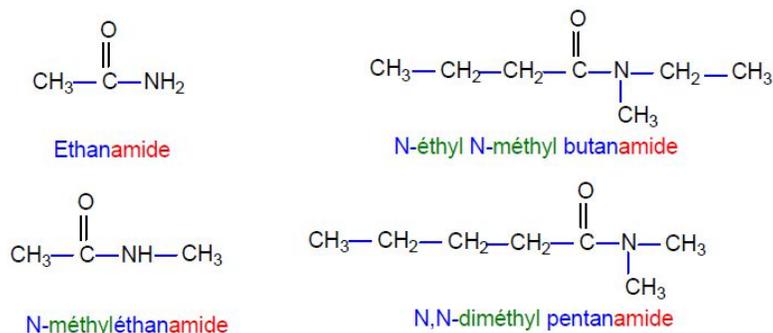
I.4.2.2. Amides : Un amide résulte du remplacement du groupement hydroxyle d'un acide carboxylique par une amine (R-CO-NRR'). Le suffixe "amide" remplace le suffixe "oïque".

Il existe 3 classes d'amides :

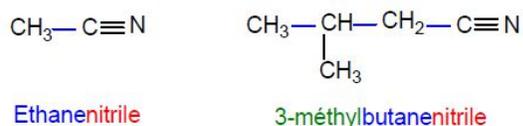


- La substitution des amides est similaire à celle des amines.

- Les préfixes « alkyle » sont précédés de la lettre N (azote).



1.4.2.3. Nitriles : Un nitrile correspond à la formule $\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}$. Le nom dérive de l'alcane correspondant (+ suffixe **nitrile**).



1.5. Classement des fonctions organiques :

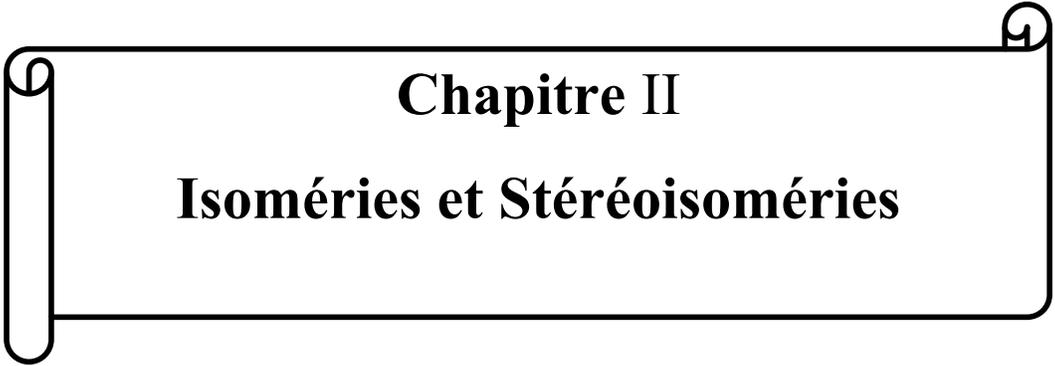
La nomenclature des principales fonctions organiques ainsi que l'ordre de priorité sont donnés dans l'ordre décroissant sur le tableau suivant :

Fonction	Formule	Si la Fonction n'est pas Prioritaire (préfixe)	Si la Fonction est Prioritaire (suffixe)
Acide carboxylique	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{OH} \end{array}$	Carboxy.....	Acide.....oïque
Anhydride d'acide	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{R}-\text{C} \quad \text{O} \quad \text{C}-\text{R}' \end{array}$	Acyloxy.....	Anhydride..... oïque
Ester	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{OR}' \end{array}$yloxy.....oate deyle
Halogénure d'acide	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{X} \end{array}$	Halogénocarbonyl....	Halogénure de...oyle

Amide		Alcanamido....	Alcanamide
Nitrile	$R-C\equiv N$	Cyano....nitrile
Aldéhyde		formyl....al
Cétone		Oxo....one
Alcool	$R-OH$	Hydroxyl...ol
Thiol	$R-SH$	Mercapto.....thiol
Amine I AmineII AmineIII		Amino.... N-alkylamino.... N,N-dialkylamino....	Alkylamine N-alkyl amine N,N-dialkyl amine
Imine	$R-C=N-$	Imino....imine
Ether-oxyde	$R-O-R$	Alkoxy.....	Oxyde de R (..yle) et de R' (..yle)
Alcène	$-CH=CH-$	ène
Alcyne	$-C\equiv C-$	yne
Alcane	CH_3-CH_2-	ane
Halogénure d'alkyle*	$R-X$	Halogéno.....	

* Les halogénures d'alkyles ne sont jamais prioritaires, ils sont toujours désignés par des préfixes.

Nom des halogénures d'alkyle : préfixes fluoro, chloro, bromo, iodo + nom del'hydrocarbure, précédés des préfixes multiplicateurs (di, tri...) et des indices de position.

A decorative horizontal scroll graphic with a black outline and rounded ends. The scroll is positioned in the center of the page. The text is centered within the scroll.

Chapitre II

Isoméries et Stéréoisoméries

Chapitre II

Isoméries et Stéréoisoméries

II.1. Analyse élémentaire :*II.1.1. Détermination de la formule brute :*

- Soit une molécule A ($C_xH_yO_zN_t$) de masse molaire M_A . Le pourcentage en masse de chaque élément constitutif de cette molécule est donné par la relation suivante :

$$\%X = \frac{Mx \times n}{M_A} \cdot 100 \quad \text{Avec: } Mx = \text{masse de l'élément X}$$

n: nombre d'atome de X

$$\Rightarrow \frac{M_A}{100} = \frac{Mx \times n}{\%X}$$

- En appliquant cette relation à tous les autres éléments, on obtient :

$$\frac{M_A}{100} = \frac{M_C \cdot x}{\%C} = \frac{M_H \cdot y}{\%H} = \frac{M_O \cdot z}{\%O} = \frac{M_N \cdot t}{\%N}$$

↔

$$\frac{M_A}{100} = \frac{12 \times x}{\%C} = \frac{y}{\%H} = \frac{16 \cdot z}{\%O} = \frac{14 \cdot t}{\%N}$$

Où x, y, z et t sont le nombre d'atomes de C, H, O et N dans la molécule A.

Exemple :

- L'analyse (élémentaire) pondérale d'un composé organique $C_xH_yO_z$ donne un pourcentage : $\%C = 80,6$, $\%H = 7,46$. La masse molaire est de l'ordre de 135 g/mole. Quelle est la formule brute de ce composé ?

$$\frac{M_A}{100} = \frac{M_C \cdot x}{\%C} \quad x = \frac{M_A \cdot \%C}{M_C \cdot 100} = \frac{135 \times 80,6}{12 \times 100} \approx 9$$

$$\frac{M_A}{100} = \frac{M_H \cdot y}{\%H} = \frac{y}{\%H} \Rightarrow y = \frac{M_A \cdot \%H}{M_H \times 100} = \frac{135 \times 7,46}{100} \Rightarrow y = 10$$

$$\%O = 100 - (\%C + \%H) = 100 - (80,6 + 7,46) = 11,94\%$$

$$\frac{M_A}{100} = \frac{M_O \cdot z}{\%O} \Rightarrow z = \frac{M_A \cdot \%O}{M_O \cdot 100} = \frac{135 \times 11,94}{16 \times 100} \approx 1$$

La formule brute de ce composé est $C_9H_{10}O$.

II.1.2. Détermination de degré d'insaturation :

C'est un calcul qui permet d'avoir quelques indications sur la structure d'une molécule. Nous limiterons l'étude aux seules molécules organiques.

- Une molécule organique qui possède n_C atomes de carbone est saturée lorsque elle possède $n_H = (2n+2)$ atomes d'hydrogène, ce qui correspond à la formule brute C_nH_{2n+2} de l'alcane acyclique en C_n .
- Une molécule de formule C_nH_{2n} présente un déficit de 2 atomes H, soit une molécule de dihydrogène par rapport à la formule C_nH_{2n+2} : on dit qu'elle possède une insaturation.

Définition :

Le degré d'insaturation d'une molécule est le nombre de cycles et de liaisons multiples qu'elle comporte.

- La présence d'une insaturation dans la molécule C_nH_{2n} indique que celle-ci possède une double liaison C=C (éthène : C_2H_4 , propène : C_3H_6 ...) ou qu'elle est cyclique (cyclopropane : C_3H_6 , cyclohexane : C_6H_{12} ...). Il peut aussi s'agir d'une double liaison C=O dans les composés contenant de l'oxygène.
- Quand la molécule possède des atomes autres que C et H, on peut aussi évaluer le nombre d'insaturations :

$$N_i = (2n_C + 2 - n_H + n_N - n_X) / 2$$

Avec:

N_i : le nombre d'insaturations ou de cycle

n_C : le nombre d'atomes de carbone

n_H : le nombre d'hydrogène

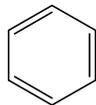
n_N : le nombre d'atome d'azote

n_X : le nombre d'atome d'halogène

A noter que le nombre d'oxygène ne rentre pas en compte dans le calcul.

Exemple:

Le benzène C_6H_6 : $N_i = (2 \cdot 6 + 2 - 6) / 2 = 4$ soit 3 insaturations et 1 cycle

**II.2. Définition de l'isomérie :**

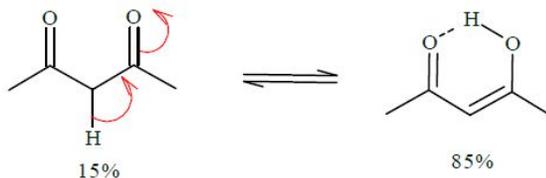
Les isomères sont des espèces chimiques de même formule brute qui diffèrent par :

- l'ordre ou la nature des liaisons (**isomérie de constitution**),
- ou par la disposition des atomes dans l'espace (**stéréoisomérie**).

II.2.1. Isomérie plane ou Isomérie de constitution :

II.2.1.1. Isomérie de constitution : on appelle **isomères de constitution**, deux molécules qui possèdent la même formule brute mais ont des formules développées planes différentes. Les

Dans la plupart des cas la forme cétonique est très largement majoritaire. Cependant avec les β -dicétones, c'est la forme énolique, stabilisée par la liaison hydrogène, qui est prédominante.



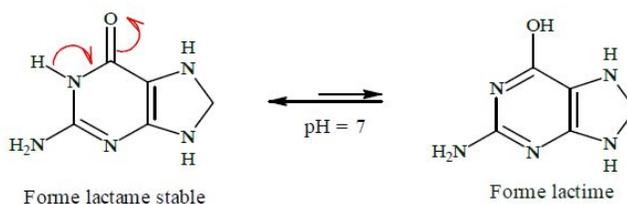
- **Tautomérie imino-énaminique :**

La forme imine est très souvent largement majoritaire.



- **Tautomérie lactamo-lactamique :**

Ce type de tautomérie se rencontre avec les bases puriques et pyrimidiques des acides nucléiques ADN et ARN. A pH= 7, c'est la forme lactame qui est présentée.

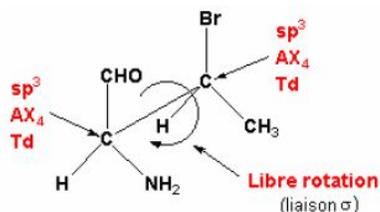


II.2.2. Stéréoisomérisie :

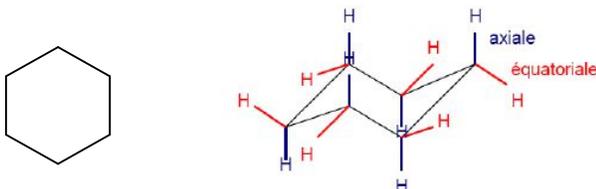
On appelle stéréoisomères, des isomères qui ont la même formule développée plane mais qui diffèrent par l'arrangement spatial (disposition géométrique) de leurs atomes.

Il existe différentes manières de représenter les stéréoisomères dans l'espace :

a) Représentation perspective (ou perspective cavalière) :

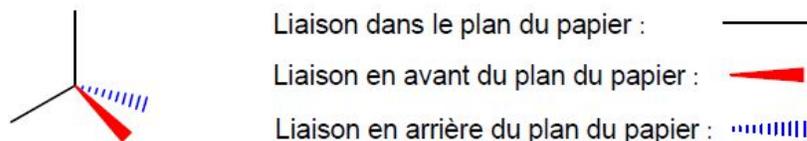


La représentation en perspective est essentiellement utilisée pour des molécules cycliques :

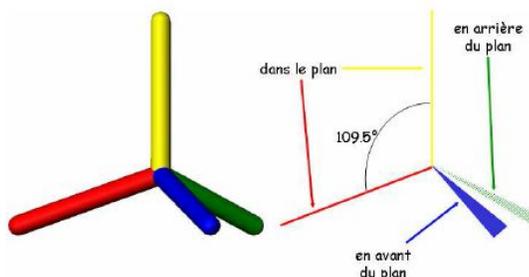


b) Représentation projective ou convention de Cram :

Elle consiste à représenter une liaison par convention :



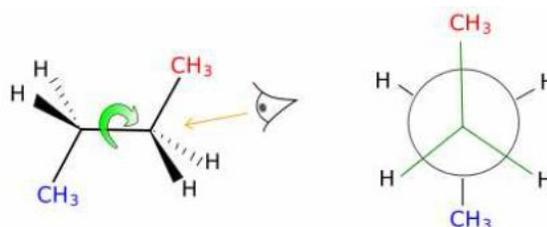
On place généralement la chaîne hydrocarbonée la plus longue dans le plan de la figure.

**c) Projection de Newman:**

Dans la représentation de Newman, la molécule est regardée dans l'axe d'une liaison simple C-C entre deux atomes de carbone voisins.

Les liaisons issues des deux atomes sont projetées sur un plan perpendiculaire à l'axe de la liaison étudiée :

- Les liaisons de l'atome le plus proche (de l'observateur) sont représentées par des segments partant du même point, formant des angles de 120° .
- Le second carbone (le plus éloigné de l'observateur), éclipsé par le premier, est représenté par un cercle. Les liaisons de cet atome sont représentées par des segments s'arrêtant à la périphérie du cercle.

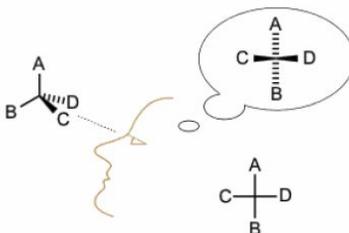


La Projection de Newman d'un composé organique permet d'étudier ses différentes **conformations** (on passe d'un conformère à un autre par rotation autour d'une liaison simple C-C).

d) Projection de Fischer :

En projection de Fischer, les liaisons sont représentées par des traits pleins verticaux et horizontaux, selon les conventions suivantes :

- Les traits verticaux représentent les liaisons en arrière du plan de la figure.
- Les traits horizontaux représentent les liaisons en avant du plan de la figure.
- la chaîne carbonée la plus longue est placée verticalement et numérotée de haut en bas.
- Le chaînon de plus faible indice (le plus souvent associé au carbone le plus oxydé) est placé en haut.



Cette représentation est utilisée, essentiellement en biochimie pour représenter les sucres et les acides aminés.

Les stéréoisomères peuvent être des isomères de configuration ou des isomères de conformation :

II.2.2.1. Isométrie de configuration :

Les stéréoisomères de configuration sont des molécules qui ne sont pas *superposables*. Ce sont des espèces isolables qui possèdent des propriétés physico-chimiques différentes. Pour passer d'une configuration à une autre, il faudrait **rompre des liaisons**, ce qui demanderait beaucoup d'énergie.

A température ordinaire, l'agitation thermique ne suffit pas. On peut donc séparer les deux stéréoisomères.

On distingue deux types de stéréoisomères de configuration :

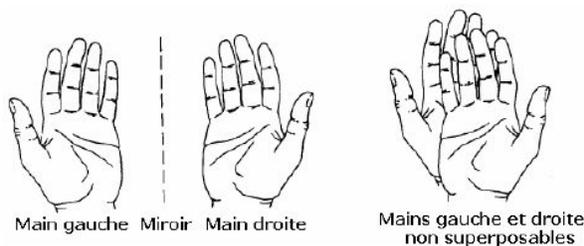
- **Les énantiomères,**
- **Les diastéréoisomères.**

II.2.2.1.1. Isométrie optique et Énantiométrie :

a) Chiralité :

La **chiralité** d'un objet désigne sa propriété de ne pas être superposable à son image dans un miroir plan. Plusieurs composés qui existent dans les organismes vivants sont chiraux.

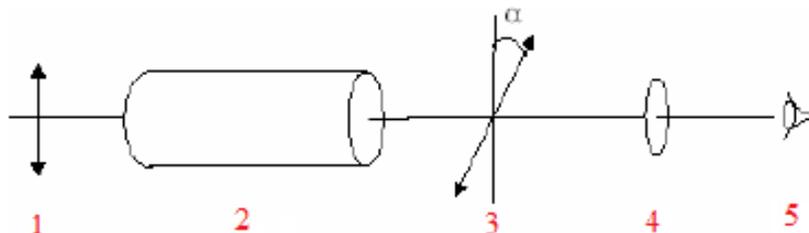
- Une main est un objet chiral.



- Les 2 stéréoisomères, images non superposables, sont appelés **énantiomères** ou **isomères optiques**.

b) Activité optique :

L'activité optique est mesurée à l'aide d'un polarimètre. Pour cela la substance chirale placée dans la cuve du polarimètre :



- (1) : Lumière polarisée
 (2) : Cellule contenant l'échantillon
 (3) Plan de polarisation ayant subi une rotation
 (4) Analyseur
 (5) Observateur

Si un faisceau de lumière polarisée traverse une cuve contenant un des énantiomères d'une substance chirale, à la sortie de la cuve on observe une déviation du plan de polarisation de la lumière d'un angle α . On dit alors que la substance a fait tourner le plan de déviation de la lumière d'un polarisée d'un angle α , donc elle est **optiquement active** ou **chirale**.

De très nombreux composés, sous des états physiques différents, sont optiquement actifs : quartz (solide), essence de térébenthine, des halogénoalcanes (liquide), vapeur de camphre (gaz)...etc. Mais cette propriété est plutôt exploitée en solution, le solvant étant choisi inerte sur la lumière polarisée (eau).

- Loi de Biot :

Pour caractériser une substance optiquement active, on définit son pouvoir rotatoire spécifique

$[\alpha]_{\lambda}^{25}$. Celui-ci est donné par la loi de Biot :

$$[\alpha]_{\lambda}^{25} = \frac{\alpha}{l \times c}$$

α : angle de rotation de la lumière.

l : longueur de substance traversée par la lumière polarisée.

c : concentration de la substance chirale.

Lorsque l'énantiomère fait tourner le plan de polarisation de la lumière polarisée vers la droite

ou (α est positif), l'énantiomère est dit *dextrogyre* ou (d) ou (+). Dans la cas contraire, vers la gauche il est dit *lévogyre* ou (l) ou (-).

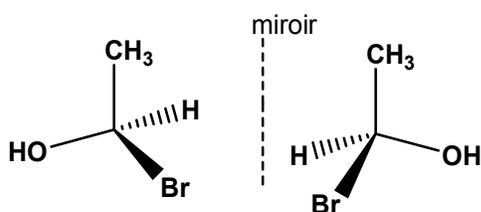
Ainsi l'un des deux énantiomères d'une molécule va dévier la lumière polarisée dans un sens, tandis que l'autre énantiomère va la dévier en sens contraire, d'où leurs noms isomères optiques ou inverses optiques.

Un mélange racémique est optiquement inactif car il contient deux énantiomères en quantité équimolaire et a un pouvoir rotatoire nul, il est noté par (\pm).

c) Enantiomères :

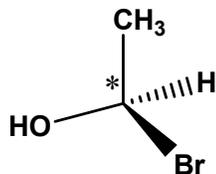
Les énantiomères sont deux molécules l'image l'un de l'autre et ne sont pas superposables.

Exemple :

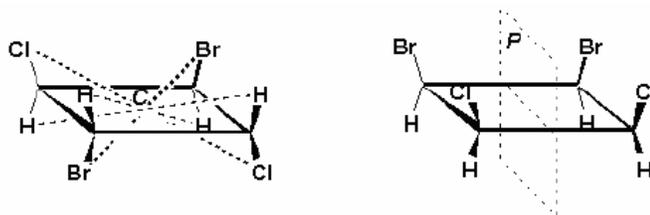


d) Carbone asymétrique (C*) :

Un C* est un carbone tétraédrique hybride (sp^3) lié à 4 atomes (ou groupements d'atomes) différents.



- Une molécule contenant un carbone asymétrique (C*) est chirale.
- Certaines molécules possèdent des carbones chiraux (C*), mais sont toutefois superposables à leur image dans un miroir. Les molécules suivantes possèdent plusieurs carbones asymétriques :



Par contre, elles possèdent aussi un **centre de symétrie** ou un **plan de symétrie**. Posséder un centre de symétrie ou un plan de symétrie implique qu'une molécule pourra toujours être superposée à son image dans un miroir.

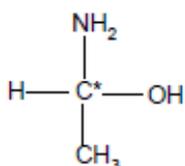
e) Règles de Cahn-Ingold-Prelog (C.I.P.) :

- La façon dont les énantiomères s'organisent dans l'espace permet d'attribuer par convention une **configuration** dite **absolue** à chacun d'eux.
- Dans tous les cas, la nature de la configuration adoptée par convention, sur la base d'un classement par rang de priorité des substituants.

Les règles qui permettent de déterminer l'ordre de priorité des quatre substituants sont les suivantes :

- On classe les substituants par ordre décroissant des numéros atomique des atomes directement liés au centre d'asymétrie.

Par exemple dans la molécule :

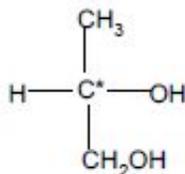


- Les atomes directement liés au carbone assymétrique C* sont N, O, C et H. Leur classement par ordre croissant de Z est ${}_8\text{O} > {}_7\text{N} > {}_6\text{C} > {}_1\text{H}$.

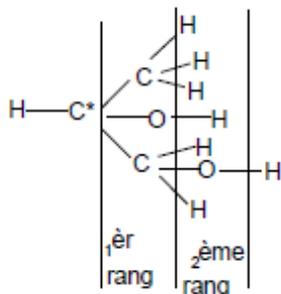
Donc, les substituants se succèdent dans l'ordre : $-\text{OH} > -\text{NH}_2 > -\text{CH}_3 > -\text{H}$.

- pour deux atomes isotopes, la priorité diminue avec la masse (D = deutérium > H).
- Si les atomes directement attachés à un centre chiral sont identiques, on compare alors les atomes de 2^{ème} rang. Si c'est nécessaire, on considèrera les atomes en 3^{ème}, 4^{ème} position...

Exemple :

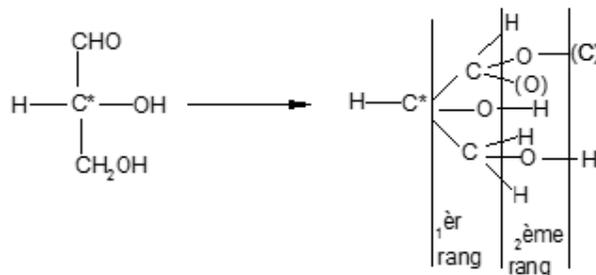


D'ou le classement : $-\text{OH} > -\text{CH}_2\text{OH} > -\text{CH}_3 > -\text{H}$

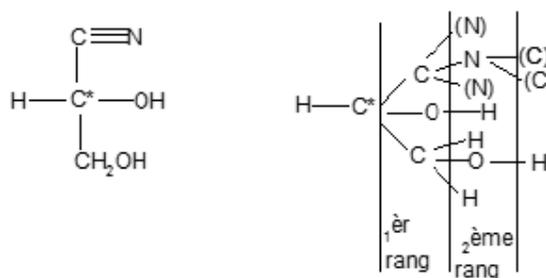


➤ Les doubles ou triples liaisons sont décomposées en 2 ou 3 liaisons simples.

Exemple :



Donc : $-OH > -CHO > -CH_2OH > H$



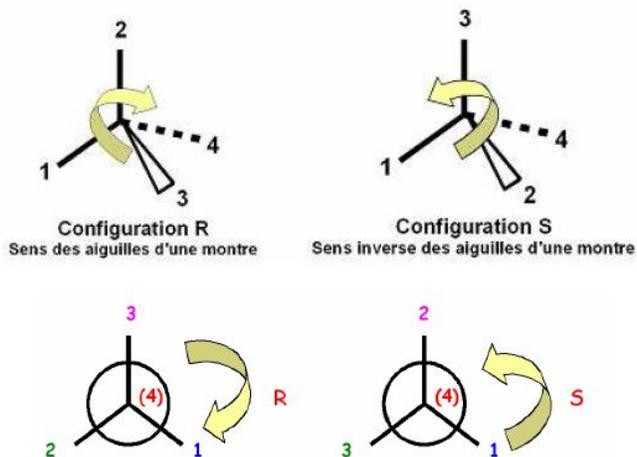
Donc : $-OH > -C\equiv N > -CH_2OH > H$

f) Détermination de la configuration absolue :

Les quatre substituants 1, 2, 3, 4, de l'atome de carbone asymétrique (C^*) sont placés par **ordre de priorité décroissante**: $1 > 2 > 3 > 4$.

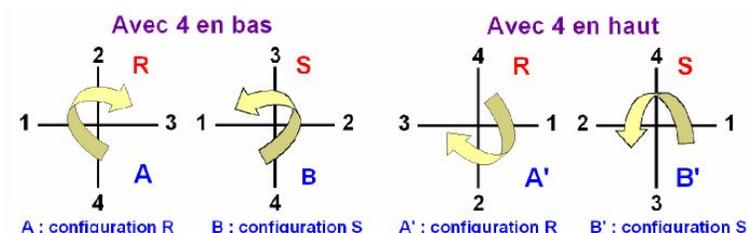
L'observateur étant placé de façon opposée à la liaison C^*-4 :

- Si l'ordre de priorité des groupes $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$ suit la rotation des aiguilles d'une montre, la configuration est **R** (rectus, latin, droit).
- Si l'ordre de priorité suit la rotation inverse des aiguilles d'une montre, la configuration est **S** (sinister, latin, gauche). Le symbole est ajouté sous forme de préfixe au nom de la molécule.



La détermination des configurations absolues R et S peut se faire directement sur la projection de Fischer. Pour cela il faut suivre les règles suivantes :

- **1er cas** : 4 se trouve en position verticale, le sens de rotation $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$ donne directement la configuration absolue.
- **2ème cas** : 4 se trouve en position horizontale, la séquence $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$ indique l'inverse de la configuration absolue.

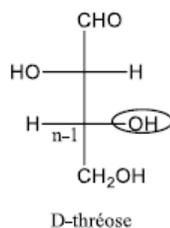


➤ Nomenclature Det L de Fischer :

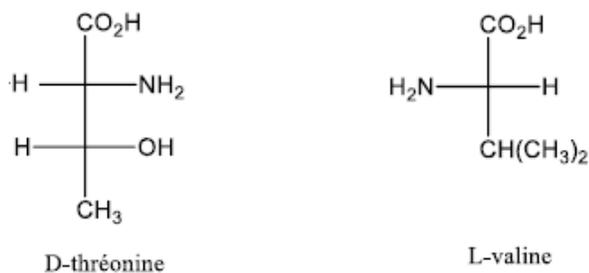
Cette nomenclature est utilisée dans la série des oses et des acides aminés.



- Selon la projection de Fischer, quand -OH se situe à droite on a la nomenclature D, s'il est situé à gauche on a L.
- Par référence de D-glycéraldéhyde, si une molécule appartient à la famille des oses et contient plusieurs C*, le -OH du carbone (n-1) est situé à droite.



Le groupe amino est pris comme référence dans le cas des acides aminés :

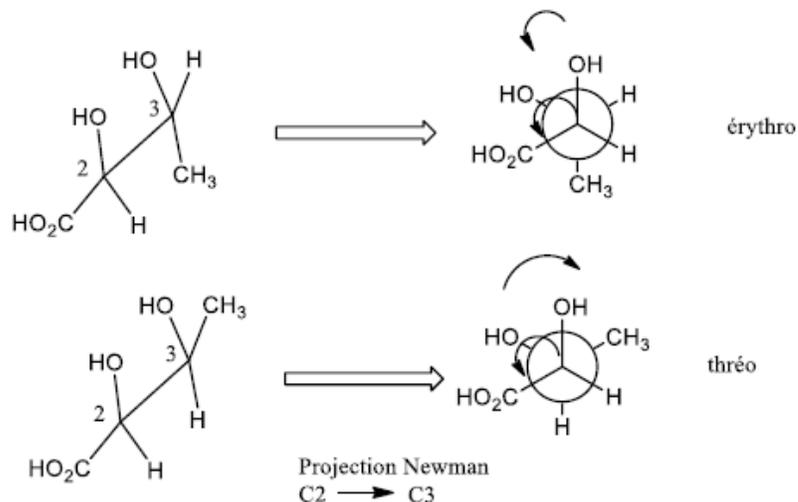


La plupart des acides aminés jouant un rôle dans les processus biologiques appartiennent à la série L.

➤ **Nomenclature érythro-thréo-méso**

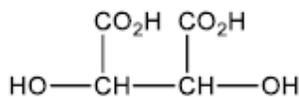
Deux carbones asymétriques doivent avoir au minimum deux couples de substituants identiques.

On appelle **érythro** si les sens de rotation sont identiques pour chaque carbone asymétrique selon (CIP) et si les sens de rotation sont opposés on aura le **thréo**.

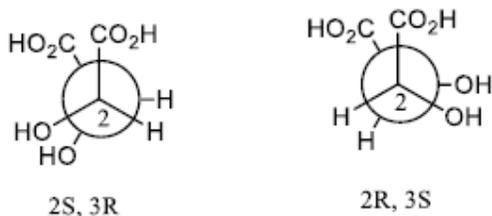


Dans le cas des substituants identiques :

L'acide 2,3- dihydroxybutane-1,4-dioïque (appelé acide tartrique) possède également deux carbones asymétriques mais les isomères (2R, 3S) et (2S,3R) sont identiques car les substituants des deux carbones sont les mêmes.



Dans la représentation de Newman, la conformation éclipsée montre que la molécule possède un plan de symétrie (perpendiculaire à la liaison C2 - C3) :



Cette molécule n'est donc pas chirale (elle est superposable à son image dans un miroir) malgré qu'elle possède 2C* elle est appelée **méso** optiquement inactive.

II.2.2.1.2. Isométrie géométrique et Diastéréoisométrie:

Les diastéréoisomères sont des stéréoisomères de configuration qui ne sont pas image l'un de l'autre dans un miroir. Les diastéréoisomères, à la différence des énantiomères, ne possèdent pas les mêmes propriétés physico-chimiques ; ils peuvent donc être plus facilement séparés par distillation, recristallisation ou chromatographie.

La diastéréoisométrie peut être due, soit à :

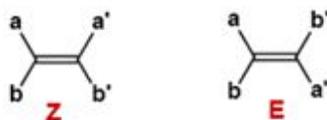
- Présence d'une double liaison (Isométrie géométrique).
- Existence de plusieurs carbones asymétriques.

a) Isométrie géométrique des éthyléniques :

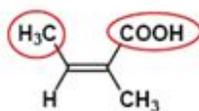
La présence d'une double liaison C=C (éthylénique), C=N (imine...) ou N=N (diazonium) empêche la rotation des deux atomes l'un par rapport à l'autre. Par conséquent, si chacun de ces deux atomes porte deux groupements différents, il peut exister deux configurations distinctes appelées stéréoisomères géométriques ou diastéréoisomères de type Z/E.

Pour les nommer, on utilise les règles (C.I.P) qui permettent de classer les groupements sur chaque carbone :

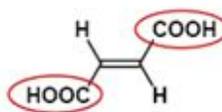
- si les deux groupements prioritaires **a** et **a'** sont du même côté de l'axe de la double liaison, il s'agit de l'isomère **Z** (de l'allemand Zusammen qui signifie ensemble).
- si **a** et **a'** sont de part et d'autre de la double liaison, il s'agit de l'isomère **E** (de l'allemand Entgegen qui signifie opposé).



Nomenclature Z/E :



acide (Z)-2-méthylbut-2-énoïque



acide (E)-but-2-ènedioïque

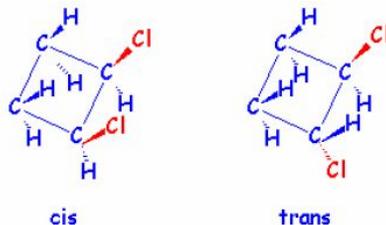
De manière générale, les configurations Z sont plus rares car les groupements prioritaires (souvent les plus volumineux) sont déstabilisés par leur *encombrement stérique*.

b) Isométrie cyclanique Cis / Trans :

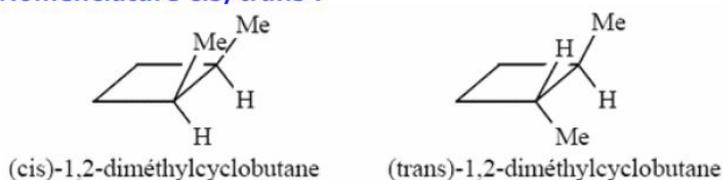
La diastéréoisométrie cis/trans est utilisée dans les composés cycliques qui portent deux substituants R identiques.

Elle repose sur la position relative des deux substituants :

- si les 2 substituants se trouvent du même côté d'un plan défini par le cycle ; il s'agit de l'isomère " **Cis**".
- Si les 2 substituants se trouvent de part et d'autre du plan du cycle ; c'est l'isomère " **Trans**".

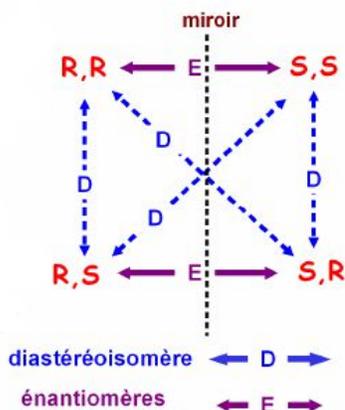


Nomenclature cis/trans :



c) Molécules comportant plusieurs C* :

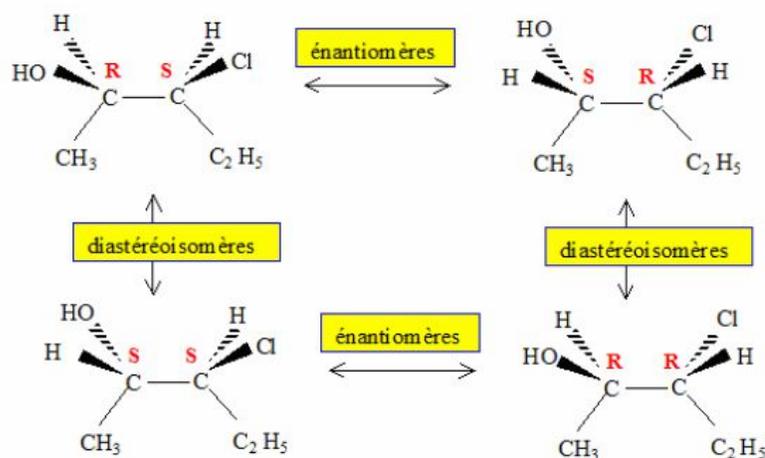
Une molécule contenant **plus d'un carbone asymétrique** n'est **pas nécessairement chirale**. Pour une structure donnée, il n'existe qu'une molécule image dans un miroir ; les autres structures possibles sont des diastéréoisomères.



Quand une molécule possède plusieurs carbones asymétriques, on prévoit 2 configurations possibles pour chacun. Il peut donc exister 2^n stéréo-isomères. Cette règle permet de prévoir le nombre maximal de stéréo-isomères, mais si certains substituants sont identiques ce nombre maximal ne sera pas atteint (car le nombre d'arrangements possible est plus petit).

Règle: si une molécule contient **n** carbones asymétriques, le nombre de stéréoisomères est 2^n (des éléments de symétrie interne diminuent ce nombre).

Nomenclature R/S pour une molécule à 2C* :

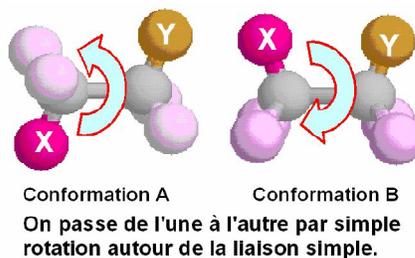


II.2.2.2. Isomérisation de conformation :

II.2.2.2.1. Définition:

Deux conformères représentent la même molécule, dans des dispositions spatiales et état d'énergie différents. Le passage d'une conformation à une autre se fait par simple rotation autour d'une liaison simple (liaison σ), sans rupture de liaison. Ce passage ne nécessite une petite énergie et se fait rapidement à température ambiante et le même composé existe successivement sous différentes conformations en équilibre entre elles.

D'une manière générale, les différents conformères d'une même molécule ne constituent pas des espèces chimiques distinctes. En effet, la faible barrière énergétique qui les sépare, ne permet pas de les séparer dans les conditions ordinaires (25°C, 1 atm).



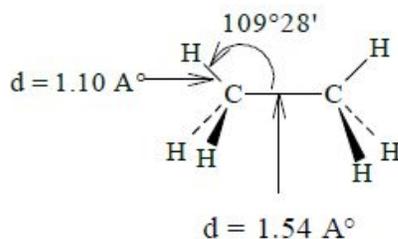
II.2.2.2.2. Analyse conformationnelle:

C'est l'étude des équilibres entre les différentes conformations d'une même molécule. La barrière d'énergie à franchir pour passer d'une conformation à l'autre est faible, ce qui explique que les molécules tournent librement autour de la liaison C-C.

A. Isomérisation conformationnelle en série aliphatique :

a) Les conformations de l'éthane : CH₃-CH₃ :

La molécule de l'éthane est formée de deux carbones hybridés en sp³, donc on peut la représenter à l'aide de deux tétraèdres réguliers ayant un sommet commun :



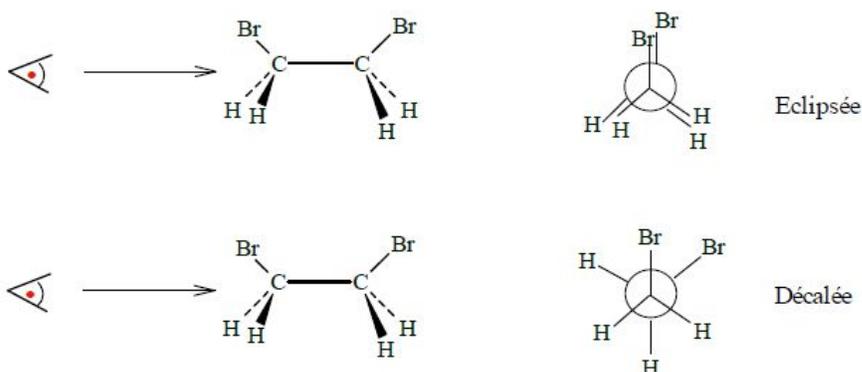
La représentation spatiale la mieux adaptée pour l'analyse conformationnelle est la projection de Newman.

■ Représentation de Newman :

L'éthane et ses dérivés se représentent en effectuant une projection dans la direction de la liaison C-C. Les carbones de cette liaison sont figurés respectivement par un point (carbone situé à l'avant) et par un cercle (carbone situé à l'arrière).

Exemple : Représentation de 1,2-dibromoéthane

Les substituants peuvent être en position éclipsée (c'est-à-dire l'un en face de l'autre) mais c'est une position peu stable à cause de l'encombrement stérique, ou bien en position décalée pour donner une conformation stable.



➤ Conformation de la molécule de l'éthane : $\text{H}_3\text{C} - \text{CH}_3$

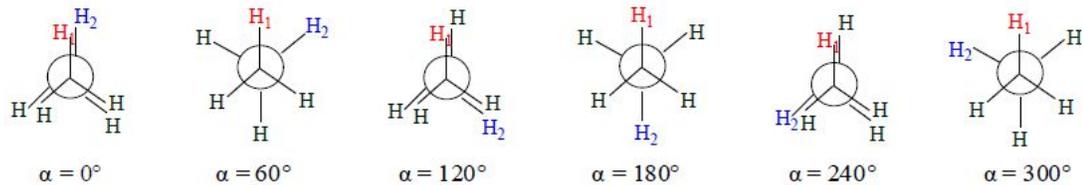
Deux conformations privilégiées peuvent être représentées :



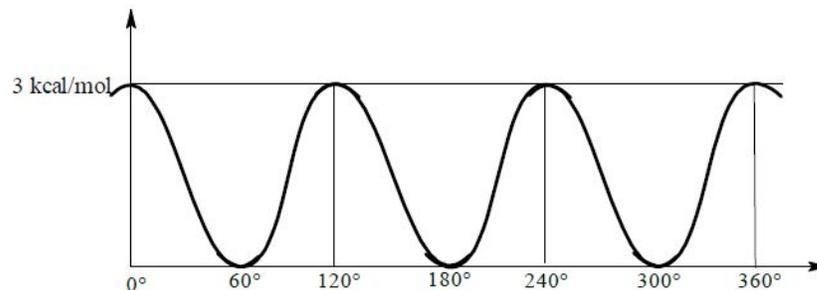
Ces deux stéréoisomères ne se différencient que par rotation autour de la liaison carbone-carbone. La barrière énergétique à franchir pour le passage par la conformation éclipsée est d'environ 3 kcal/mol.

La conformation éclipsée de l'éthane, c'est-à-dire celle pour laquelle l'angle (α) formé par les plans H1-C-C et C-C-H2 est égal à 0° , 120° , 240° , représente l'état énergétique le plus élevé. La conformation décalée est la plus stable car les atomes d'hydrogènes sont les plus éloignés les uns

des autres. Elle est obtenue pour des valeurs de l'angle α (H1-C-C-H2) respectivement égales à 60° , 180° ou 300° .

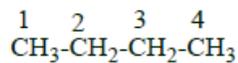


Le diagramme d'énergie potentielle en fonction de l'angle de rotation α :

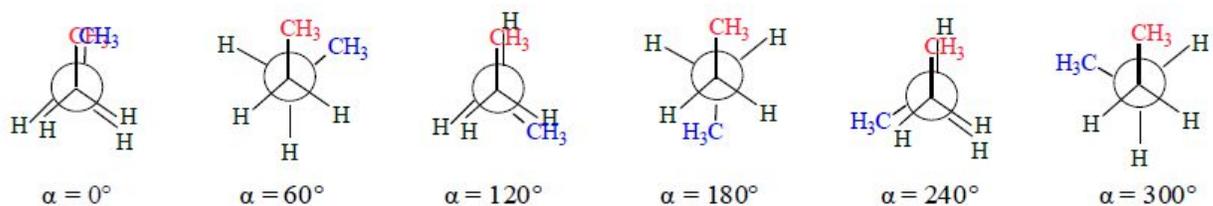


D'après ce diagramme d'énergie, il existe deux formes possibles pour les conformères en projection de Newman. Sur ces deux conformères, la conformation éclipsée n'est pas stable, tout au moins elle est moins stable que la conformation décalée.

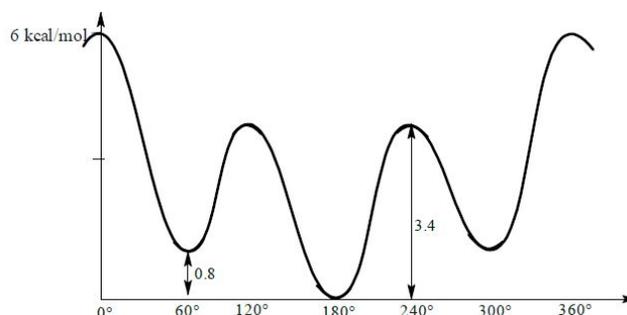
➤ Conformation de la molécule de butane :



On observe la molécule selon l'axe C₂-C₃



Les différentes représentations de la molécule de butane expliquent les variations de l'énergie potentielle en fonction de l'angle α (C1-C2-C3-C4) correspondant aux rotations autour de l'axe C2-C3.



Le diagramme de n-butane présente deux valeurs de minimum différentes et deux valeurs de maximum :

Pour $\alpha = 0^\circ$ et 360° max, conformation éclipsée C1-C4 $E = 6 \text{ kcal.mol}^{-1}$

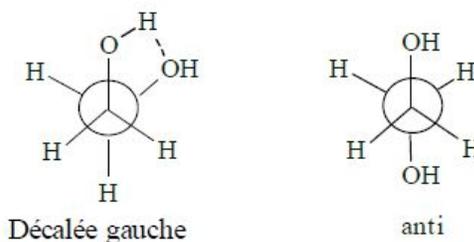
Pour $\alpha = 60^\circ$ et 300° mini, conformation décalée gauche $E = 0,8 \text{ kcal.mol}^{-1}$

Pour $\alpha = 120^\circ$ et 240° max, conformation éclipsée $E = 3,4 \text{ kcal.mol}^{-1}$

Pour $\alpha = 180^\circ$ mini, conformation décalée anti C1-C4 $E = 0 \text{ kcal.mol}^{-1}$

Remarque : dans certains cas ce n'est pas la conformation anti qui est la plus stable, mais c'est la conformation décalée gauche qui est la plus stable ceci est dû à l'existence des interactions stabilisantes.

Exemple : HO-CH₂-CH₂-OH

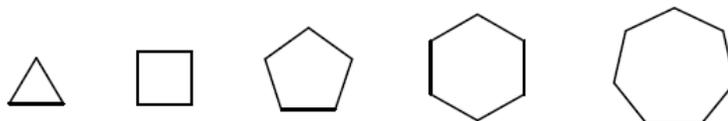


La conformation la plus stable est la décalée gauche grâce à l'existence d'une liaison hydrogène qui se forme entre O et H.

B. Conformation des chaînes cyclique :

Il y a possibilité de former un cycle à partir de trois carbones.

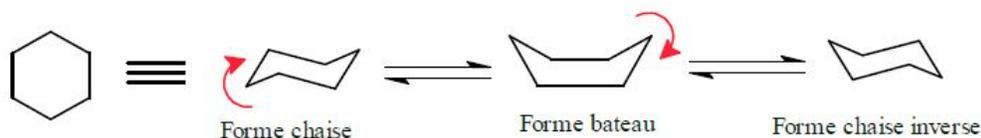
Exemple :



Les composés cyclique à 6 chaînons sont les plus stables et sont intéressants pour la présentation des isoméries conformationnelles. Nous étudierons donc ici les dérivés du cyclohexane.

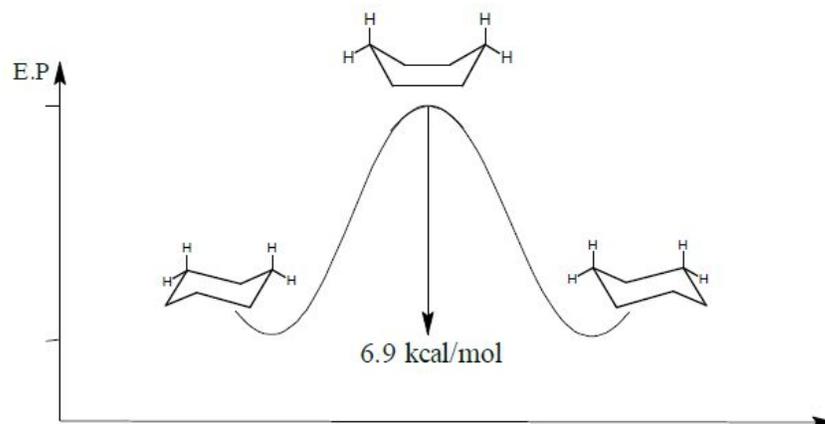
➤ Conformation de la molécule du cyclohexane :

Pour représenter le cyclohexane, il existe trois possibilités : deux formes chaise et une forme bateau. Les flèches rouges représentent la partie qu'il faut tordre pour passer d'une forme à une autre.



On peut passer facilement d'une forme chaise à l'autre forme (chaise inverse) en passant par un intermédiaire forme bateau. Les formes chaises sont plus stables que les formes bateau (6.9 kcal/mol de différence de stabilité).

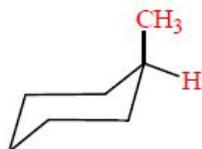
Le diagramme d'énergie entre les différentes conformations (chaise, bateau, chaise inverse) est représenté ci-dessous :



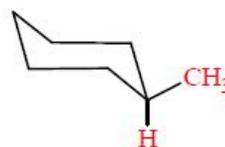
La non stabilité de la conformation bateau par rapport aux deux conformations chaises provient de l'encombrement dû aux deux hydrogènes trop proches sur le conformère bateau.

Positionnement des liaisons axiales et équatoriales :

Tous les substituants en position axiale (Ax) se trouvent en position équatoriale (Eq) lorsqu'on passe à la chaise inverse (et réciproquement).

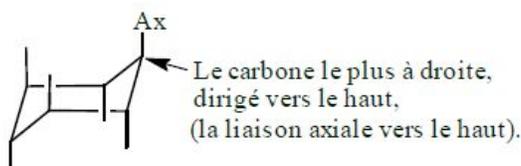


Forme chaise

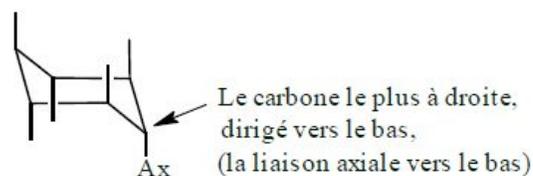


Forme chaise inverse

Pour positionner les liaisons axiales, on regarde l'atome de carbone le plus à droite de conformère. Si cet atome est dirigé vers le haut, alors la liaison axiale est dirigée vers le haut. De plus les deux atomes de carbone voisin auront leurs liaisons axiales dirigées vers le bas (et réciproquement).

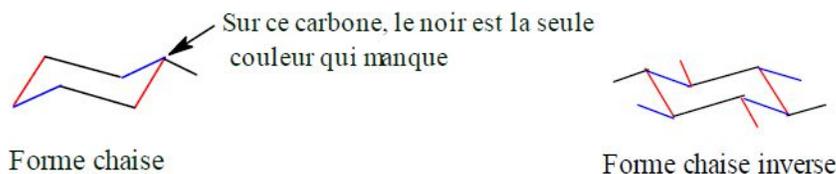


Forme chaise



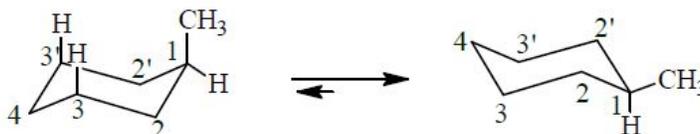
Forme chaise inverse

Pour positionner les liaisons équatoriales, il est nécessaire de voir que dans une forme chaise, les six liaisons qui constituent le cycle sont parallèle deux à deux (voir le schéma ci-dessous). En effet, pour un carbone donné, il suffit de regarder la couleur des deux liaisons qui se lient avec ce carbone et positionner la liaison équatoriale avec la couleur qui manque et qui doit être parallèle aux deux autres liaisons de même couleur.

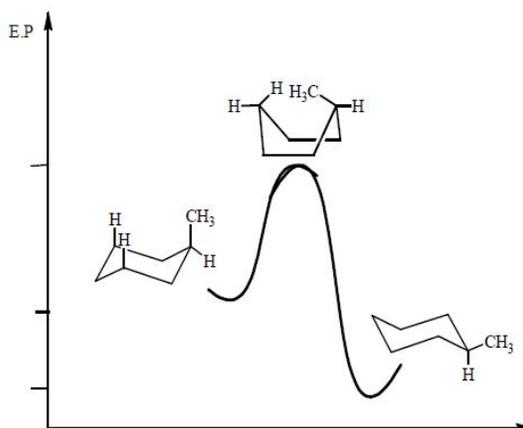


➤ Cyclohexanes monosubstitués :

Les substituants préfèrent être en position équatoriale, car en position axiale, ils subissent des interactions avec les hydrogènes en position 3 et 3' (interactions 1,3 et 1,3' diaxiales).



Le diagramme ci-dessous représente les états énergétiques des trois formes (chaise, bateau et chaise inverse). Le conformère chaise inverse dans lequel le groupe méthyle est en équatoriale est le plus stable avec un niveau d'énergie plus bas.



En générale les substituants les plus encombrants se mettent de préférence en équatorial pour éviter les interactions avec les H axiaux.

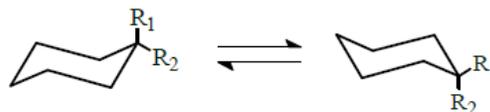
➤ Cyclohexanes disubstitués :

On examinant la molécule de diméthylcyclohexane, les stéréoisomères possibles sont : le 1,1 ; 1,2 ; 1,3 et 1,4. Les configurations possibles pour chaque stéréoisomères sont les conformères : (ax, ax) ; (eq, eq) ; (ax, eq) ; (eq, ax).

Les configurations sont : **cis** si les deux substituants sont du même côté du plan de la molécule et **trans** si les deux substituants sont de part et d'autre du plan de la molécule.

a. Les deux substituants sont sur le même carbone (1,1) :

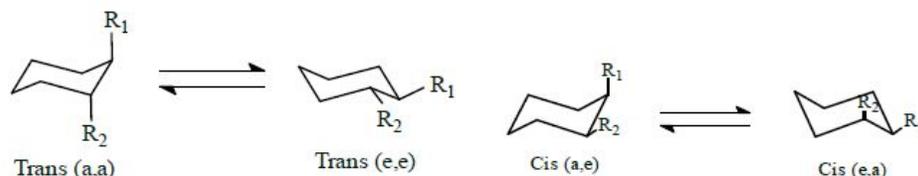
Généralement cet équilibre est déplacé vers la conformation qui met le substituant le plus volumineux en position équatoriale.



b. Les deux substituants sont (1,2) :

Pour trans (a, a) il y a des interactions 1, 3- diaxiales des deux méthyles avec les hydrogènes en position axiale, donc c'est le conformère le moins stable par rapport au conformère trans (e, e).

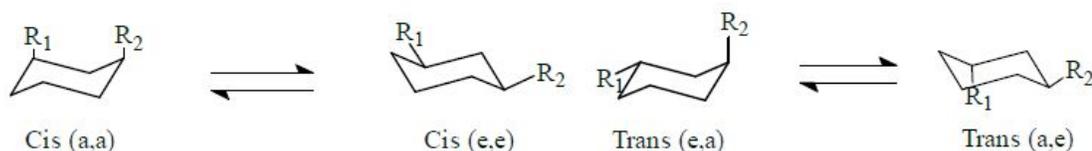
Pour les deux conformères cis, le même nombre des interactions qui se présentent ce qui mène à la même stabilité et on a 50% de (a, e) et 50% de (e, a).



c. Les deux substituants sont (1,3) :

Pour cis (e, e) il n'y a pas d'interaction donc c'est plus stable que cis (a, a) où il y a des interactions de type diaxiale - 1,3.

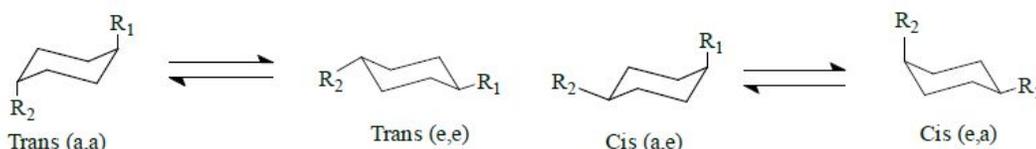
Le nombre des interactions est le même pour les deux conformères trans. Donc même stabilité (50% et 50%).

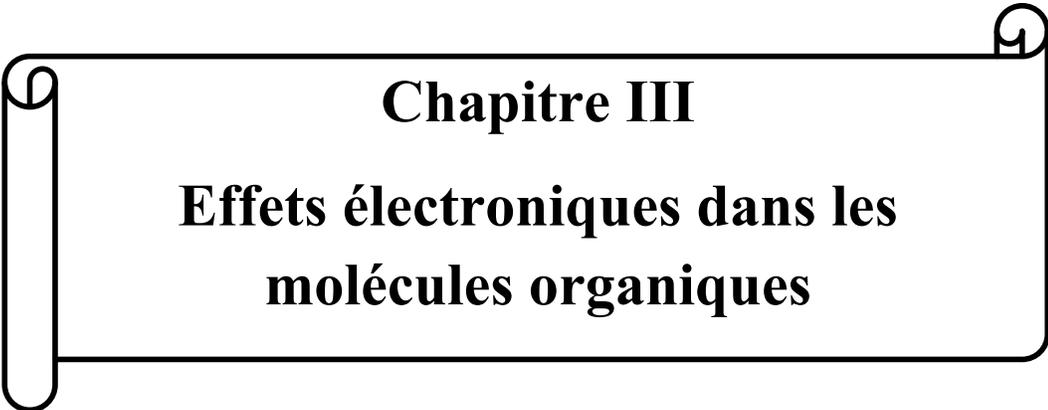


d. Les deux substituants sont (1,4) :

Pour le trans (e, e) il n'y a pas d'interaction donc (e, e) est plus stable que (a, a) où il y a des interactions avec les H de type diaxiale -1, 3.

Le nombre des interactions est le même pour cis (a, e) et cis (e, a), donc même stabilité.



A decorative scroll graphic with a black outline, featuring a vertical strip on the left side and a small circular flourish at the top right corner. The text is centered within the scroll.

Chapitre III

Effets électroniques dans les molécules organiques

Chapitre III

Effets électroniques dans les molécules organiques

On peut classer les effets électroniques en deux catégories, **les effets inductifs** qui sont liés à la polarisation d'une liaison σ , et **les effets mésomères**, qui sont dus à la délocalisation des électrons π . Les deux effets peuvent exister ensemble dans une même molécule. Dans le cas d'une coexistence de deux effets inductif et mésomère de signes opposés, c'est toujours l'effet mésomère qui l'emporte.

III.1. Polarité et Polarisation des Liaisons :*III.1.1. Répartition électronique dans les molécules organiques :*

La répartition électronique au sein d'une molécule détermine en très grande partie sa réactivité. Cette répartition n'est généralement pas symétrique.

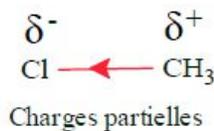
- Lorsqu'une liaison covalente unit deux atomes identiques (X-X), le doublet d'électrons est partagé entre les deux atomes. Le nuage électronique se répartit équitablement sur les deux atomes. Il n'existe donc pas de polarité ($\mu = 0$).
- Si les deux atomes sont différents (X-Y), c'est l'atome le plus électronégatif qui attire le doublet d'électrons. Le nuage électronique n'est plus symétrique : il est déplacé vers l'atome le plus électronégatif : on dit que l'atome le plus électronégatif polarise le nuage électronique. La liaison est alors polarisée.

Exemple : CH_3Cl



Lorsque la liaison est polarisée, l'atome qui attire les électrons possède un excès de charge négative, appelé charge partielle, noté δ^- . L'autre atome se retrouve de ce fait avec un déficit d'électrons, avec une charge partielle δ^+ (δ^+ et δ^- sont égales en valeurs absolues).

Le sens de polarisation (vers quelle atome sont attirés les électrons de liaison) est symbolisé sur une structure par une flèche sur la liaison polarisée.



L'atome attirant à lui les électrons de sa liaison est plus électronégatif que l'autre.

Rappel : L'électronégativité selon Pauling mesure la tendance qu'a un atome dans une molécule à attirer vers lui le nuage électronique.

L'électronégativité augmente de la gauche vers la droite sur une même période, et du bas vers le haut sur une même colonne (voir le tableau ci-dessous).

Tableau.III.1. Electronégativités relatives selon Pauling

H	2.2	→								He	↑			
Li	1	Be	1.5	B	2	C	2.6	N	3	O	3.4	F	4	Ne
Na	0.9	Mg	1.3	Al	1.6	Si	1.9	P	2.2	S	2.6	Cl	3.2	Ar
K	0.8											Br	3	Kr
												I	2.7	Xe

III.2. Effet inductif :

La polarisation de la liaison induit un déplacement d'électrons le long de la liaison σ ; c'est l'effet inductif. En d'autre terme, l'effet inductif est la transmission par des groupements d'atomes de la polarité d'une liaison σ . Cette transmission est gouvernée par l'électronégativité des atomes.



Le centre de densité électronique est déplacé du milieu de la liaison vers l'atome le plus électronégatif (Y).

δ^- représente une charge formelle négative et δ^+ représente une charge formelle positive.

On classe les atomes ou les groupements d'atomes qui provoquent ce phénomène de polarisation à distance en deux catégories :

- Groupements à effet inductif donneur (+I).
- Groupement à effet inductif attracteur (-I).

III.2.1. Groupements à effet inductif donneur (+I) et attracteur (-I) :

- Les effets inductifs donneurs (+I), c'est-à-dire des atomes ou groupements donneurs (moins électronégatifs que le carbone) qui exercent un effet (+I).

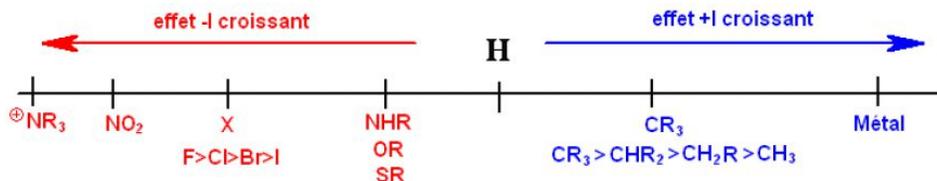
Exemple : les métaux (Na, Mg, ...), les groupes alkyles (CH_3 , C_2H_5 , $(\text{CH}_3)_3\text{C}$...).

- Les effets inductifs attracteurs (-I), c'est-à-dire des atomes ou groupements attracteurs (plus électronégatifs que le carbone) qui exercent un effet (-I).

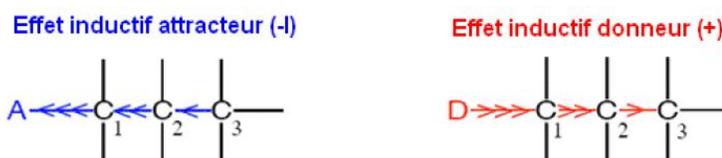
Exemple : F^- , Cl^- , Br^- , OH^- , NH_2^- , CN^- , NO_2^- .

Exemple d'effet attracteur (-I)	Exemple d'effet donneur (+I)
$\delta^+ \quad \delta^-$ $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{Br}$	$\delta^- \quad \delta^+$ $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{MgBr}$
Br a un effet inductif attracteur, il attire les électrons de groupe éthyle.	Le groupe MgBr est donneur d'électron, le groupe éthyle va être plus riche en électron.

Classement des effets inductifs

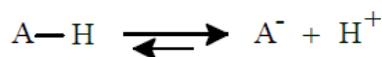


Remarque : L'effet attracteur de A ou donneur de D décroît rapidement avec la distance (pratiquement nulle au-delà de 3 à 4 liaisons).



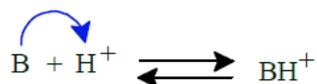
III.2.2. Influence de l'effet inductif sur l'acidité des acides carboxyliques :

Un composé de structure type AH est un acide s'il est capable de donner un proton par rupture de la liaison AH.

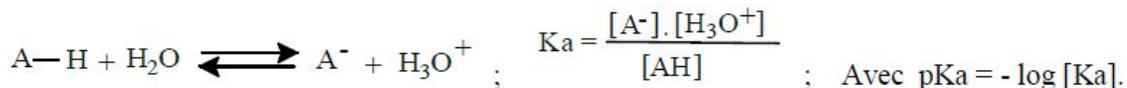


On parle d'acide fort pour un composé fortement dissocié en solution (équilibre déplacé vers la droite).

Un composé de structure B est une base au sens de Bronsted s'il est capable de capturer un proton.



La réaction d'un composé AH avec l'eau permet de déterminer son pKa, valeur qui permet de quantifier son pouvoir acide.

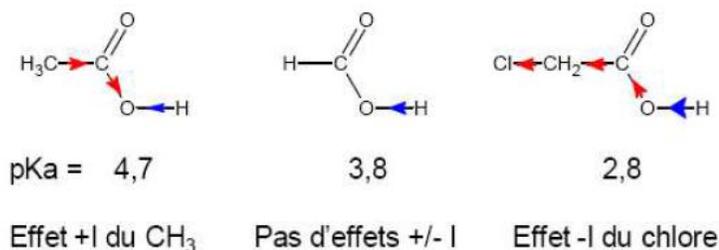


Plus la valeur de pKa est petite, plus l'acide est fort.

La présence d'un groupement donneur (Effet +I) aura tendance à diminuer l'acidité du composé par augmentation de la densité électronique sur l'oxygène du groupement O-H. La polarisation de la liaison O-H diminuera, la rupture de cette liaison sera moins favorisée, et l'acidité sera diminué.

Inversement, la présence d'un groupement attracteur (Effet -I) va augmenter l'acidité car l'oxygène avide d'électron (très électronégatif) va attirer d'autant plus fortement le doublet de la liaison O-H. La polarisation de la liaison O-H augmentera, cette liaison sera donc d'autant plus facile à casser, et le composé sera donc plus acide.

Exemple :



➤ Effet inductif donneur (+I) : R-COOH :

R-	H-	H ₃ C-	H ₃ C-CH ₂ -CH ₂ -
	3,75	4,76	4,82

Le groupement alkyle induit un effet (+I) qui diminue l'acidité.

➤ Effet inductif attracteur (-I) : Y-CH₂-COOH :

Y-	H-	Br-	Cl-	F-	NO ₂ -
	3,17	2,90	2,87	2,59	1,68

L'effet (-I) induit une augmentation de l'acidité. L'effet (-I) augmente avec l'électronégativité de l'atome Y avec sa charge.

➤ Propagation de l'effet inductif : R-COOH :

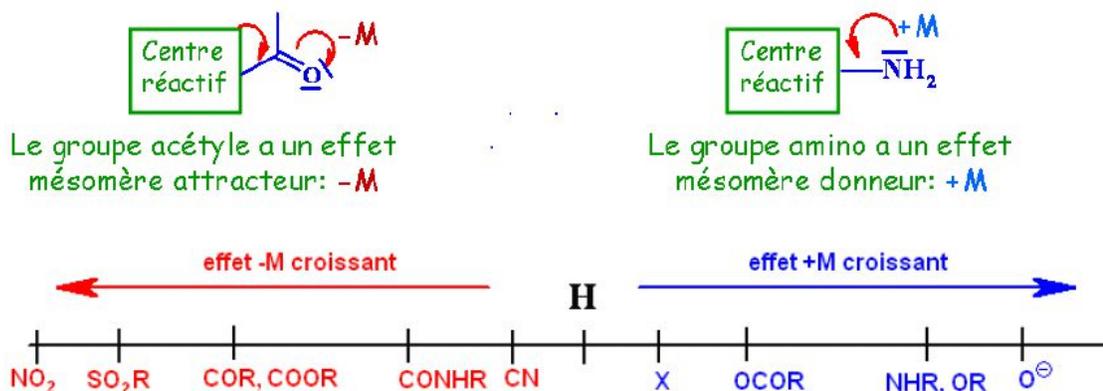
R-	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH—}$ Cl	$\text{CH}_3\text{—CH—CH}_2\text{—}$ Cl	$\text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$ Cl
	2,86	4,05	4,53

L'effet inductif décroît rapidement avec le nombre de liaisons C-C (effet nul au-delà de 3 à 4 liaisons).

III.3. Effet mésomères :

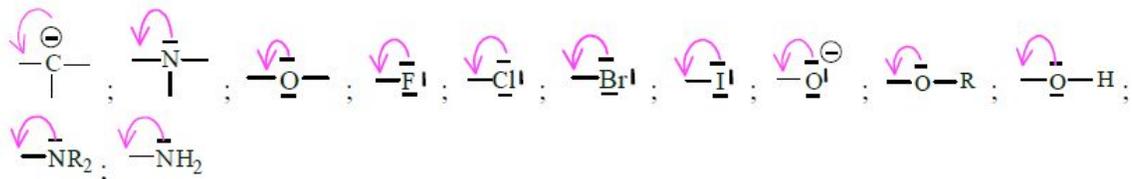
L'effet mésomère est déplacement d'électrons π (liaison multiple) ou n (doublets non liants) sur un squelette moléculaire.

On note deux types d'effets mésomères. Les effets **donneurs** d'électrons (+M) et les effets **attracteurs** d'électrons (-M).

Classement des effets mésomères:**III.3.1. Classement des substituants à effet mésomère :**

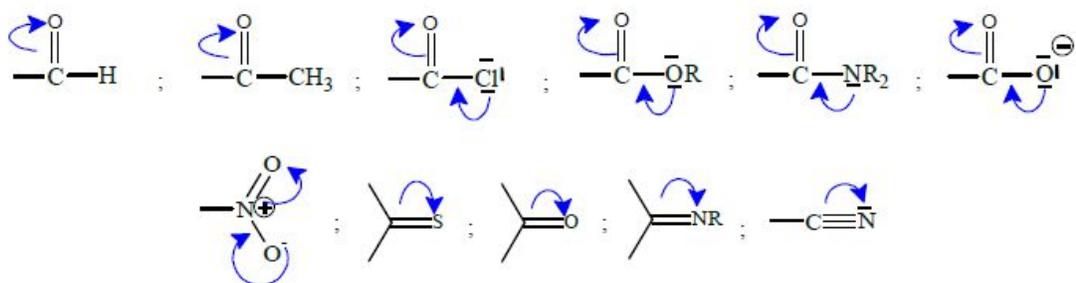
✓ Effet mésomère donneur (+M) :

Un substituant porteur d'un doublet non liant peut le céder pour former des formes mésomères. Un tel substituant qui peut céder un doublet et augmenter la densité d'électrons dans les formes mésomère possède un effet mésomère donneur et est noté +M.



✓ Effet mésomère attracteur (-M) :

Un substituant capable d'attirer et de porter un doublet non liant et ainsi diminuer la densité d'électrons dans les formes mésomères possède un effet mésomère attracteur, noté -M.



III.3.2. Formes mésomères :

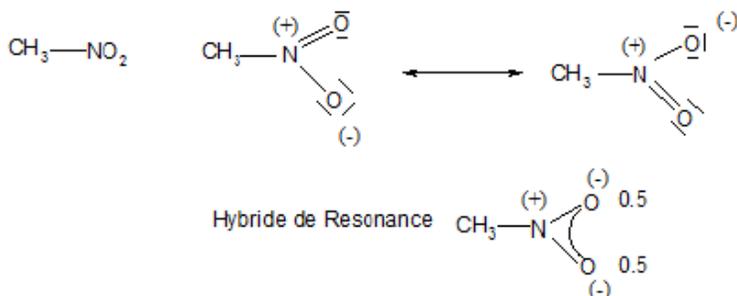
En chimie organique, on rencontre souvent des molécules qui sont décrites correctement par plusieurs structures de Lewis :



Ces deux structures ne diffèrent que par la localisation des électrons p ou n (doublet libre). On passe d'une formule à une autre par simple déplacement de ces électrons.

Les deux représentations de Lewis sont équivalentes et sont appelées **structures de résonance** ou **formes mésomères**.

La molécule réelle est appelée **hybride de résonance** : c'est une combinaison, une hybride de toutes ces structures, c'est-à-dire que sa structure réelle est une moyennes de toutes ces formes limites. Les formes mésomères sont imaginaires mais l'hybride de résonance est bien réel.



Remarque : Pour un composé donné, plus le nombre de formules mésomères est élevé, plus la stabilité est grande.

La mésomérie permet de décrire la délocalisation des électrons π , des doublets d'électrons libres n et des charges dans les molécules conjuguées.

Remarque : La conjugaison est l'alternance entre double et simple liaison dans les molécules insaturées.

Exemple :

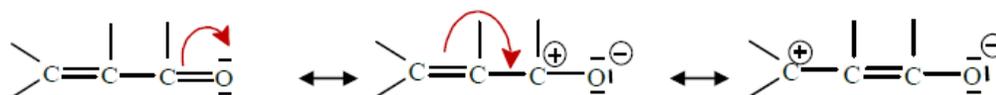
1) Formes limites d'un carbocation ou d'un carbanion :



2) Délocalisation d'un doublet libre sur la double liaison :



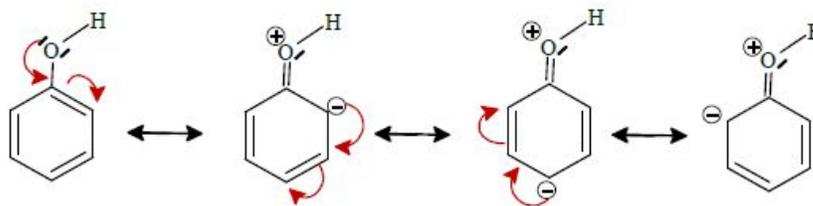
3) Deux doubles liaisons conjuguées :



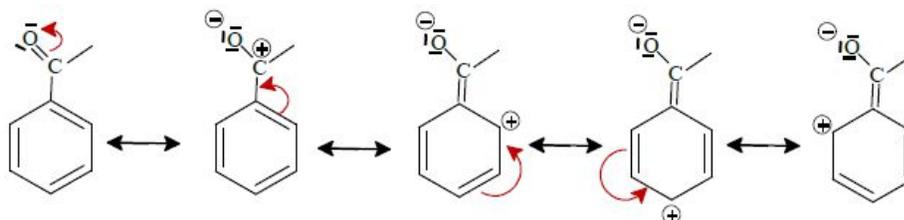
4) Double liaison portant un groupe à effet inductif donneur (alkyles) :



5) Cycle aromatique portant un groupement donneur :



6) Cycle aromatique portant un groupement attracteur :



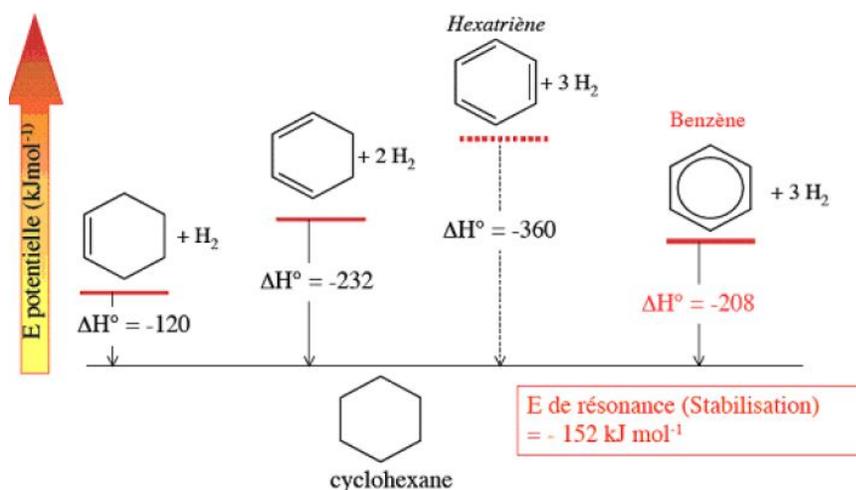
III.3.3. Résonance et Stabilisation :

La résonance des électrons π dans les molécules insaturées, des systèmes conjugués (aussi bien aliphatiques que cycliques) ; s'accompagne d'une stabilisation énergétique supérieure à celle des systèmes non conjugués.

Les molécules représentées par plusieurs formes de résonance sont généralement plus stables est donc moins réactives que les molécules non conjuguées.

Cet abaissement de l'énergie, appelé énergie de conjugaison ou énergie de résonance, est illustré dans l'exemple suivant :

L'énergie de résonance du benzène peut être déterminée à partir de la mesure de la chaleur d'hydrogénation de ce dernier.

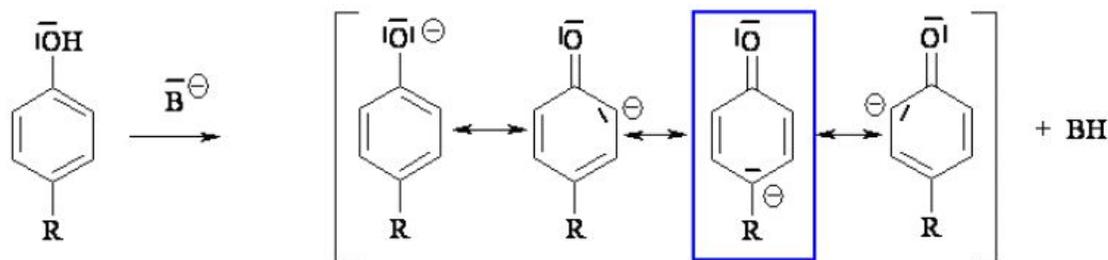


Comparaison des stabilités relatives des molécules par comparaison des chaleurs d'hydrogénation

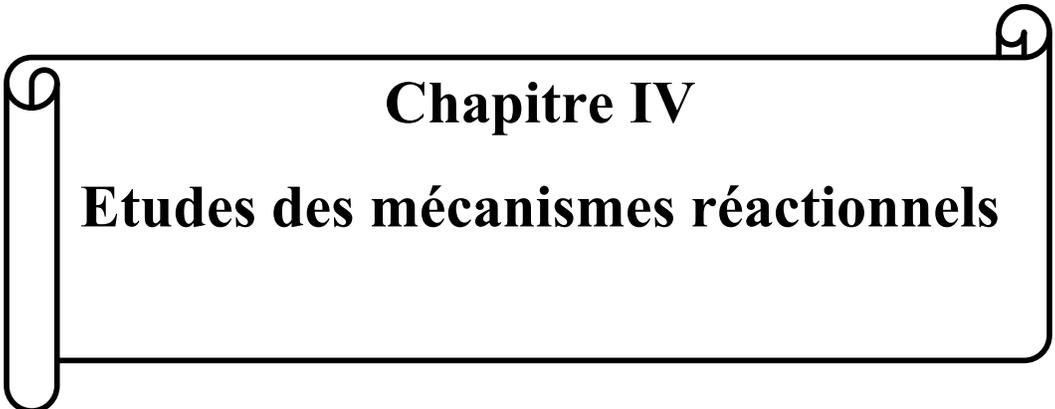
III.3.4. Effet mésomère et acidité :

Certain groupements peuvent avoir une très grande influence sur le pKa des composés organiques. Dans le cas du phénol, on remarque que :

- Plus, la liaison O-H est riche en électrons et plus il sera difficile de la rompre, donc plus le pKa sera élevé.
- En revanche, plus cette liaison sera pauvre en électrons et plus il sera facile de la rompre, donc le pKa sera bas.
- Ainsi, si l'on place un groupement électroattracteur sur le phényle, la liaison O-H deviendra plus pauvre en électrons, donc plus facile à rompre et la valeur de pKa diminuera (acidité plus forte).
- Alors, qu'un groupement électrodonneur sur le phényle, va augmenter la valeur de pKa (donc diminuer l'acidité de phénol).



R	NH ₂	OCH ₃	CH ₃	H	COCH ₃	CN	NO ₂	NH(CH ₃) ₃
pKa	11,28	10,86	10,25	9,89	8,79	8,56	8,24	8,08
	+M	+M	+I		-M	-M	-M	-I



Chapitre IV

Etudes des mécanismes réactionnels

Chapitre IV

Etudes des mécanismes réactionnels

IV.1. Aspect énergétique des réactions :

Une réaction se produit par suite de chocs efficaces entre le substrat A et le réactif B.

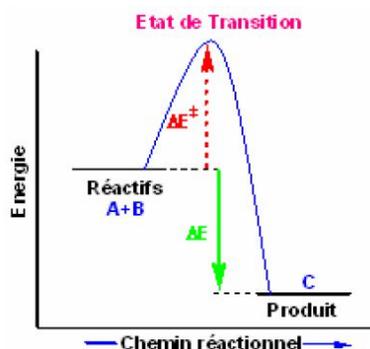


- Un substrat : C'est la molécule principale qui subit une transformation.
- Un réactif : C'est l'agent chimique capable de provoquer une réaction.
- Un choc efficace : Est un choc dont l'énergie est suffisante pour que la réaction se produise.

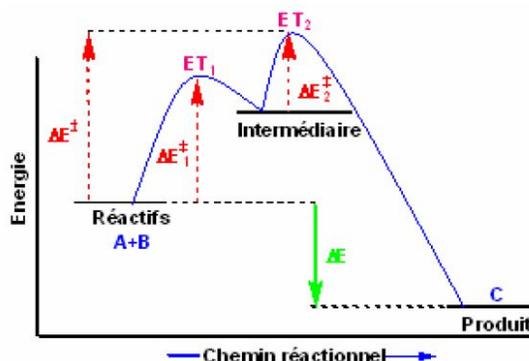
Si la réaction s'effectue :

- En une seule étape (un seul choc), il s'agit alors d'une **réaction élémentaire**,
- En deux ou plusieurs étapes, c'est-à-dire par une succession de réactions élémentaires : **réaction complexe**.

IV.1.1. Réaction élémentaire : Au moment de la collision de A et B, il y a formation d'un état de transition (très instable), qui évolue ensuite très rapidement vers C. L'évolution de la réaction, à l'échelle moléculaire est représentée par le diagramme d'énergie suivant :



IV.1.2. Réaction complexe : La réaction s'effectue en plusieurs étapes, qui sont une succession de processus élémentaires. Elle passe par un (ou plusieurs) intermédiaire(s) réactionnel(s) avant d'arriver au produit C. Chaque intermédiaire est précédé et suivi d'un état de transition.

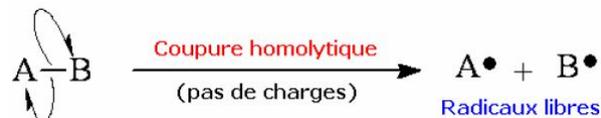


L'étape ayant l'énergie d'activation la plus élevée, est l'étape la plus lente, donc cinétiquement déterminante.

IV.2. Aspect électronique :

IV.2.1. *Mode de rupture de liaisons* : La rupture d'une liaison covalente peut se faire de deux manières :

- Rupture homolytique : rupture symétrique de la liaison covalente (formation de radicaux). Cette rupture est initiée, le plus souvent, par des radiations UV.



- Rupture hétérolytique : rupture dissymétrique de la liaison covalente (passage par des intermédiaires ioniques : cations et anions).



IV.2.2. Rôle du solvant dans les réactions :

Un solvant est un liquide non réactif, capable de dissoudre les réactifs et les produits formés, il peut favoriser ou inhiber certaines réactions en solvatant les réactifs ou les produits. Il existe deux classes de solvant :

IV.2.2.1. Solvants non polaires :

Ces solvants sont non chargés, ils ne solvatent pas les ions du milieu réactionnel.

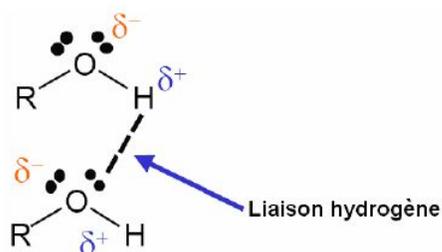
Exemple : Benzène (C₆H₆), toluène (C₆H₅-CH₃), tétrachlorure de carbone (CCl₄), hydrocarbures (hexane, cyclohexane.....).

IV.2.2.2. Solvants polaires :

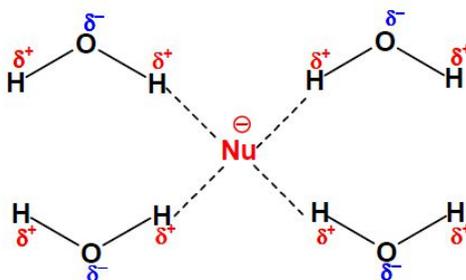
Ils sont divisés en deux groupes :

- Solvants protiques : Ils possèdent au moins un atome d'hydrogène lié à un hétéroatome (O, N, S.....) comme dans l'eau (H-O-H), les alcools (R-O-H).

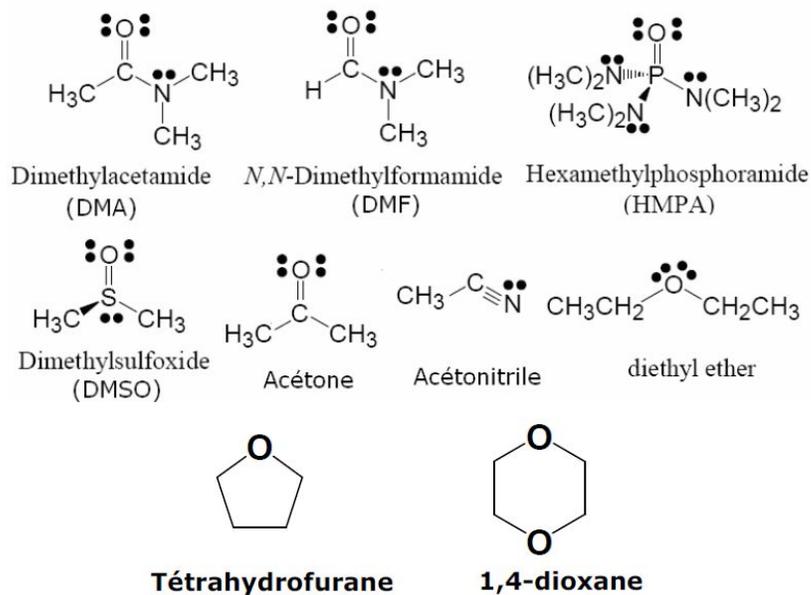
Du fait de la polarisation des liaisons (H-O, H-N, H-S.....), ces protons mobiles sont capables de former des liaisons hydrogène avec des molécules portant des doublets libres ou des charges négatives.



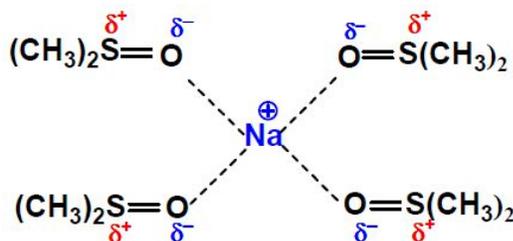
Un solvant protique va solvater le nucléophile par formation de liaisons hydrogène, et va diminuer son pouvoir nucléophile : le solvant protique encage le nucléophile et ralentit son attaque.



- Solvants aprotiques : Ils comportent des atomes à doublets libres mais ne possèdent pas d'hydrogène mobile ; les atomes d'hydrogène sont exclusivement liés à des atomes de carbone :



Ces solvants dissolvent les composés ioniques par solvation des cations : l'effet stérique empêche la solvation des anions qui ne peuvent s'approcher de la charge positive à l'intérieur de la molécule de solvant ; les anions, non encombrés, sont alors très réactifs.

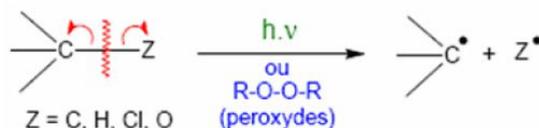


IV.2.3. Intermédiaires réactionnels :

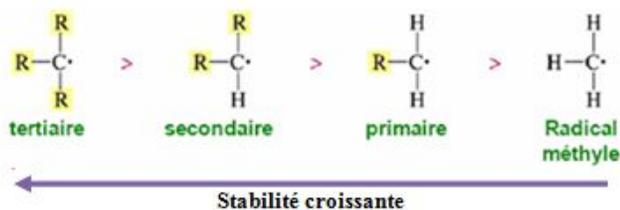
Les intermédiaires réactionnels se forment entre l'étape initiale et finale d'une réaction chimique, peu stables, à durée de vie très courte. Ces espèces chimiques sont entièrement consommées à la fin de la réaction, ils ne figurent donc pas dans l'équation stœchiométrique.

IV.2.3.1. Les radicaux libres :

Les radicaux résultent d'une rupture homolytique (symétrique) d'une liaison covalente. Leur rupture s'effectue facilement par chauffage en présence de peroxydes ou par irradiation UV.



- Stabilité des radicaux libres : L'effets inductifs ou mésomères donneurs (+I, +M) peuvent stabiliser les radicaux libres en diminuant leur déficit électronique.

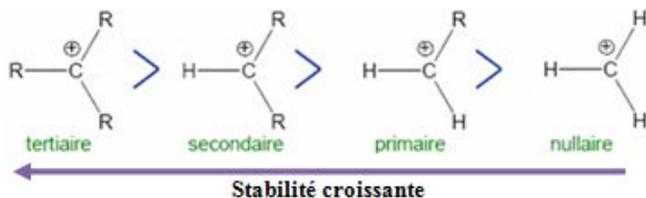


IV.2.3.2. Les carbocations :

Les carbocations résultent d'une rupture hétérolytique entre un carbone et un atome plus électronégatif :



Ces espèces sont très réactives et leur énergie est élevée. Des effets inductifs ou mésomères donneurs (+I, +M) peuvent les stabiliser en diminuant leur déficit électronique mais ce sont des espèces instables et non isolables.



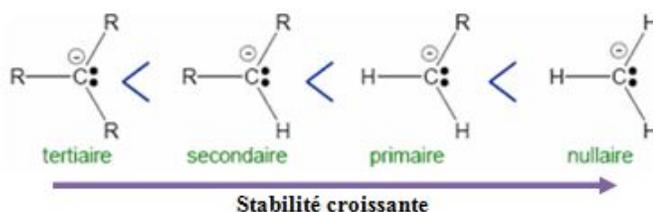
IV.2.3.3. Les carbanions :

Les carbanions résultent d'une rupture hétérolytique entre un carbone et un atome moins électronégatif que le carbone.



Les carbanions sont des espèces très instables de haute énergie et non isolable. Ils possèdent un excédent électronique et une charge négative ; une de leurs orbitales possède un doublet d'électrons.

Les groupements alkyle, par leur effet donneur (+I) augmentent l'excédent électronique et déstabilisent l'espèce. Un effet attracteur (-I) a l'effet inverse. La délocalisation de la charge négative par mésomérie est un facteur stabilisant comme pour les carbocations.



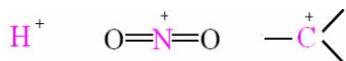
IV.2.4. Réactifs électrophiles et nucléophiles :

IV.2.4.1. Réactifs électrophiles : Ce sont des réactifs pauvres en électrons.

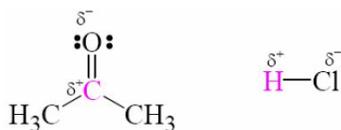
- Ils peuvent être électriquement neutres : molécules dont l'atome central possède une lacune électronique :

Acides de Lewis : AlCl_3 , BF_3 , FeCl_3 ,...

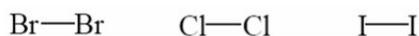
- Ils peuvent être chargés, sous forme de cations :



- Ils peuvent être polaires :



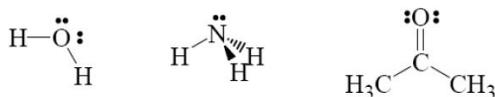
- Ils peuvent être polarisables :



Au cours d'une réaction, l'électrophile (déficient en électrons) est attaqué par un centre riche en électrons (nucléophile).

IV.2.4.2. Réactifs nucléophiles : Ce sont des réactifs riches en électrons.

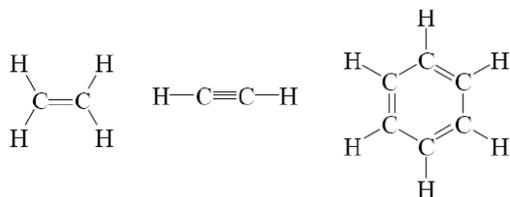
- Ils peuvent être électriquement neutres : molécules dont l'atome central possède un (ou plusieurs) doublet(s) libre(s) :



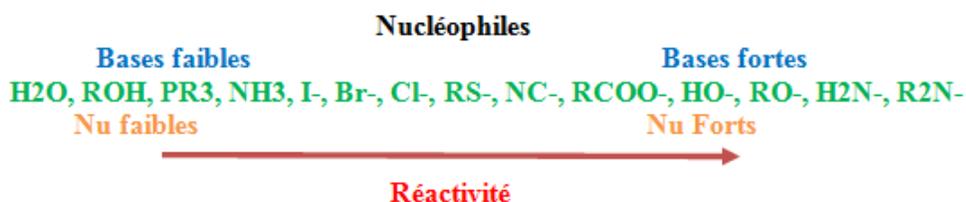
- Ils peuvent être chargés négativement (anions) :



➤ Ils peuvent contenir une liaison multiple :



Remarque : les anions sont plus nucléophiles que les molécules neutres correspondantes.



IV.3. Les principaux mécanismes réactionnels :

Les principales réactions en chimie organique sont :

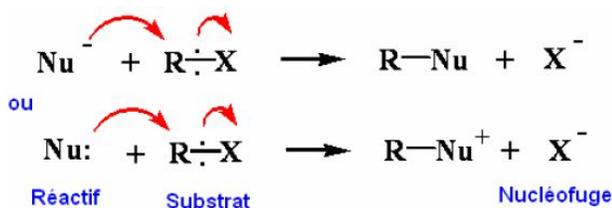
- Les réactions de substitution
- Les réactions d'addition
- Les réactions d'élimination

IV.3.1. Les réactions de substitution :

Dans les réactions de substitution un atome ou groupe d'atome sera remplacé par un autre. Selon les entités réactives, nous distinguons trois types de mécanismes de substitution.

IV.3.1.1. Réactions de substitution nucléophile :

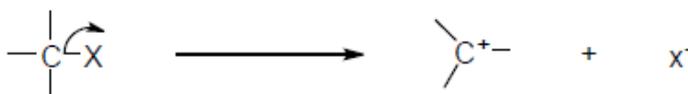
La substitution nucléophile résulte de l'attaque nucléophile sur un substrat par une espèce riche en électrons (molécule neutre ou anion) et du départ nucléofuge d'un groupement emportant un doublet d'électrons :



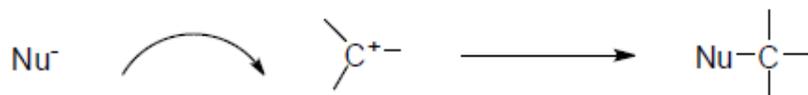
La substitution nucléophile est représentée par deux mécanismes différents l'un dit substitution nucléophile d'ordre 1 (SN1), et l'autre substitution nucléophile d'ordre 2 (SN2).

a) Mécanisme SN1 : Ce mécanisme passe par deux étapes :

Formation d'un carbocation « étape lente » :

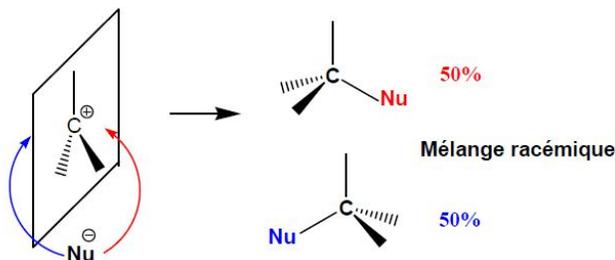


L'attaque du nucléophile :



Observation :

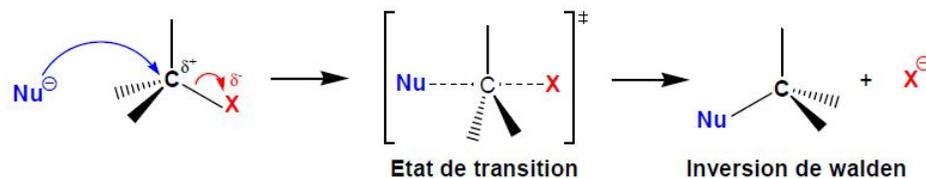
- Le carbocation formé est hybridé sp^2 : il sera attaqué par le nucléophile des deux cotés du plan « il faut faire attention à la stéréochimie du carbone attaqué surtout si on a des carbones asymétriques ».



- La réaction est favorisée par un solvant polaire protique, un bon nucléofuge et par un carbone tertiaire ou secondaire.

b) Mécanisme SN_2 : Le mécanisme est concerté ; l'attaque du nucléophile et le départ du nucléofuge se fait au même temps.

La réaction est favorisée par un solvant polaire aprotique, un bon nucléophile et par un carbone nulnaire (non substitué) ou primaire.



IV.3.1.2. Substitution radicalaire :

La substitution radicalaire (S_R) est un type de réaction de substitution dans lequel l'intermédiaire réactionnel est un radical.

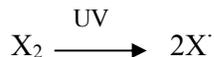
Ce type de réaction ne peut se produire que lorsque des espèces radicalaires sont formées, c'est-à-dire une réaction en présence de lumière ultraviolette (UV) qui provoque une rupture homolytique de molécules normales, ou en présence d'une espèce formant spontanément des radicaux, comme un peroxyde.

On prend pour exemple de ce mécanisme la substitution radicalaire d'un composé de type alcane, R-H, par une espèce halogénée X_2 pour former le dérivé halogéné R-X :



Cette réaction se déroule selon un mécanisme en chaîne, en trois étapes :

❖ Amorçage : Création de radicaux, à partir d'un précurseur non-radicalaire:



Dans certains cas, il est également possible d'utiliser une espèce qui forme spontanément des radicaux, typiquement un peroxyde.



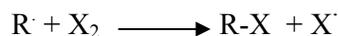
Cette méthode nécessite une seconde étape, dite de transfert, qui crée le radical réactif dont on a besoin à partir du radical formé spontanément.



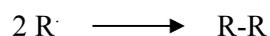
❖ Propagation: Par la suite, le radical halogène (X^{\cdot}) réagit avec l'alcane ($R-H$) pour former l'halogénure d'hydrogène ($H-X$) et le radical alkyle (R^{\cdot}):



Le radical alkyle réagit ensuite avec une molécule de dihalogène dont il provoque le clivage, et forme le dérivé halogéné et un nouveau radical halogéné, permettant la poursuite de la réaction en chaîne :



❖ Terminaison: La réaction se termine par la réaction entre deux radicaux formant une liaison covalente, provoquant la disparition des radicaux et la création de sous-produits :



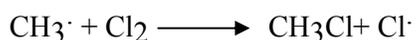
Exemples: Halogénéation d'un alcane

❖ Chloration du méthane : CH_4

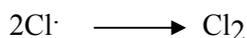
*Phase d'initiation :



* Phase de propagation :



* Phase de terminaison :

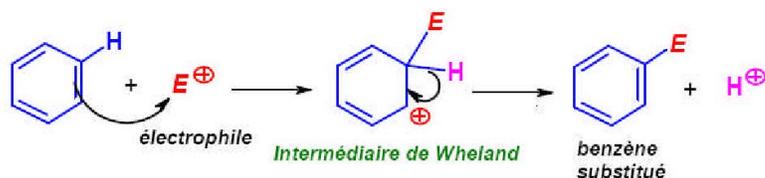


➤ Stabilité des radicaux : Un radical tertiaire – C• – est plus stable, qu'un radical secondaire – C•H –, qu'un radical primaire – C•H₂.

➤ Remarque : Les réactions de substitution radicalaire concernent particulièrement des composés comportant des liaisons peu ou pas polarisées comme les alcanes. La rupture homolytique peut être provoquée par la chaleur (thermolyse) ou le rayonnement (photolyse) comme pour les alcanes. Ces réactions se produisent surtout en phase gazeuse.

IV.3.1.3. Substitution électrophile :

Les substitutions électrophiles concernent les composés aromatiques. Dans ces composés, la présence des électrons π délocalisés, fortement polarisables, confère au cycle aromatique, un caractère nucléophile. L'action des électrophiles sur ces composés conduit à des produits de substitution d'un hydrogène par l'électrophile E. Le système conjugué des trois doublets d'électrons π est conservé.

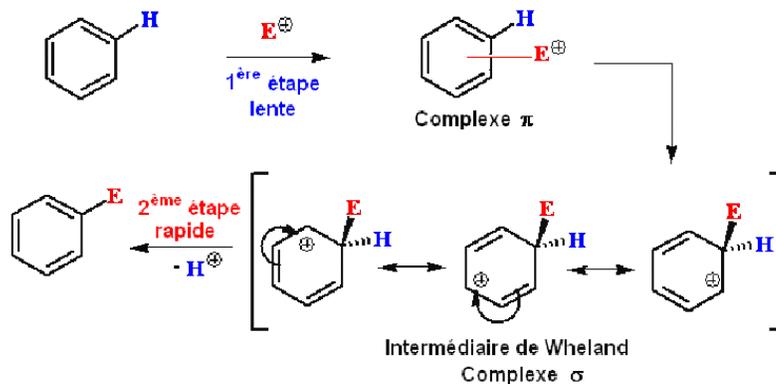


Le réactif peut être :

- Un électrophile possédant une déficience électronique réelle,
- Plus généralement, une molécule ayant un atome à caractère électrophile (un dérivé halogéné, un composé insaturé polarisé...).

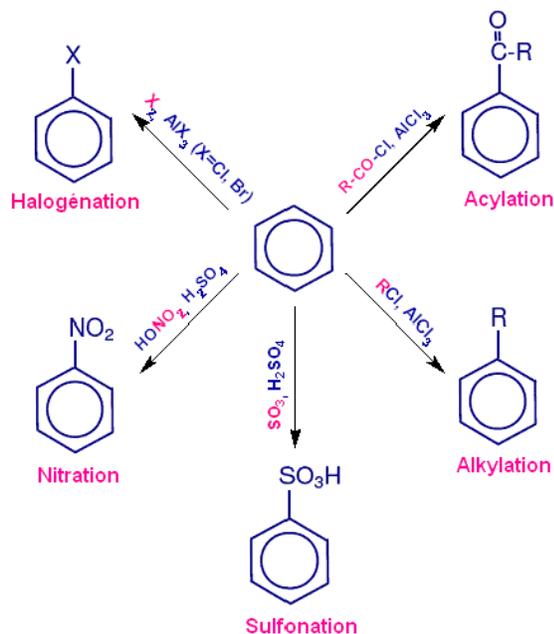
Les réactions de substitution électrophile sont catalysées par des :

- Acides protoniques forts (H₂SO₄, H₃PO₄)
 - Acides de Lewis (AlCl₃, FeCl₃, FeBr₃) où le métal présente une lacune électronique.
- ❖ Mécanisme général de la substitution électrophile : Le mécanisme se déroule en deux étapes principales, il se résume comme suit :
- Formation d'un complexe sigma
 - Suivie d'une élimination qui restore l'aromaticité du cycle.

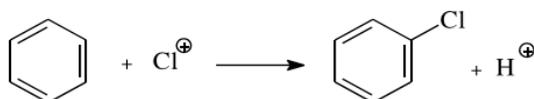


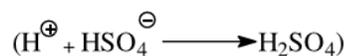
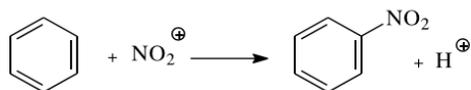
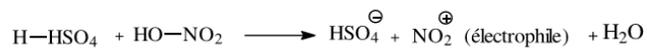
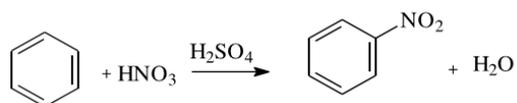
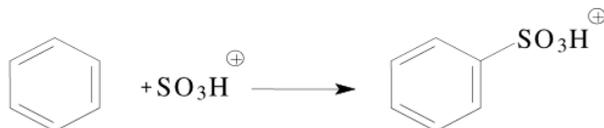
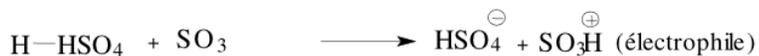
Remarque : Les différentes formes mésomères de l'ion intermédiaire formé, contribuent à la stabilité de l'espèce.

Les diverses transformations que nous devons étudier sont rassemblées sur le schéma suivant :

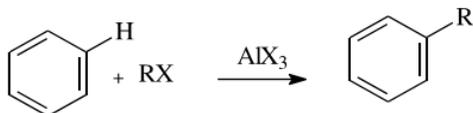


Halogénéation :

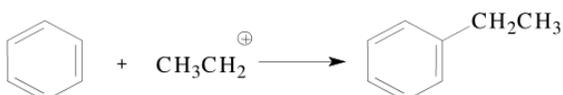
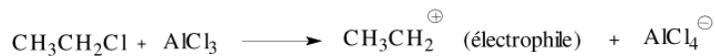
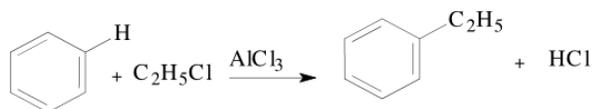


Nitration :Sulfonation :Réactions de Fridel et Crafts :

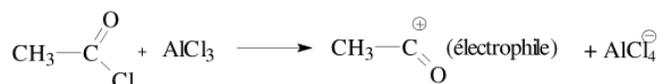
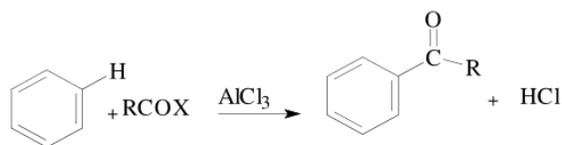
Réactions d'alkylation :



Exemple :



Réactions d'acylation :

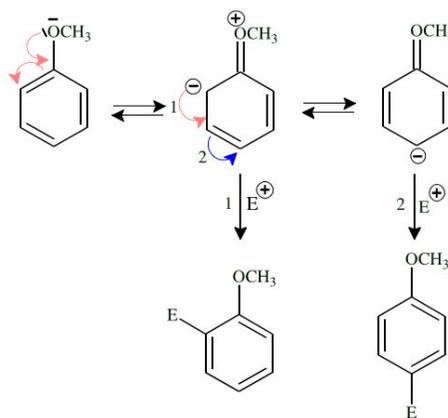


❖ Influence des substituants sur la réactivité et l'orientation de la Substitution électrophile aromatique :

Pour les cycles aromatiques substitués, l'influence du substituant (groupe Z) se manifeste de deux façons :

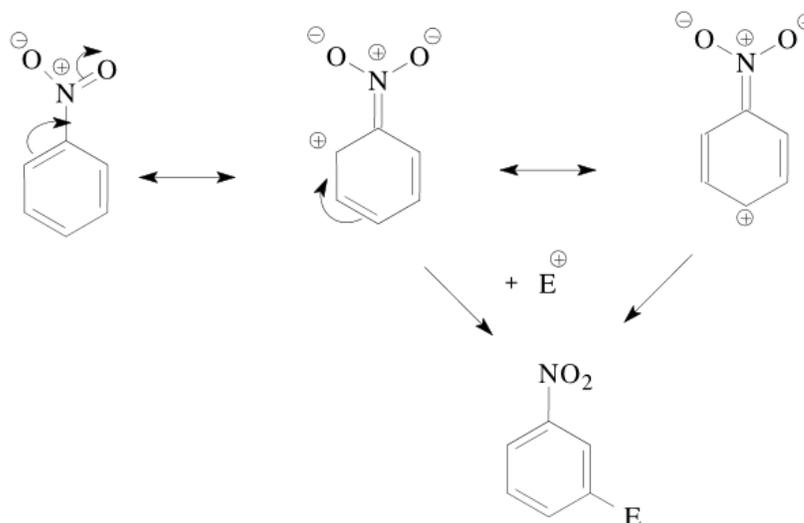
1. Sur la vitesse de la réaction du composé substitué par rapport à celle du benzène
2. Sur la position de la substitution en fonction du premier groupe :
 - Si le groupe Z est électrodonneur, il activera le cycle en augmentant la densité électronique du cycle et la vitesse de la réaction sera plus grande qu'avec le benzène. L'orientation se dirige vers les positions ortho et para.

Exemple :



Groupements électrodonneurs : $-\text{OCH}_3$, $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{CH}_3$, Cl , $-\text{Br}$

- Si le groupe Z est électroattracteur, il attirera vers lui les électrons du cycle et désactive le cycle (effet désactivant), la vitesse sera lente et la réaction sera aussi difficile. L'orientation se dirige vers la position méta.



Groupements électroattracteurs: -NO₂, -CN, -COOH, -COH, -SO₃H, -COR....

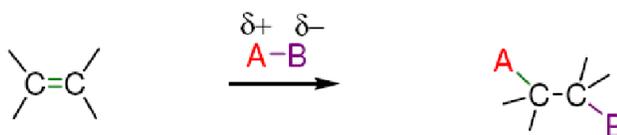
IV.3.2. Les réactions d'addition :

Les réactions d'addition consistent à faire réagir par addition de petites molécules (H₂, H₂O, HX, X₂.....) sur des doubles ou triples liaisons des fonctions suivantes : C=C, C=O, C=S, C=N, C≡C, C≡N.....etc.

IV.3.2.1. Addition électrophile:

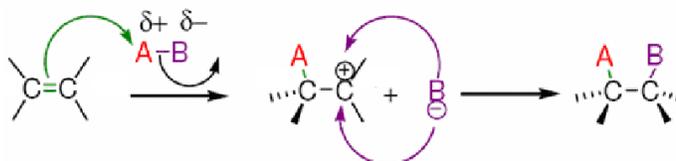
L'addition électrophile est une réaction dans laquelle un alcène (centre riche en électrons) réagit comme nucléophile avec une espèce chimique électrophile (un cation ou une molécule présentant une lacune électronique).

D'une manière générale, le bilan d'une réaction électrophile s'écrit :



Cette réaction a lieu en deux étapes :

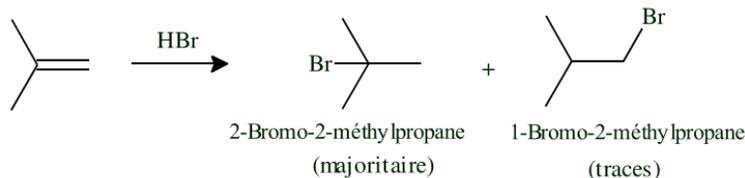
- Une étape lente qui correspond à l'attaque nucléophile de l'alcène sur le site électrophile du réactif (A-B) : ce qui conduit à la formation d'un intermédiaire réactionnel instable : un **carbocation** plan.
- Une étape rapide qui correspond à l'attaque du nucléophile B⁻ sur le carbocation.



Applications :

1) Addition d'acides halohydriques (HX) :

Lors de l'addition de HBr sur le méthylpropène à 20°C, la réaction donne essentiellement du 2-bromo-2-méthylpropane et seulement des traces de 1-bromo-2-méthylpropane.



Ordre de réactivité : $\text{HI} > \text{HBr} \gg \text{HCl} > \text{HF}$

Règle de Markovnikov :

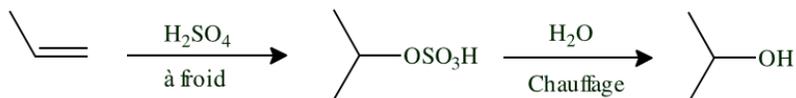
Lors de l'addition d'un hydracide sur un alcène dissymétrique l'atome d'hydrogène se fixe sur l'atome de carbone le moins substitué avec formation préférentielle du carbocation le plus stable (tertiaire > secondaire > primaire). L'addition de HX conduit par ce mécanisme aux halogénures le plus substitués, c'est la règle de *Markovnikov*.

Stéréochimie de l'addition ionique :

Le carbocation intermédiaire formé peut réagir par les deux faces. L'addition de HX sur un alcène est régiosélective mais pas stéréospécifique (donne un mélange racémique).

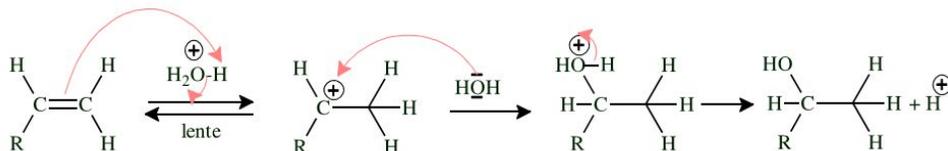
2) Addition de l'acide sulfurique :

Le traitement des alcènes avec l'acide sulfurique concentré à froid mène à la formation des hydrogénosulfates d'alkyle qui sont facilement hydrolysés en alcools par chauffage.

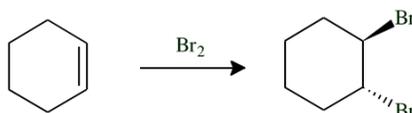


3) Addition d'eau :

L'hydratation des alcènes par catalyse acide conduit à la formation des alcools avec un mécanisme d'addition selon la règle de Markovnikov.

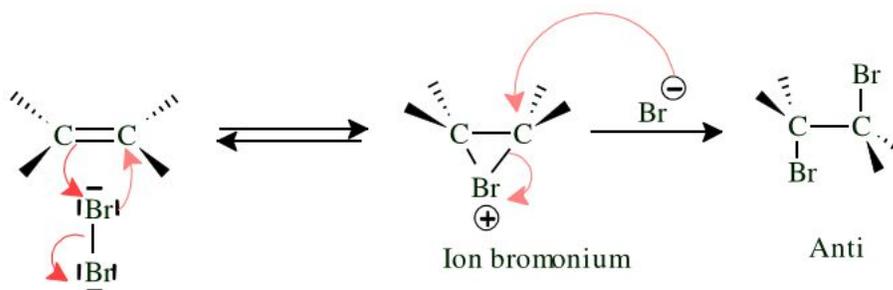
4) Addition du Br₂ et Cl₂ aux alcènes :

Les alcènes réagissent rapidement avec Br₂ ou Cl₂ dans les solvants non polaires.



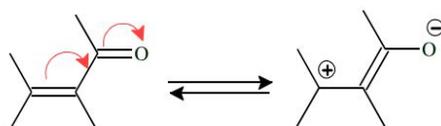
Mécanisme de l'addition d'halogène :

L'interaction des deux atomes de brome qui portent chacun une charge partielle, de signes opposés avec les électrons π de la double liaison conduit à la formation de l'ion bromonium. Ce dernier subit une attaque par l'ion bromure Br^- présent dans le milieu du côté opposé du brome cyclique en raison de la gêne stérique.

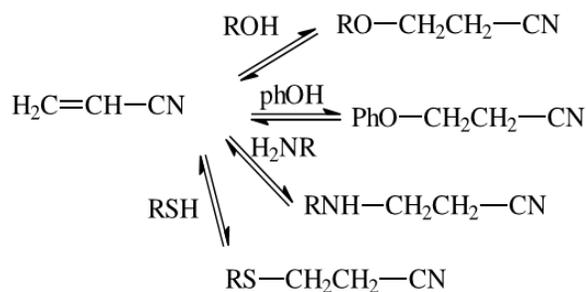


IV.3.2.2. Addition nucléophile : réactions de *Michaël*

Lorsque l'un des carbones d'une double liaison est substitué par un groupe à effet électroattracteur (-M) ou (-I), l'addition électrophile sur cette liaison double devient difficile. Cependant la diminution de la densité électronique du carbone éthylénique non substitué par ces groupes favorise l'attaque nucléophile. Ces réactions d'additions de tous les réactifs nucléophiles sur les alcènes ont souvent une appellation, réaction de type *Michaël*. Elles sont très importantes en synthèse organique.



Exemples :



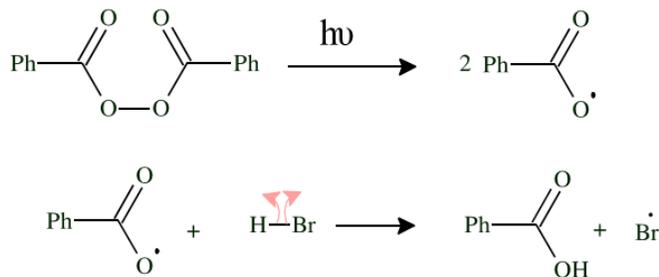
IV.3.2.3. Addition radicalaire :

L'addition radicalaire est une réaction en chaîne, passe par plusieurs étapes : **initiation**, **propagation** et **terminaison**. Ces réactions sont catalysées par des peroxydes « initiateur de radicaux ».

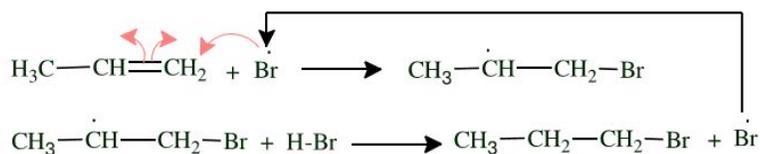
L'addition radicalaire est une addition **anti-Markovnikov** « effet karash ».

Mécanisme :

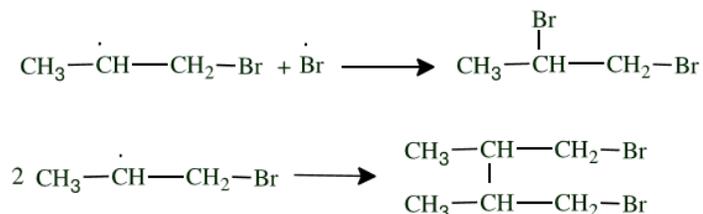
1. Initiation :



2. Propagation :



3. Terminaison :



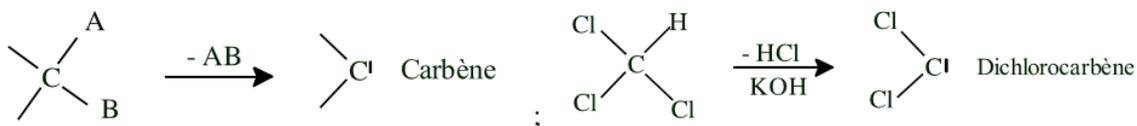
IV.3.3. Les réactions d'élimination :

Les réactions d'élimination correspondent au retrait intramoléculaire de deux groupes ou atomes A et B portés par un ou deux éléments. A est le plus souvent un atome d'hydrogène et B un groupe électroattracteur (-I).

On distingue trois types d'élimination : α , β et γ .

α -élimination :

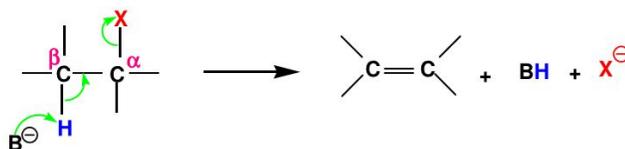
Lorsque les deux groupes (ou atomes) sont portés par le même élément (carbone par exemple), on parle d'une α -élimination (ou élimination 1,1) et elle conduit à un carbène.



β -élimination :

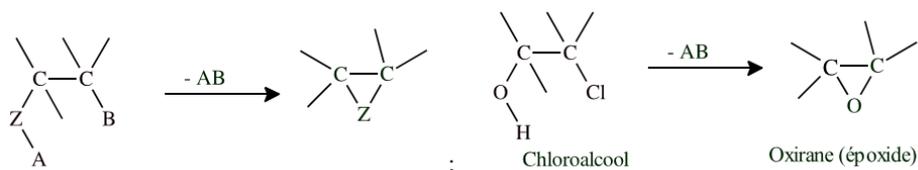
Lorsque les deux groupes (ou atomes) sont adjacents, il s'agit alors d'une β -élimination (ou élimination 1,2) ; c'est une réaction qui transforme un alcane substitué (halogénoalcane, alcool...) en alcène. Ce type d'élimination est le plus fréquent.

Le bilan d'une élimination sur un substrat saturé correspond au remplacement de deux liaisons σ par une liaison π :



γ - élimination :

Si les deux éléments porteurs des deux groupes (ou atomes) se trouvent séparés par un troisième élément, on parle d'une γ - élimination (ou élimination 1,3) et conduit à la formation d'un cycle à 3 chaînons.



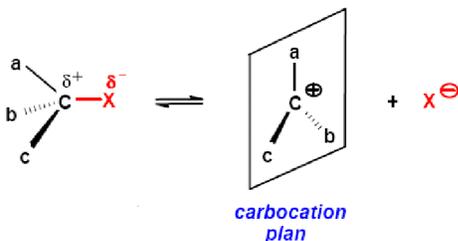
- Les réactions d'éliminations sont favorisées par une élévation de température et la présence de groupements basiques puissants : la soude (Na^+, HO^-), la potasse (K^+, HO^-), les ions alcoolates (Na^+, RO^-), les ions amidures ($\text{Na}^+, \text{NH}_2^-$).

Mécanismes des réactions d'élimination : Comme pour la substitution nucléophile (SN_1, SN_2) ils existent deux types de mécanisme pour les réactions d'éliminations ; nommés E_1 et E_2 .

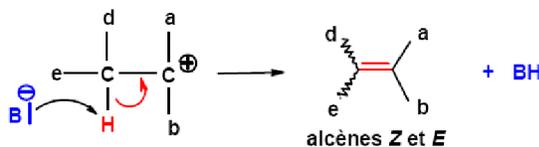
IV.3.3.1. Mécanisme d'élimination E_1 :

Les réactions d'élimination de type E_1 ont un mécanisme proche de celui de SN_1 . Il se déroule en deux étapes :

- La première étape est lente. Elle permet l'ionisation de la liaison C-X (X est groupe électroattracteur) sous l'action d'un solvant polaire protique, avec formation d'un carbocation et de l'anion X^- . cette étape est identique à la première étape de SN_1 .

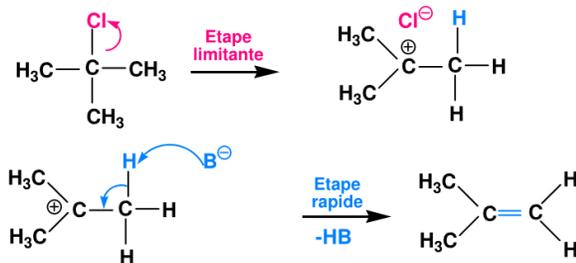


- La seconde étape, très rapide, correspond au retrait d'un proton sous l'action d'une base pour former une double liaison.



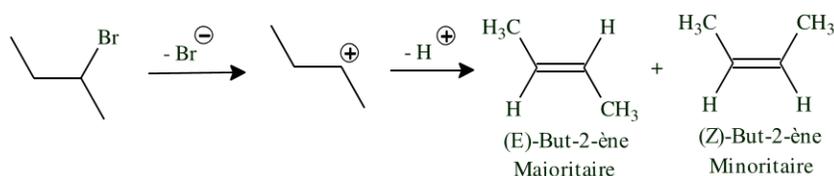
La vitesse d'élimination E1 est d'ordre 1 : $V = k [R-X]$

Exemple :



L'élimination E1 donne un mélange de deux alcènes (Z+E) dans lequel la forme (E) est majoritaire en raison de sa plus grande stabilité, donc elle est *non stéréospécifique*.

Exemple : Elimination de HBr du 2-bromobutane.



Du de la formation d'un carbocation dans la première étape (SN1 ou E1), la base peut arracher un proton (E1) mais dans certains cas elle peut entrer dans la réaction en tant que nucléophile (SN1). Donc, il existe une compétition entre le mécanisme SN1 et E1.

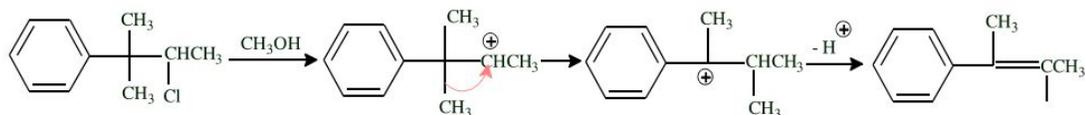
L'augmentation de la température favorise l'élimination E1 par rapport à SN1, comme E2 par rapport à SN2.

Réarrangement des carbocations :

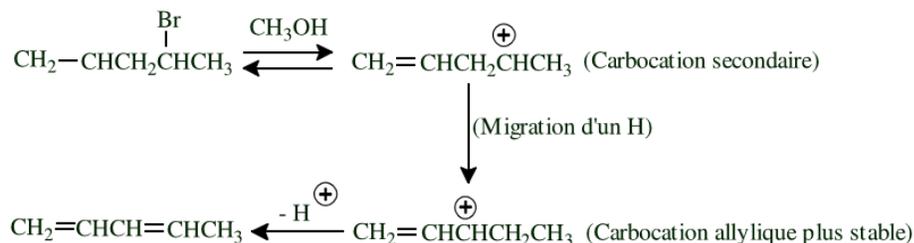
Le carbocation formé lors de la première étape d'une E1 peut soit réagir tel qu'il est en 2^{ème} étape, soit se réarranger pour conduire à un carbocation isomère plus stable.

Exemples :

- Réarrangement par migration d'un méthyle :

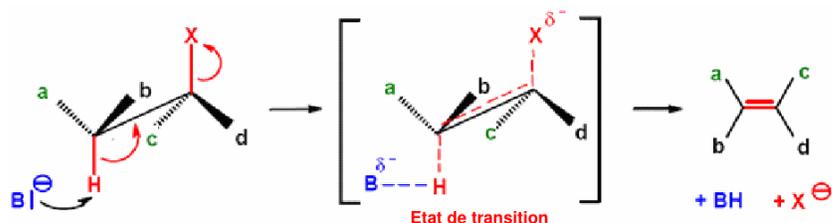


- Réarrangement par migration d'un hydrogène :



IV.3.3.2. Mécanisme d'élimination E2 :

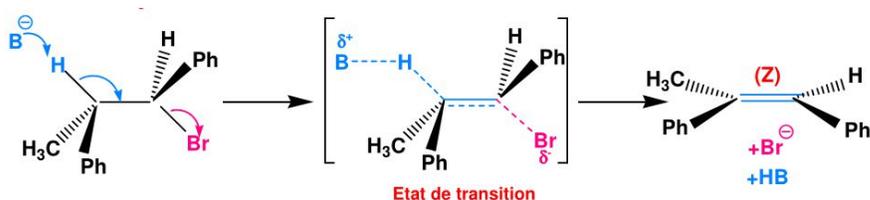
Dans le mécanisme E2, l'action d'une base conduit à l'élimination d'un hydrogène à caractère acide (résulte de l'effet électroattracteur -I de X), et se poursuivra par le retrait de X avec formation d'un alcène. La réaction passe par un état de transition qui représente le plus haut niveau d'énergie d'activation. Toutes les liaisons se forment et se rompent simultanément. On dit que E2 est une trans élimination concertée.



La réaction se fait en une seule étape. l'élimination se fait quand H et X sont dans un même plan, en position antiparallèle. Obtention d'un seul alcène de configuration Z ou E. La réaction d'élimination E2 est *stéréospécifique*.

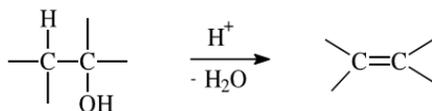
La vitesse de la réaction dépend de la concentration du substrat et de la base, elle est d'ordre deux : $V = k \cdot [\text{substrat}] \cdot [\text{base}]$

Exemple :

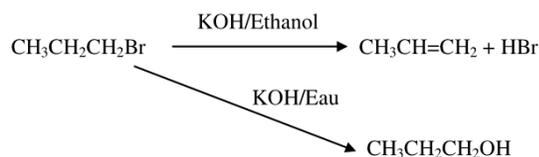


Exemple de réactions d'éliminations :

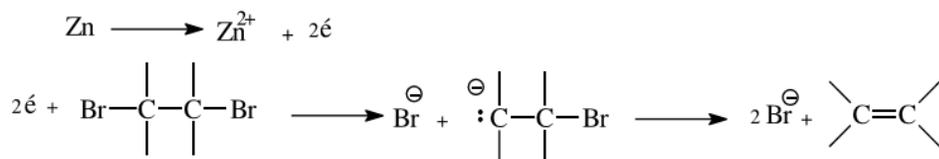
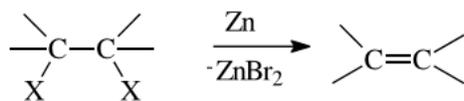
1- Déshydratation des alcool en milieu acide : En présence d'acide, comme H_2SO_4 ou H_3PO_4 , les alcool sont déshydratés pour former des alcènes.



2- Déshydrohalogénéation : la déshydrogénation des halogénures d'alkyles est une réaction très classique pour la préparation des alcènes. En présence d'une base comme la potasse alcoolique, tertio butylate de potassium, NaNH_2 . Par contre le KOH en solution aqueuse se montre comme Nu, et mène à une substitution nucléophile.



3- Déshalogénéation de dihalogénures vicinaux ou géminés :



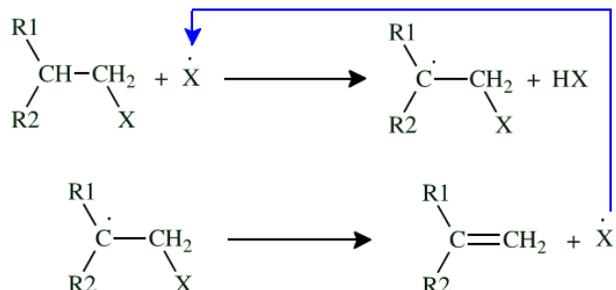
IV.3.3.3. Mécanisme d'élimination radicalire :

La réaction débute par une initiation avec rupture homolytique de la liaison C-X et formation de deux radicaux, alkyle et halogène. Puis deux étapes de propagation avec formation d'alcène et en fin une étape de terminaison :

1- Initiation :



2- Propagation :

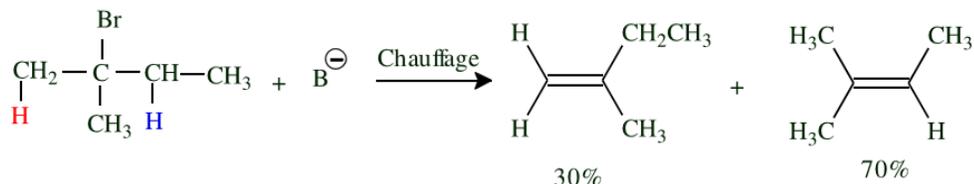


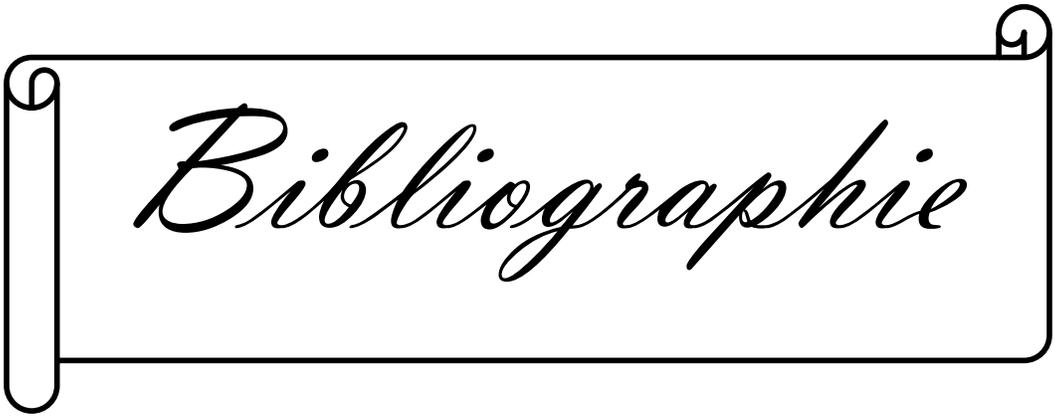
3- Terminaison :



Règle de Zaitsev :

Lorsque plusieurs possibilités se présentent pour former des alcènes par élimination, l'alcène majoritaire formé sera le plus substitué. C'est la règle établie empiriquement par Zaitsev.





Bibliographie

Bibliographie

- J.Drouin, Introduction à la chimie organique, librairie du CEDRE, 2005.
- P.Arnaud, Cours de chimie organique, Dunod, 19^{ème} Edition, 2015.
- Mc Murry, John, Chimie Organique- Les grands principes- Dunod, 2^{ème} Edition, 2000.
- Solomons, Graham et Fryhle, Craig.Chimie Organique, Dunod 7^{ème} Edition, 2000.
- E. Flamand, J. Bilodeau, Chimie Organique - Structure, Nomenclature, Réaction- 2^{ème} Edition, Modulo, 2008.
- P.Kraus, R. Benhaddou, R.Granel, Mini Manuel de Chimie Organique cours et exercices. Edition DUNOS- PARIS, 2008.
- John Mc Murry, Organic Chemistry, Seventh Edition, Brooks /Cole, a division of Thomson Learning, Inc.2008.
- Carey Francis A., Sundberg Richard J. Advanced Organic Chemistry Part A : Structure andMechanisms, Fourth Edition, Kluwer Academic Publishers, New York, 2000.
- C. Ouahes, Chimie Organique, Science Biomédicale et Science de la Nature, OPU Alger, réimpression, 1996.
- René. Milcent, Chimie Organique, Stéréochimie, entités réactives et réactions, EDP Sciences, 2007.
- Nadège Lubin-Germain et Jacques Uziel, Chimie Organique en 25 fiches, Dunod, Paris 2008
- Wade, L. G, Organic Chemistry (6th Edition), Prentice Hall.2005

