

A dark blue vertical bar runs down the left side of the page. A blue arrow points to the right from this bar, containing the date.

01/02/2024

Cours de chimie organique

Licence 1 et 2

Several thin, curved lines in dark blue and light grey originate from the bottom left and sweep upwards and to the right.

Eloge Sonore Immortel KOMBOUMBOUZO TIGUESSI
Doctorant-Ingénieur Process
PETROLAB-CONGO

COURS ET EXERCICES DE CHIMIE
ORGANIQUE 1

PREFACE

Plus que toute autre science, la chimie organique tient un rôle prépondérant dans notre vie de tous les jours. La majeure partie des réactions qui ont lieu dans la matière vivante mettent en jeu des substances organiques et il est impossible de comprendre le vivant, tout au moins du point de vue physique, sans connaître la chimie organique.

Cette polycopie de cours de chimie organique 1 s'adresse principalement aux étudiants de la deuxième année licence de chimie (semestre III). Son usage est évidemment possible pour les étudiants de biologie, génie chimique, etc.

J'espère que les étudiants y trouveront un bon support pédagogique qui soit à même de les initier aux fondements de la chimie organique.

TABLE DES MATIERES

Chapitre I :

Les composés organiques ; Formules, Fonctions, Nomenclature 1

I	Formules des composés organiques.....	1
I-1	Formule brute.....	1
I-2	Formule développée	1
I-3	Classification des atomes de carbone.....	2
II	Fonctions ; Groupes fonctionnels.....	3
II-1	Définitions d'une fonction.....	3
II-2	Fonctions principales.....	3
II-2- 1	Hydrocarbures aliphatiques.....	3
II-2- 2	Hydrocarbures alicycliques.....	4
II-2- 3	Hydrocarbures aromatiques.....	5
II-3	Classifications des fonctions principales.....	5
II-4	Fonctions multiples- Fonctions mixtes.....	6
III	Nomenclature	7
III-1	Hydrocarbures saturés ou alcanes.....	9
III-1-1	Alcanes.....	9
III-1-2	Nom des radicaux ramifiés dérivés des Alcanes.....	10
III-2	Hydrocarbures saturés cycliques ou cyclanes.....	11
III-3	Hydrocarbures éthyléniques ou alcènes.....	13
III-3-1	Alcènes.....	13
III-3-2	Groupe dérivés des Alcènes.....	13
III-4	Hydrocarbures acétylénique ou alcynes.....	14
III-4-1	Alcynes.....	14
III-4-2	Groupe dérivant des Alcynes.....	14
III-4-3	Composés comportant des doubles et triples liaisons.....	14
III-5	Hydrocarbures benzéniques.....	15
III-6	Dérivés Halogénés.....	16
III-7	Alcools R-OH (alcools).....	17
III-7-1	Radicaux dérivés des alcools.....	18
III-8	Ethers oxydes R-O-R (Alkoxyalcanes).....	18

III-9 Les Amines alconamines.....	19
III-10 Aldéhydes et cétones.....	21
III-11 Acides carboxyliques R-COOH (acide alcanoïque)	22
III-12 Fonctions dérivées des acides carboxyliques.....	23
III-12-1 Chlorure d'acide.....	23
III-12-2 Anhydride d'acide.....	24
III-13 Esters R-COO-R.....	24
III-14 Amides (alcanamides).....	25
III-15 Nitriles.....	25

Chapitre II : Isoméries et Stéréoisomérie

I Analyse élémentaire	26
I-1 Détermination de la formule brute	26
I-2 Détermination de l'indice d'insaturation.....	27
II- Définition de l'isomérie.....	28
III- Isomérie structurale.....	28
III-1 Isomérie de squelette ou de chaîne.....	28
III-2 Isomérie de position.....	28
III-3 Isomérie de fonction.....	29
IV- Stéréoisomérie.....	30
IV-1 Isomérie de configuration.....	30
IV-1-1 Isomérie géométrique.....	30
IV-1-2 Isomérie optique : Enantiomérie.....	40
IV-2 Isomérie de conformation.....	50
V-	
Etude fonctionnelle des composés acycliques (Ethane, Butane)	51
a- Cas de l'Ethane.....	51
b- Cas du butane.....	52

Chapitre III : Effets électroniques dans la molécule

Effet inductif- Effet mésomère

I	Effets inductifs.....	54
	I-1 Groupement à effet inductif attracteur et donneur.....	54
	I-2 Influence de l'effet inductif sur l'acidité.....	55
II	Effets	
	mésomères.....	56
	II-1 Définition et classification.....	56
	II-2 Classement des substituants à effet mésomères.....	56
	II-3 Formes mésomères.....	57
	II-4 Résonance et stabilisation.....	58
	II-5 Effet mésomères et acidité.....	58

Chapitre IV : Etude des mécanismes réactionnels

I	Mode de rupture de liaison.....	60
II	Mécanisme réactionnel.....	60
	II-1 Réactifs.....	61
	II-2 Nucléophilie et électrophile.....	61
	II-3 Les intermédiaires de réaction.....	61
III	Les principaux mécanismes réactionnels.....	64
	III-1 Les réactions de substitution.....	64
	III-1-1 Réaction de substitution nucléophile.....	64
	III-1-2 Substitutions électrophiles fréquentes sur les composés aromatiques.....	66
	III-2 Réaction d'addition sur les systèmes insaturés	67
	III-2-1 Addition électrophile sur les alcènes.....	67
	III-2-2 Additions radicalaires sur les alcènes.....	70
	III-2-3 Additions électrophiles sur les alcynes.....	71
	III-2-4 Addition nucléophile sur les alcènes et alcynes.....	71
	III-3 Les réactions d'élimination.....	72
	III-3-1 Le mécanisme E1.....	72
	III-3-2 Le mécanisme E2.....	73
	III-4 Compétition Substitution Elimination.....	73
	Références bibliographiques.....	75

Série TD N°1	76
Série TD N°2.....	82
Série TD N°3.....	87

Chapitre I : Les composés organiques, Formules, fonctions, nomenclatures systématique (IUPAC).

La chimie organique est la chimie qui étudie les composés contenant le carbone. Ces composés comportent aussi d'autres éléments en moindre quantité comme l'hydrogène, l'oxygène, l'azote et les halogènes. Les éléments comme le soufre et le phosphore ainsi que certains métaux peuvent se retrouver aussi dans les molécules organiques.

Les éléments ou atomes autre que le carbone et l'hydrogène sont appelés hétéroatomes.

L'enchaînement des atomes de carbone constitue le squelette carboné de la molécule.

I. Formules des composés organiques:

I.1. Formule brute :

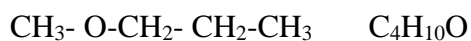
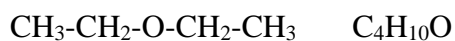
A tout composé organique correspond une formule brute, par exemple (C_x H_y O_z) si le composé contient trois sortes d'éléments C, H, et O.

Mais à une même formule brute correspondent en général plusieurs corps dits isomères. La formule brute est insuffisante pour définir le composé. Elle ne précise pas sur quel enchaînement sont liés les atomes.

I.2. Formule développée :

La formule développée plane permet de distinguer les isomères. Elle donne la position relative des atomes dans la molécule :

Exemple :



Ces deux composés ont une même formule brute mais la position de l'oxygène est différente, ils sont appelés **isomères**.

La formule développée plane reste toujours insuffisante pour définir exactement la molécule.

Seule la formule spatiale nous permet de connaître l'agencement des atomes dans l'espace. Dans l'écriture des formules développées la valence propre à chaque atome est respectée :

C: tétravalent (4 liaisons)

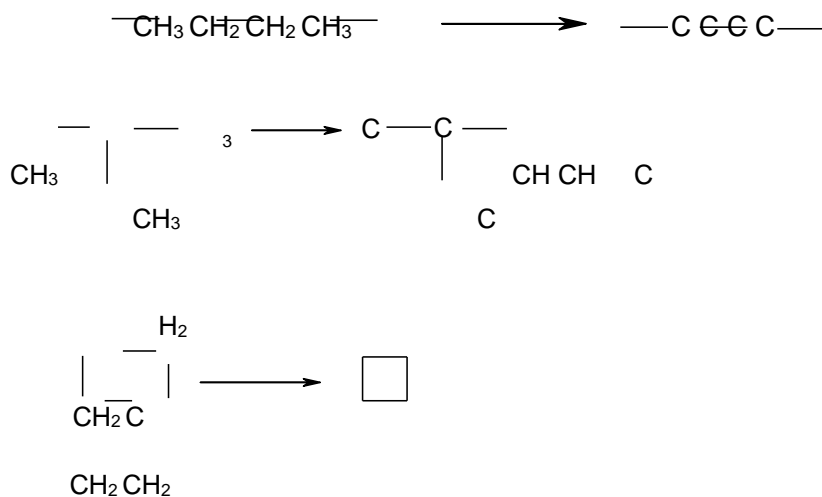
H: monovalent (1 liaison)

O: divalent (2 liaisons)

N: trivalent (3 liaisons).

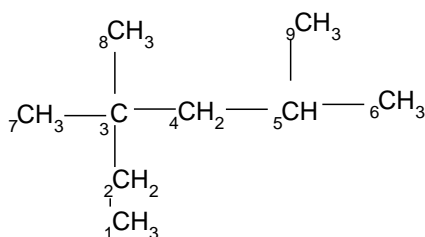
Pour simplifier la formule développée on représente le squelette carboné sans mentionner les atomes d'hydrogène:

Exemple :



I.3. Classification des atomes de carbone :

Dans la molécule :



-Les atomes ^1C , ^6C , ^7C , ^8C et ^9C liés à un seul atome de carbone sont des atomes de carbone primaires ;

-Les atomes ^2C et ^4C liés à deux atomes de carbone sont des atomes de carbone secondaires.

-L'atome ^5C lié à trois atomes de carbone est un atome de carbone tertiaire.

-L'atome ^3C lié à quatre atomes de carbone est un atome de carbone quaternaire.

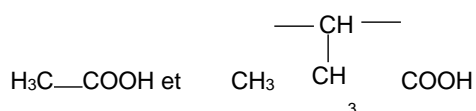
-Un atome de carbone peut être nulaire comme dans la molécule du méthane CH_4 ou l'atome de carbone n'est lié à aucun autre atome de carbone.

II. Fonctions, groupes fonctionnels:

II.1. Définition:

Des substances chimiques présentent un ensemble de propriétés chimiques communes contiennent des groupements identiques d'atomes. Ces groupements sont appelés groupements fonctionnels ou plus simplement groupes fonctionnels.

Exemple :



Ces deux composés présentent des propriétés communes dues au groupe fonctionnel carboxylique $-\text{COOH}$.

L'ensemble des propriétés communes à plusieurs corps caractérise une fonction chimique. Les deux composés précédents appartiennent à la fonction acide carboxylique d'où la possibilité de classer les composés organiques à partir des fonctions auxquelles ils appartiennent.

II.2. Fonctions principales:

Les hydrocarbures sont des composés ne contenant que les éléments carbone et hydrogène, ils sont pris comme références pour définir les fonctions principales. Celles-ci sont formées en remplaçant formellement un ou plusieurs atomes d'hydrogène par des groupes fonctionnels qui ont en général un ou plusieurs hétéroatomes.

Selon le nombre d'atomes d'hydrogène remplacés, sur un même atome de carbone, la fonction est dite: monovalente (1 seul H), divalente (2H) ou trivalente (3 H).

Les hydrocarbures servent de base à la détermination des fonctions, nous les classerons de la façon suivante:

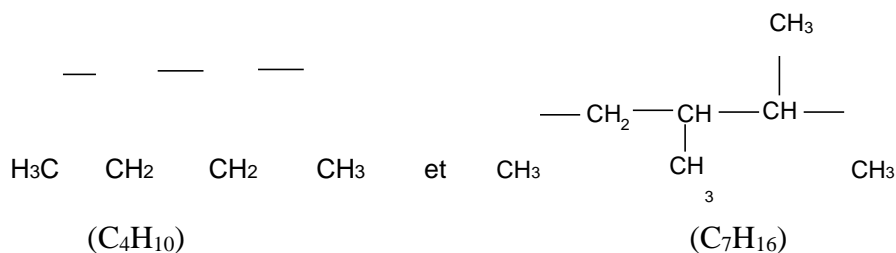
II.2.1. Hydrocarbures aliphatiques:

Ce sont des hydrocarbures à chaîne ouverte. Ils sont classés en trois groupes : a)

Les alcanes ou hydrocarbures saturés: de formule générale $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$

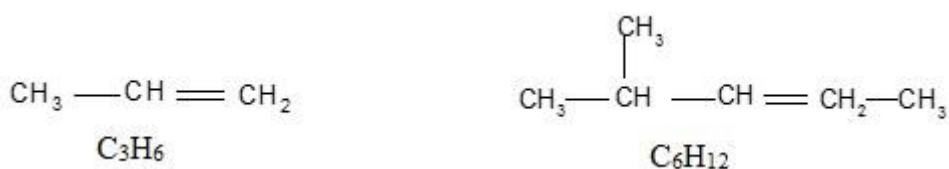
Tous les atomes de C sont hybridés sp^3 . Les alcanes peuvent être linéaires ou ramifiés.

Exemple:



b) **Les alcènes ou hydrocarbures éthyléniques:** de formule générale C_nH_{2n} Ils possèdent une double liaison dans leur molécule:

Exemple:



c) **Les alcynes ou hydrocarbures acétyléniques:** formule générale $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$, Ils comportent une triple liaison :

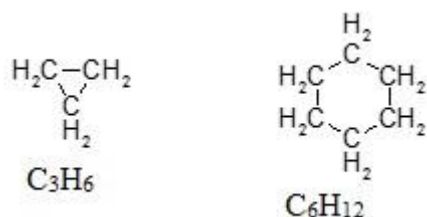
Exemple:



II.2.2. Hydrocarbures alicycliques: Ce sont des hydrocarbures à chaîne fermée. Ils comprennent:

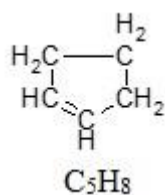
a) **Les cyclanes:** de formule générale C_nH_{2n} . Ils sont isomères des alcènes (même formule générale).

Exemple:



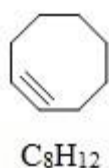
b) **Les cyclènes:** $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$, isomères des alcynes. La molécule comporte une double liaison:

Exemple:

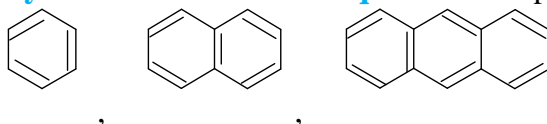


c) **Les cyclyne**: C_nH_{2n-4} : le cycle où $n \geq 8$ comporte une triple liaison:

Exemple:



II.2.3. Hydrocarbures aromatiques: Ils comportent un ou plusieurs cycles benzéniques:



II.3. Classification des fonctions principales

Selon la nature de l'hétéroatome et du nombre de liaisons échangées entre celui-ci et l'atome de carbone, la classification est rapportée dans le tableau suivant:

Fonction	halogénée	oxygénée	Azotée	soufrée
monovalente	 X	 alcool	 amine	 thiol
divalente	 X X	 carbonyle	 Imine	 carbothionyle

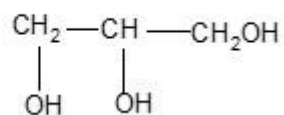
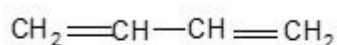
trivalente	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{---C---X} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \text{X} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{---C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \end{array} \\ \text{OH Acide} \\ \text{carboxylique} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{---C} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \text{O X} \end{array} \\ \text{Dérivé d'acide} \\ \text{carboxylique} \end{array}$	$\text{---C} \equiv \text{N}$ nitrile	
------------	--	--	--	--

Un groupe fonctionnel peut être lié au squelette carboné dérivant d'un hydrocarbure aliphatique, alicyclique ou aromatique.

II.4. Fonctions multiples- Fonctions mixtes:

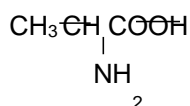
Dans une fonction multiple, les molécules contiennent plusieurs groupes fonctionnels identiques.

Exemple:



Dans une fonction mixte les molécules ont des groupes fonctionnels différents :

Exemple:



Molécule d'acide aminé avec une fonction acide et une fonction amine.

Pour un composé polyfonctionnel une priorité doit être établie pour nommer dans un ordre donné les différentes fonctions. Pour un composé de deux fonctions par exemple celle dont la valence est la plus grande à la priorité. D'où le classement suivant:

Fonction	Groupe fonctionnel	Terminaison	Préfixe
----------	--------------------	-------------	---------

Acide carboxylique	—COOH	-ioïque	Carboxy-
Acide sulfonique	$\text{—SO}_3\text{H}$	Sulfonique	Sulfo-
Anhydride d'acide	—CO—O—CO—	--ioïque (nom précédé du mot anhydride).	
Ester	—COOR	-oate d'alkyle	Chloroformyl-
Chlorure d'acide	—CO—Cl	-oyale (nom précédé du mot halogénure de)	
Amide	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C—} \\ \\ \text{H—N—} \end{array}$	Amide	
Nitrile	$\text{—C}\equiv\text{N}$	Nitrile	Cyano
Aldéhyde	CHO	-al	Oxo-
Cétone	—CO—	-one	Oxo- Hydroxy
Alcool	—COH—	-ol	
Amine	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{—N—} \\ \diagdown \end{array}$	amine	amino
Ether-oxyde	—	-oxyde d'alkyle et d'alkyl	alkoxy-
Alcène		-ène	
Alcyne	OR	-yne	
Alcane	$\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \end{array}$ $\text{—C}\equiv\text{C—}$ $\begin{array}{c} \\ \text{—C—} \\ \end{array}$	-ane	

La fonction prioritaire est nommée par sa terminaison, les autres fonctions sont alors nommées par leur préfixe.

III. Nomenclature:

Une commission Internationale qui a vu le jour à la fin du 19^{ème} siècle, établit de façon rationnelle le nom de tout composé organique. Ainsi l'IUPAC (International union of pure and Applied Chemistry), à partir de règles précises, permet de nommer les composés organiques en prenant comme référence les hydrocarbures saturés. Il est donc nécessaire d'apprendre dans un premier temps les noms de ces derniers.

Les ramifications rencontrées sur les molécules des composés organiques sont souvent formées de radicaux issus des hydrocarbures saturés. Ils sont saturés et monovalents (ils possèdent une seule valence libre) ce sont des groupes alkyles de formule générale C_nH_{2n+2} . Leur nom dérive de celui de l'hydrocarbure saturé de même squelette carboné où la terminaison «ane» est remplacée par «yle». Le tableau ci-dessous nous montre la nomenclature des hydrocarbures saturés (alcane) et celle des groupes alkyles dérivés.

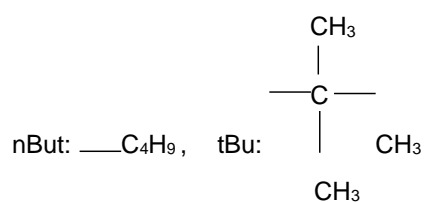
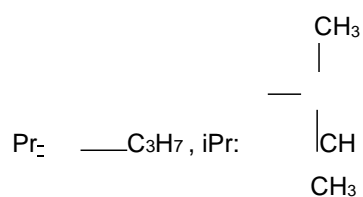
Hydrocarbures saturés	Formule développée	Formule brute C_nH_{2n+2}	Groupe alkyle	nom
Méthane	CH ₄		CH ₃ -	Méthyle
Ethane	CH ₃ -CH ₃	C ₂ H ₆	C ₂ H ₅ -	Ethyle
Propane	CH ₃ -CH ₂ -CH ₃	C ₃ H ₈	C ₃ H ₇ -	Propyle
Butane	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	C ₄ H ₁₀	C ₄ H ₉ -	Butyle
Pentane	CH ₃ -(CH ₂) ₃ -CH ₃	C ₅ H ₁₂	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 -	Hexadécyle
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
triacontane	CH ₃ -(CH ₂) ₂₈ -CH ₃	C ₃₀ H ₆₂	C ₃₀ H ₆₁ -	Triacontyle

¹ C en α de ²C

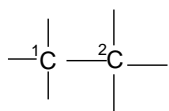
--	--	--	--	--

Des abréviations sont utilisées pour les premiers termes :

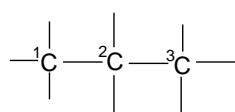
Me: —CH_3 , Et: $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—}$ ou $\text{C}_2\text{H}_5\text{—}$



-Deux atomes de carbone adjacents sont dits en position 1, 2 ou en position α :



-Deux atomes de C sont séparés par un atome de C sont position 1,3 ou en position β :



^1C est en β de ^3C .

III.1. Hydrocarbures saturés ou alcanes :

III.1.1. Alcanes:

La nomenclature systématique recommandée par l'IUPAC obéit aux règles suivantes:

-On choisit la chaîne carbonée continue la plus longue, par exemple:

(a) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ 4 atomes de carbone.

Et (b) $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_3$, 3 atomes de carbone.

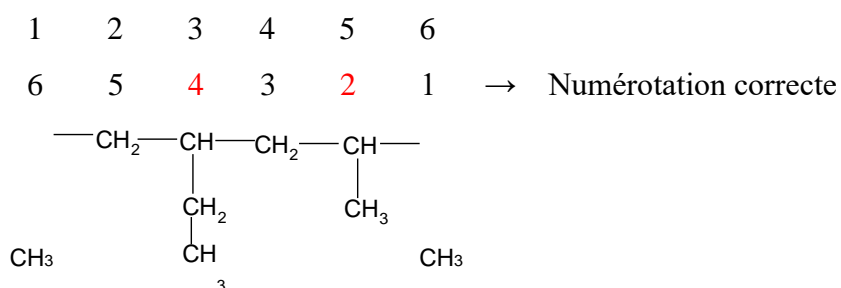
-Le nom du composé dérive de celui de l'alcane de même squelette carboné que la chaîne précédemment choisie, ainsi;

(a) est un butane

(b) dérive du propane

Les ramifications sur la chaîne carbonée la plus longue sont considérées comme substituants. On numérote la chaîne de façon à ce que les carbones porteurs des substituants aient les indices les plus faibles possibles, soit la somme des indices la plus faible.

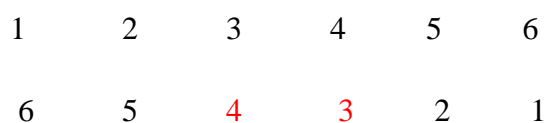
Exemple:

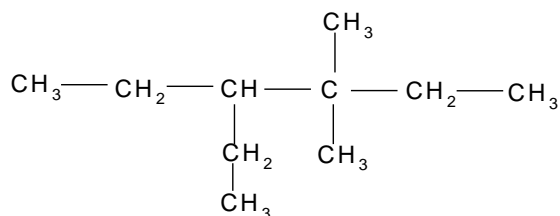


-Les substituants, groupes alkyles, sont nommés et affectés de leur indice de position, s'il existe plusieurs substituants identiques leur nom est précédé du préfixe multiplicatif di, tri, tétra, si les substituants sont différents ils sont nommés dans l'ordre alphabétique, l'indice est séparé du nom par un tiret, des indices successifs sont séparés par des virgules.

-Le nom de l'alcane est précédé des noms des substituants précédés par leurs indices de position. Le nom du groupe alkyle perd le «e» final quand il est nommé en préfixe.

Exemple 1:



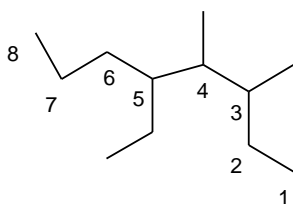


La chaîne la plus longue a six carbone \Rightarrow dérivé de l'héxane.

Donc la numérotation se fait de droite à gauche (la somme des indices la plus faible). -Les substituants sont 2 groupes méthyles et un groupe éthyle dans les positions 3,3 et 4 respectivement.

Le nom de l'alcane est: 4-éthyl-3,3- diméthyl hexane [Exemple](#)

2:



5-éthyl-3,4- diméthyl octane

III.1.2. Nom des radicaux ramifiés dérivés des alcanes:

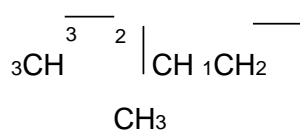
La nomenclature des radicaux à chaîne linéaire a été vue précédemment.

Le principe de nomenclature des radicaux ramifiés est identique à celui que nous venons d'étudier.

La seule différence réside dans la numérotation des atomes de carbones :

- a)- La chaîne carbonée la plus longue inclut l'atome de carbone ayant une valence libre ;
- b)- L'atome de carbone porteur de la valence libre porte le numéro 1;
- c)- Toute ramification formée d'un groupe d'alkyle est nommée en préfixe précédé de l'indice de position.

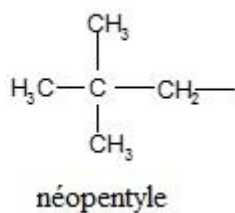
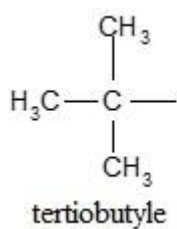
Exemple:



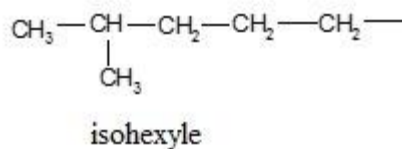
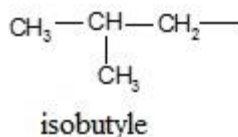
Le radical propyle, ramification méthyle

Nom: 2- methyl propyle

Certains noms de radicaux ramifiés sont toujours utilisés :



-Le préfixe « iso » est utilisé quand un groupe méthyle est fixé sur l'avant- dernier atome de carbone :



III.2. Hydrocarbure saturés cycliques ou cyclanes:

-Les hydrocarbures saturés avec un cycle sont appelés cyclanes en cycloalcanes. Leur nom dérivé de celui de l'alcane ayant le même nombre d'atomes de carbone précédé du préfixe cyclo.



cyclobutane



cyclopentane



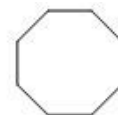
cyclohexane



cyclopropane



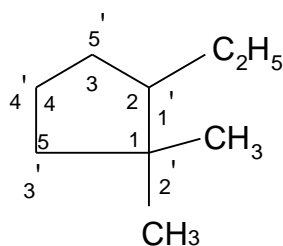
cycloheptane



cyclooctane

-Lorsque le cyclane est polysubstitué, on le numérote en affectant le numéro 1 au substituant classé premier par ordre alphabétique et l'on continue le long du cycle de telle façon que le substituant classé deuxième par ordre alphabétique ait le plus bas indice.

Exemple:



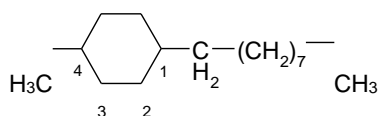
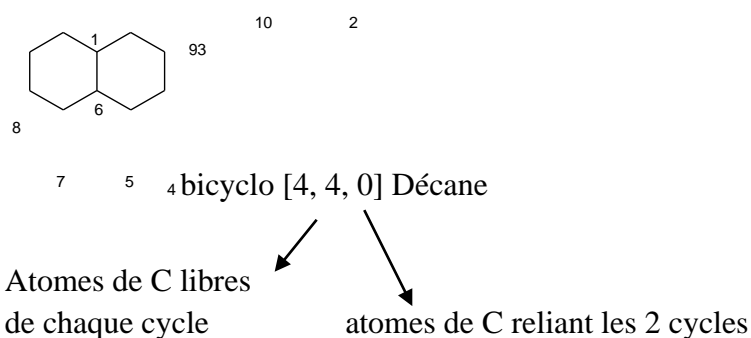
Indice le plus faible: $2' + 2' + 1' = 5$

$1+1+2=4 \Rightarrow$ le plus adapté

Le nom: 2-éthyl-1,1-diméthyl cyclopentane

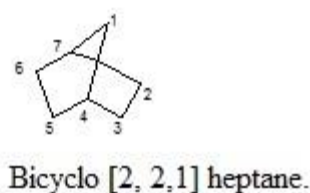
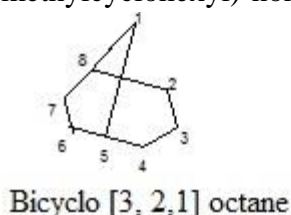
-Pour les bicyclanes, leurs noms prennent le nom de l'alcane linéaire de même nombre de carbone précédé du préfixe bicyclo. Après ce préfixe, on met entre crochets le nombre d'atomes de carbone de chacun des 3 ponts, on numérote les atomes du cycle à partir d'une tête de pont en numérotant en premier la chaîne la plus longue conduisant à l'autre tête de pont, on continue en numérotant la chaîne moyenne en revenant vers la première tête de pont puis on termine par la plus courte.

Exemple:



-Le nombre de carbone de la chaîne linéaire > au nombre de carbone de cycle. Donc la chaîne principale est linéaire, le cycle est un radical

1- (4- methylcyclohexyl)-nonane

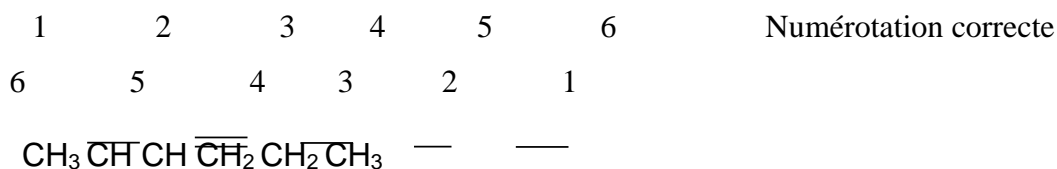


III.3. Hydrocarbure éthyléniques ou alcènes:

III.3.1. Alcènes:

-Le nom systématique dérive de celui de l'alcane ayant même chaîne principale. Celle-ci inclut la double liaison. La terminaison «ane» de l'alcane est remplacée par «ène».

-La position de la double liaison affectée de l'indice le plus faible impose le sens de la numérotation. Les substituants éventuels précédés de leur indice de position sont nommés en préfixe :

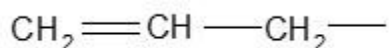


- La chaîne la plus longue contenant la double liaison a six atomes de carbone;
 - La fonction alcène est affectée de l'indice le plus faible possible, ici 2, d'où le nom: hém-2-ène.
- Certains alcènes ont gardé leur nom trivial:

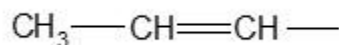
Ethylène	éthène	$\text{CH}_2 = \text{CH}_2$
propylène	propène	$\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH}_2$
amylène	2-méthyl- but-1-ène	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{C} = \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $

III.3.2. Groupements dérivés des alcènes

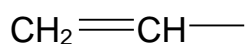
Lorsqu'un groupement possède une double liaison, le nom de ce groupement se termine par ényle précédé du numéro de l'atome de carbone de la chaîne principale.



allyle au lieu de: prop-2-ényle



propényle au lieu de prop-1-ényle



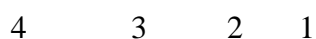
vinyle au lieu de: éthényle

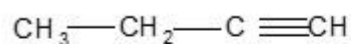
III.4. Hydrocarbures acétyléniques ou alcynes:

III.4.1. Alcynes:

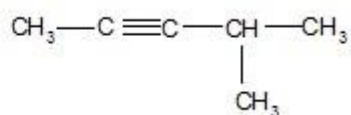
- La molécule porte une triple liaison. Le nom dérive de celui de l'alcane de même squelette de même squelette carboné où la terminaison «ane» est remplacée par la terminaison «yne».
- La position de la triple liaison impose le sens de la numérotation.

Exemple:





yne



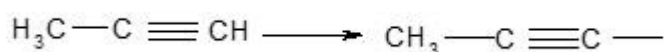
4-méthyl-pent-2-yne

but-1-

III.4.2. Groupements dérivant des alcynes:

-La chaîne principale contient le carbone numéroté 1 porteur de la valence libre et la triple liaison.

-La terminaison « yne » est remplacée par « ynyle »:

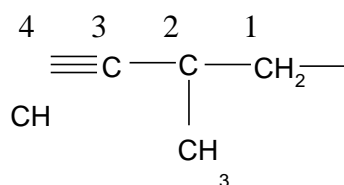


propyne

propynyle

-Dans un radical ayant plus de trois atomes de carbone, la terminaison « ynyle » est précédé de l'indice de position de la triple liaison:

Exemple :



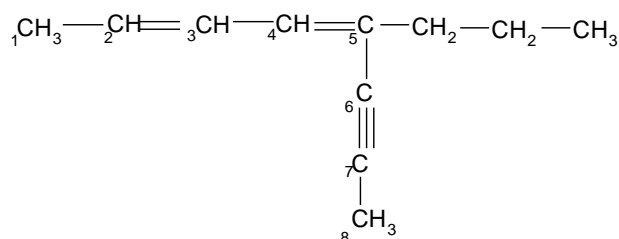
2-méthyl-but-3-ynyle.

III.4.3. Composés comportant des doubles et triples liaisons:

-La terminaison est ényne.

-Lorsqu'une molécule renferme à la fois une double et une triple liaison, celles-ci sont traitées à égalité sauf si les indices sont les mêmes dans les deux sens, auquel cas c'est la double liaison qui est prioritaire sur la triple pour le sens de la numérotation ou pour faire partie de la chaîne principale (dans ce cas, la triple liaison devient substituant).

Exemple:



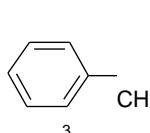
III.5. Hydrocarbures benzéniques:

-Les molécules de ces composés comportent un ou plusieurs noyaux benzéniques, le plus simple est le benzène C_6H_6 .

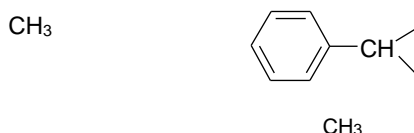
-Le nom de base de ces composés est généralement «benzène».

1)- Le noyau benzénique comporte un seul substituant:

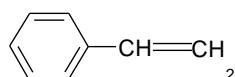
- Le substituant est nommé en préfixe suivi du nom de benzène :



méthyl benzène (Toluène)



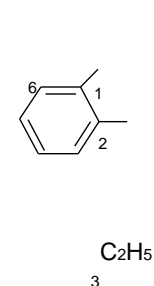
isopropyl benzène (cumène)



Éthényl benzène (styrène).

2)- Le noyau benzénique est lié à deux substituants:

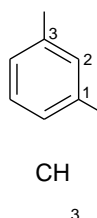
-On peut utiliser la terminologie *ortho(o)*, *para(p)*, *méta(m)* au lieu de deux indices:



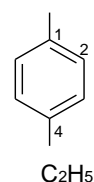
5CH₃

4

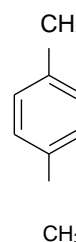
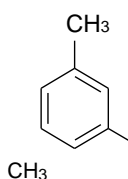
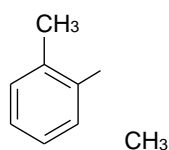
1-éthyl-2-méthylbenzene
ou *o*-éthylmethylbenzene



1-éthyl-3-méthylbenzene
ou *m*-éthylmethylbenzene



1-éthyl-4-méthylbenzene
ou *p*-éthylmethylbenzene



o-xylène

Ou *o*-diméthyl benzène

1,2- diméthyl benzène

m- xylène ou

m- diméthyl benzène

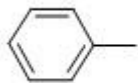
ou 1,3- diméthyl benzène

p-xylène ou

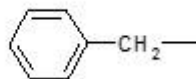
p-diméthyl benzène

ou 1,4- diméthyl benzène

- Les radicaux dérivés des hydrocarbures benzéniques, les plus souvent utilisés sont:

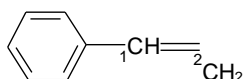


Radical phényle, noté «ph» ou Φ

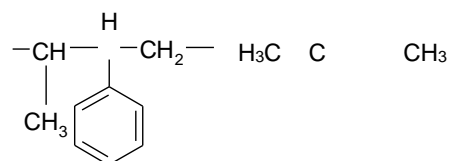


Radical benzyle.

- Le radical phényle est considéré comme substituant dans des composés à chaîne principale ouverte.



phényle éthylène

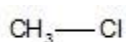


2- méthyl-3-phénylpentane

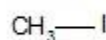
III.6. Dérivés halogénés:

Ils dérivent des alcanes, un atome d'hydrogène est substitué par un halogène. Le nom de l'hydrocarbure est précédé du préfixe halogéno, ou halogénure d'alkyle.

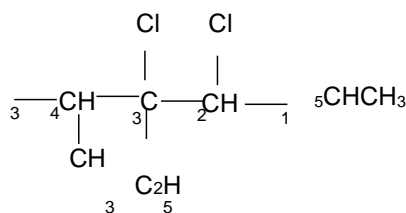
Exemple :



chlorométhane ou chlorure de méthyle



iodure de méthyle ou Iodométhane



2,3- dichloro-3-éthyl-4-méthyl pentane ou 2,3- dichloro-3-isopropyl pentane

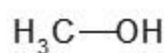


chlorure d'éthyle

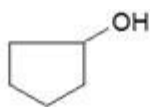
III.7. Alcools R-OH (alcanols):

-Les alcools saturés dérivent des alcanes par substitution du groupe hydroxyle –OH à un atome d'hydrogène.

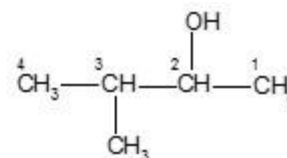
-La chaîne la plus longue contient l'atome de carbone porteur du groupe hydroxyle –OH, celui-ci est affecté de l'indice le plus faible et impose le sens de la numérotation. On nomme alors l'alcool en remplaçant (la terminaison) le « e » terminal de l'alcane par ol : **Exemple:**



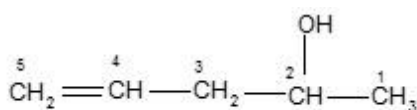
méthanol



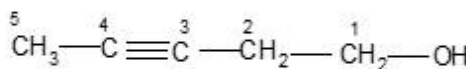
cyclopentanol



3- méthylbutan-2-ol

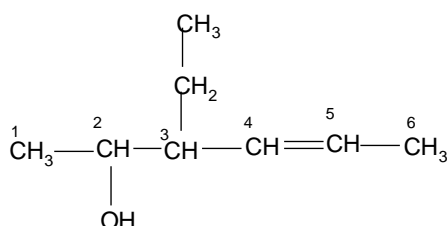


pent-4-èn-2-ol



pent-3-yn-1-ol

-La fonction alcool peut faire partie d'un composé polyfonctionnel: Deux cas peuvent se présenter: **a- La fonction alcool est prioritaire:**



3-éthyl-hex-4-èn-2-ol

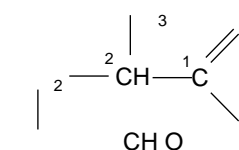
-C'est la fonction alcool qui porte l'indice le plus faible et la chaîne principale comprend les deux fonctions alcène et alcool.

b- La fonction alcool n'est pas prioritaire:

Elle est désignée par son préfixe «Hydroxy».

Exemple:

La fonction acide est prioritaire



³CH

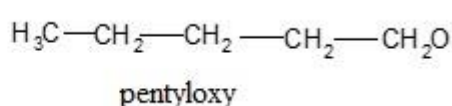
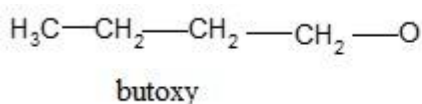
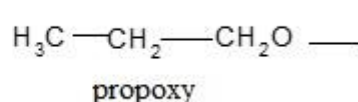
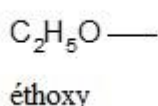
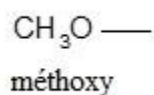


Acide 3-hydroxy-2-méthyl propanoïque

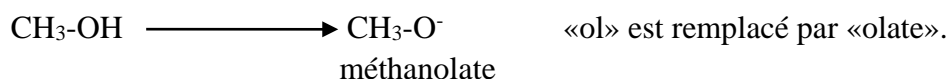
III.7.1. Radicaux dérivés des alcools:

Le radical RO^\cdot , monovalent est désigné par le terme alkyloxy pour un groupe R contenant au moins 5 atomes de carbone. Pour les groupes plus petits, le terme alcoxy désigne le radical RO^\cdot

Exemple:



-Les sels dérivant des alcools: RO^- : ce sont des alcanolates.



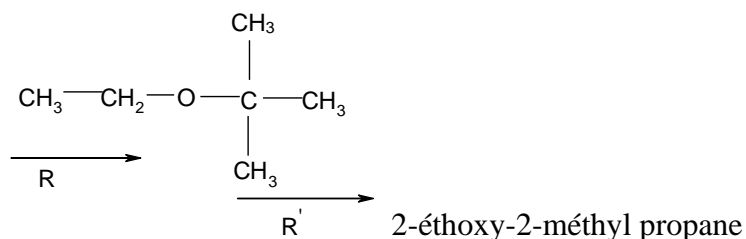
Le nom du groupe alkyle se termine par «ate».

III.8. Ethers R-O-R' (alkoxyalcanes)

-Deux groupes alkyls sont séparés par un atome d'oxygène.

-A priori, on peut considérer qu'il s'agit soit: du radical alkyloxy R-O^\cdot lié au groupe alkyle R' , soit de $\text{R}'\text{-O}^\cdot$ lié à R.

-Si R et R' sont différents et si R est moins prioritaire que R', on prendra le groupe alkyloxy ou alcoxy R-O- et R' désigné par le nom de l'alcane correspondant:



-Les éthers-oxydes sont donc des alkoxyalcanes suivant cette première nomenclature.

-La deuxième nomenclature considère l'éther-oxyde comme un oxyde dérivant des deux groupes alkyles R et R'.

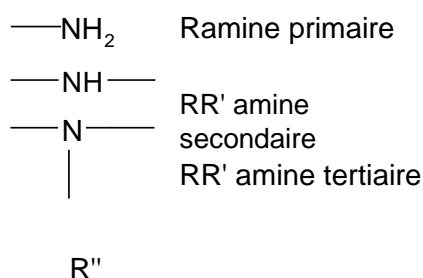
$\text{CH}_3\text{-O-CH}_3$ oxyde de diméthyle ou oxyde de méthyle.

$\text{CH}_3\text{-O-C}_2\text{H}_5$ oxyde d'éthyle et de méthyle.

- Les groupes alkyles sont nommés dans l'ordre alphabétique.

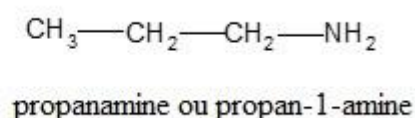
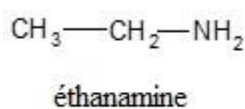
III.9. Les amines (alcanamines)

-Les amines sont des composés de formule générale $\text{NR}_1\text{R}_2\text{R}_3$, dans lesquels les groupes R, différents d'un groupe acyle, sont soit un atome d'hydrogène, soit un groupe lié à l'atome d'azote par un atome de carbone. On distingue :



-Les amines primaires sont nommées en ajoutant le suffixe amine éventuellement précédé d'un préfixe multiplicatif convenable au nom du composé fondamental, obtenu en remplaçant formellement —NH_2 par H.

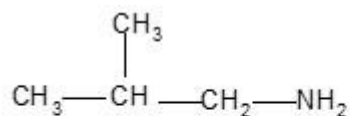
Exemple:



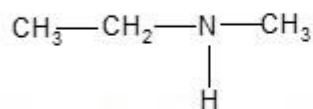
-Les amines secondaires et tertiaires symétriques sont nommées en ajoutant la terminaison amine au nom du groupe lié à l'atome d'azote, muni du préfixe multiplicatif convenable. -
Groupe principal : Suffixe = -amine

Exemple 1:

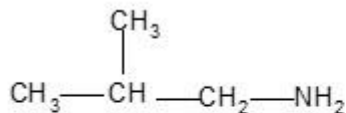




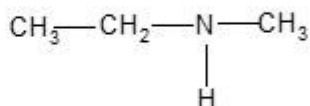
2-méthyl propan-1-amine



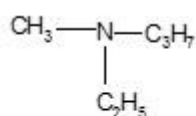
N-méthyl éthylamine ou N-méthyléthanamine.



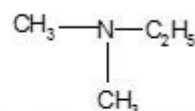
2-méthyl propan-1-amine



N-méthyl éthylamine ou N-méthyléthanamine



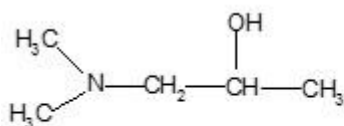
N-éthyl-N-méthyl propanamine



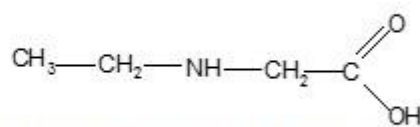
N, N-diméthyl éthanamine

-Dans un composé polyfonctionnel si la fonction amine n'est pas prioritaire elle est nommée par le préfixe amino précédé du numéro de l'atome de carbone porteur de la fonction.

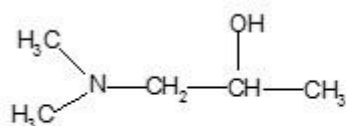
Exemple 2:



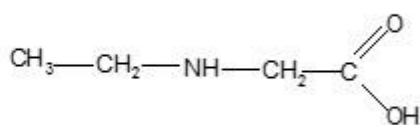
N, N- diméthyl-1-amino propan-2-ol



Acide N-éthyl amino éthanoïque



N, N- diméthyl-1-amino propan-2-ol



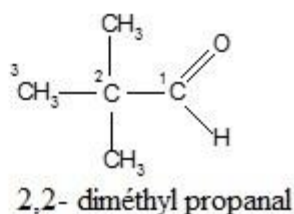
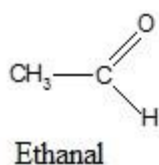
Acide N-éthyl amino éthanoïque

III.10. Aldéhydes R-CHO et Cétones R-CO-R'

III.10.1. Aldéhydes: Groupe

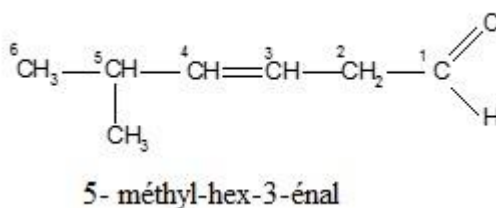
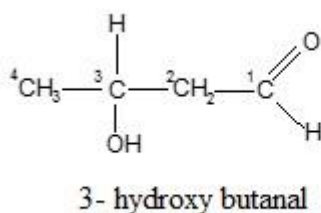
principal : Suffixe = -al

Exemple 1:

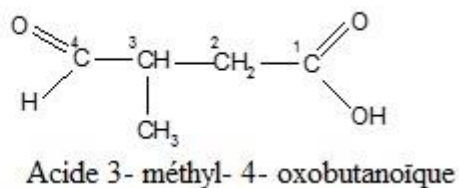
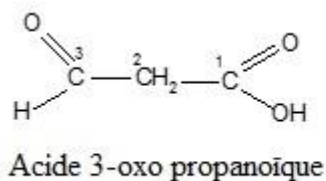


Dans les composés polyfonctionnels où la fonction aldéhyde est prioritaire, les autres fonctions sont désignées en préfixe et la fonction aldéhyde par la terminaison al.

Exemple 2:



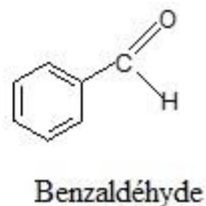
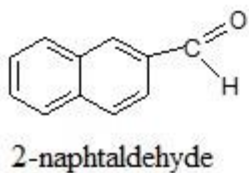
-Si la fonction aldéhyde n'est pas prioritaire elle est désignée par le préfixe oxo.



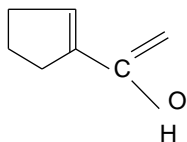
Beaucoup d'aldéhydes ont conservé leur nom commun formé du mot aldéhyde et du nom commun de l'acide carboxylique correspondant:

H-CHO	aldéhyde formique	formaldéhyde
CH ₃ -CHO	aldéhyde Acétique	Acétaldéhyde
CH ₃ -CH ₂ -CHO	aldéhyde propionique	propionaldéhyde
Noms communs de certains aldéhydes		

-Les aldéhydes aromatiques sont nommés par leur nom commun.



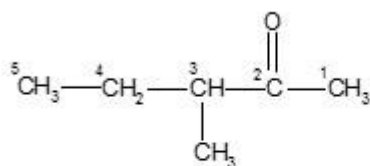
-La nomenclature des composés cycliques est toujours désignée par le nom de l'hydrocarbure suivi du suffixe carbaldéhyde (le -CHO est lié à un atome de carbone du cycle).



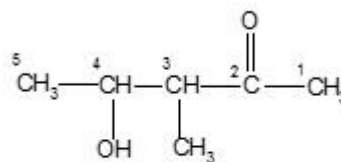
cyclopent-1-ène carbaldéhyde

III.10.2. Cétones RCOR'

- Groupe principal: Suffixe = -one Exemple:

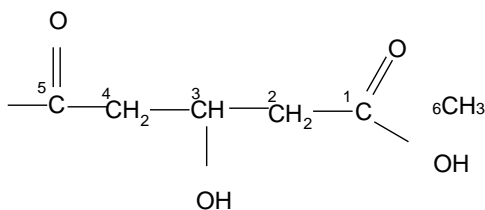


3-méthyl pentan-2-one



4-hydroxy-3-méthyl pentan-2-one

-Si la fonction cétone n'est pas prioritaire, elle est désignée par le préfixe oxo comme dans le cas de l'aldéhyde. Exemple:

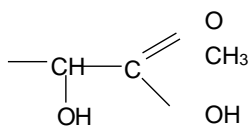


Acide 3-hydroxy-5-oxo hexanoïque

III.11. Acide carboxylique: R-COOH (acides alcanoïques)

On les nomme en faisant suivre le mot acide du nom de l'alcane de même squelette carboné où le « e » final est remplacé par le suffixe « oïque ».

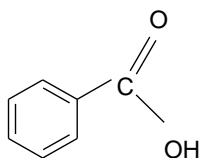
Exemple:



Acide 2-hydroxy propanoïque

Si le groupe fonctionnel est lié à l'atome de carbone d'un cycle, on désigne le composé par acide suivi du nom de l'hydrocarbure cyclique auquel on ajoute le suffixe carboxylique :

Exemple:



Acide benzène carboxylique souvent par un nom commun acide benzoïque.

De nombreux acides sont souvent désignés par leur nom commun ou trivial :

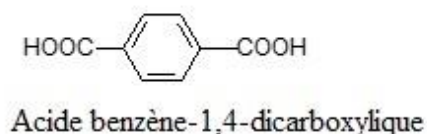
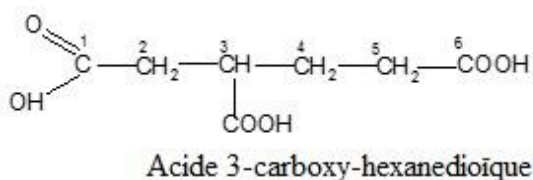
H-COOH acide formique CH₃-COOH

acide acétique

CH₃-CH₂-CH₂-COOH acide butyrique

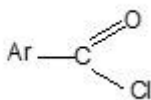
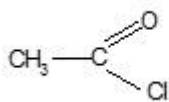
-Quand un composé contient plusieurs fonctions acides le préfixe "carboxy" est utilisé pour désigner la fonction appartenant à une ramification.

Exemple :



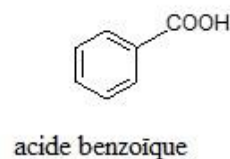
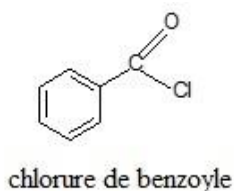
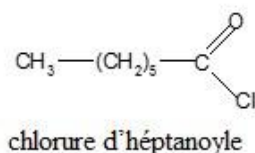
III.12. Fonctions dérivées des acides carboxyliques:

III.12.1. Chlorure d'acides



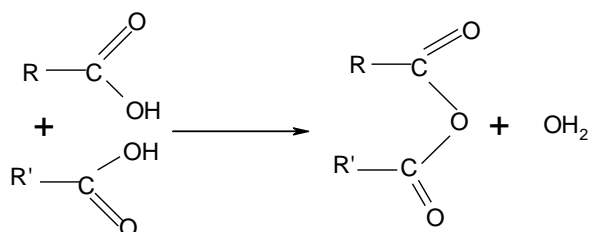
-Leur nom dérive de celui de l'acide carboxylique en remplaçant la terminaison -ique par -yle, on fait précéder le nom par «halogénure de ...»:

Exemple:



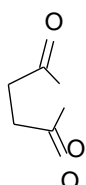
III.12.2. Anhydride d'acides RCOOOCR'

Ils dérivent des acides carboxyliques par déshydratation



Ils sont nommés comme les acides en se faisant précéder par le terme anhydride.

Exemple :



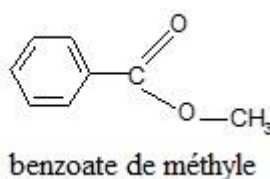
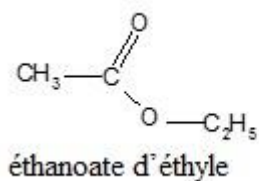
Anhydride butane -1,4- dicarboxylique.

III.13. Esters RCOOR'

-On appelle ester le produit de la déshydratation entre le groupe hydroxyle d'un acide organique et celui d'un alcool. Les esters ont deux chaînes carbonées séparées par un atome d'oxygène. Les deux chaînes doivent être nommées séparément; dans la dénomination d'un ester apparaît deux termes : l'un est un alkanoate, l'autre un groupe alkyle. Le nom d'un ester comporte deux termes:

Le premier, avec la terminaison oate ou ate, désigne la chaîne dite principale provenant de l'acide carboxylique.

Exemple:



La chaîne principale est celle qui porte la fonction dérivée de l'acide.

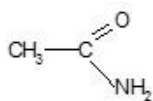
III.14. Amides (alcanamides)

La fonction amide dérive de la fonction acide carboxylique par remplacement formel du groupe hydroxyke -OH par - NH₂.

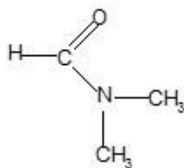
Groupe principal : Suffixe = -amide

Lorsqu'il y a substitution sur l'azote on utilise les lettres N-, N, N-, comme dans les amines.

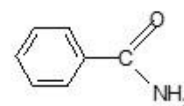
Exemple:



Ethanamide ou acétamide



N, N-diméthyl méthanamide ou diméthyl formamide

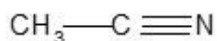


Benzamide

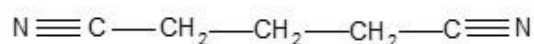
III.15. Nitriles

Les mono- et dinitriles dans lesquels le groupe C N remplace le groupe COOH d'un acide sont nommés en ajoutant le suffixe " nitrile " ou " dinitrile " au nom de l'hydrocarbure Dont le nom de l'acide dérive.

Exemple:



éthanenitrile ou acétonitrile



pentanedinitrile

Chapitre II : Isomérisation et Stéréoisomérisation

I. Analyse élémentaire:

I.1. Détermination de la formule brute:

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

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

n: nombre d'atome de X

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

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

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

\Leftrightarrow

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

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 $C_x H_y O_z$ donne en 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 ?

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

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

$$\Rightarrow y = 10$$

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

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

La formule brute de ce composé est C₉H₁₀O.

I.2. Détermination de l'indice d'insaturation:

-L'indice d'insaturation correspond à la somme des nombres de liaison π et des cycles contenus dans la molécule.

-Pour un hydrocarbure de formule brute C_nH_p, l'indice d'insaturation « i » est donné par la relation suivante :

$$i = \frac{2 + 2n - p}{2} = 1 + \frac{2n - p}{2}$$

Exemple:

Soit l'hydrocarbure de formule brute C₄H₆.

$$i = 1 + \frac{2 \times 4 - 6}{2} = 2 \text{ insaturations}$$



buta-1,3-diène (2 doubles liaisons)

La détermination de l'indice d'insaturation d'une molécule contenant des hétéroatomes est facilitée par la détermination de l'indice d'insaturation d'un hydrocarbure au même nombre d'atome de carbone et contenant le même nombre d'insaturations:

L'hydrocarbure correspondant au même indice d'insaturation d'un corps de formule brute C_nH_pO_zX_xN_q (avec X= Cl, Br, I, F).

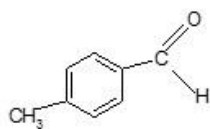
$$i = 1 + \frac{2n - p}{2}$$

Exemple:

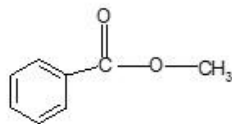
-Soit la molécule de formule brute C₈H₈O₂. L'indice d'insaturation est égal à :

$$i = 1 + \frac{2 \times 8 - 8}{2} = 5$$

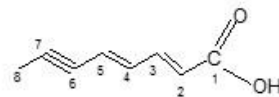
Cette molécule possède 5 insaturations:



acide p-méthylbenzoïque
(4 liaisons et 1 cycle)



benzoate de méthyle
(4 liaisons et 1 cycle)



acide octa-2,4-dièn-6-ynoïque
(5 liaisons).

II. Définition de l'isomérisation

-Pour une même formule brute, différentes formules développées (ou semi-développées) peuvent être écrites. On dit qu'il s'agit de structures **isomères**.

-L'isomérisation est la relation entre deux substances de même formule brute mais de formules développées différentes. On distingue deux types d'isomérisation :

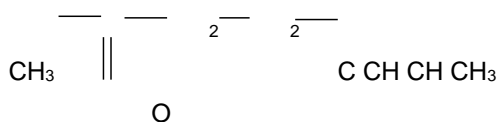
- L'isomérisation plane (structurale ou de constitution)
- L'isomérisation stérique ou stéréoisomérisation.

III. Isomérisation structurale (ou de constitution)

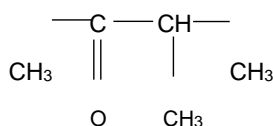
Dans cette isomérisation on distingue trois types :

III.1. Isomérisation de squelette ou de chaîne:

Les composés diffèrent par leur chaîne carbonée (ramifications) Exemple:



3-méthyl butan-2-one

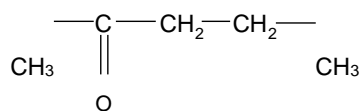


pentan-2-one

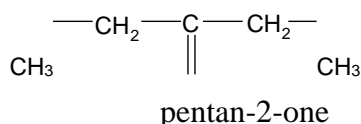
III.2. L'isomérisation de position:

Deux isomères de position ne diffèrent que par la position d'un atome ou groupement d'atomes.

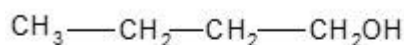
Exemple:



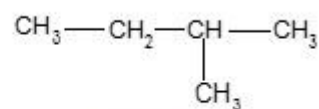
pentan-3-one



pentan-2-one



n- butanol



butan-2-ol

Les isomères de chaîne et de position présentent les mêmes fonctions, donc des propriétés chimiques semblables, mais des propriétés physiques différentes.

Exemple:

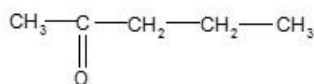
Pentan-1-ol, la température d'ébullition est 140°C.

Pentan-3-ol, la température d'ébullition est 120°C.

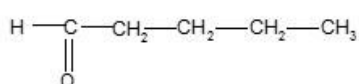
III.3. Isomérisation de fonction:

Les composés différents par la nature d'une fonction, donc ils diffèrent par leurs propriétés chimiques et physiques.

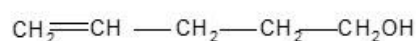
Exemple: C₅H₁₀O



pentan-2-one



pentanal

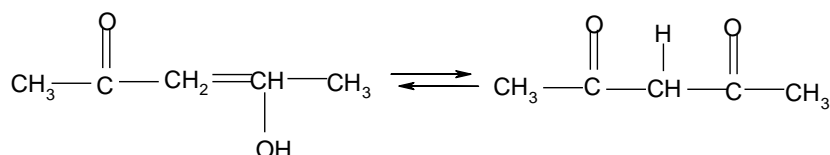
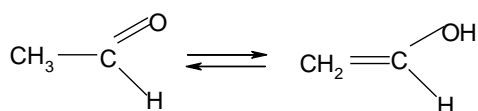


pent-4-èn-1-ol

➤ Tautomérie:

-La tautomérie est un cas particulier de l'isomérisation de fonction. Deux tautomères sont deux isomères de fonction en équilibre entre eux.

-L'isomérisation présente dans les dérivés carbonyles: Deux composés sont en équilibre chimique rapide par migration d'un atome d'hydrogène et transformation d'un groupe fonctionnel. C'est le cas de la tautomérie céto- énolique rencontrée par exemple dans les aldéhydes ou les β-dicétones.



-Un hydrogène compris entre les deux C=O peut facilement migrer vers un groupe carbonyle.

IV. Stéréoisomérisation

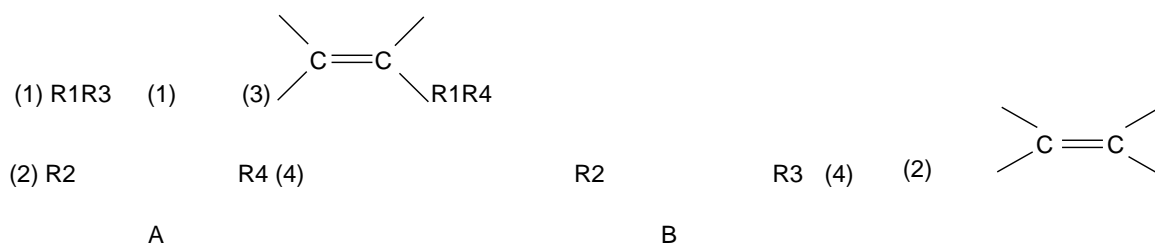
On appelle **stéréoisomères** deux isomères de même constitution qui ne diffèrent que par la disposition des atomes dans l'espace.

IV.1. Isométrie de configuration

On appelle configuration d'une molécule, de constitution définie, la disposition de ses atomes dans l'espace (sans tenir compte des différentes rotations). On distingue deux types d'isométrie de configuration : * Isométrie géométrique * Isométrie optique.

IV.1.1. Isométrie géométrique (Isométrie spatiale ou stérique):

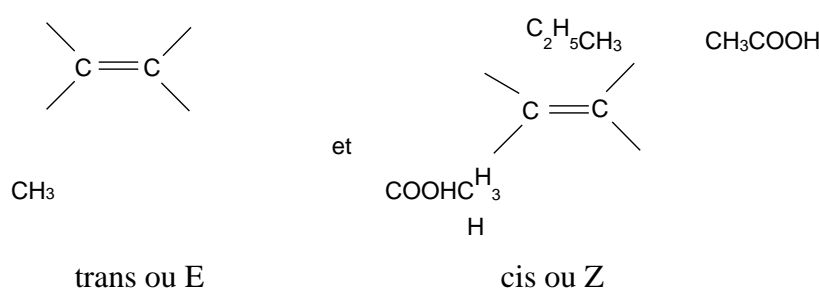
Ce type d'isométrie est rencontré dans les composés possédant une double liaison ou un cycle. Il est la conséquence du blocage de la rotation autour de la double liaison (ou cycle). On dit que ces molécules sont rigides.



Ce type d'isométrie ne peut exister que si $R_1 \neq R_2$ et $R_3 \neq R_4$.

Si $R_1 > R_2$ et $R_3 > R_4$ (la priorité selon la masse atomique des substituants la plus élevée), l'isomère est dit cis ou Z dans (A) et trans ou E dans (B).

Exemple:



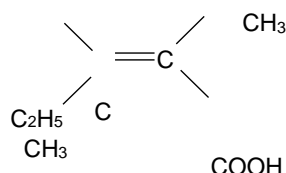
-Pour nommer sans ambiguïté une configuration donnée, on introduit une nouvelle nomenclature Z ou E. Elle repose sur un classement des substituants basé sur les numéros atomiques des atomes successifs constitutifs de chaque substituant, donc :

-Sur chaque atome de carbone doublement lié on détermine le substituant prioritaire.

-Si les deux groupements prioritaires sont du même côté de la double liaison nous avons l'isomère **Z** (**Z** pour Zusammen: signifie "ensemble" en allemand; mais parfois on utilise également l'appellation cis)

-Si les deux groupements prioritaires sont du même côté de la double liaison nous avons l'isomère **E** (**E** pour Entgegen: signifie "contrairement à" en allemand; mais parfois on utilise également l'appellation trans)

Exemple:



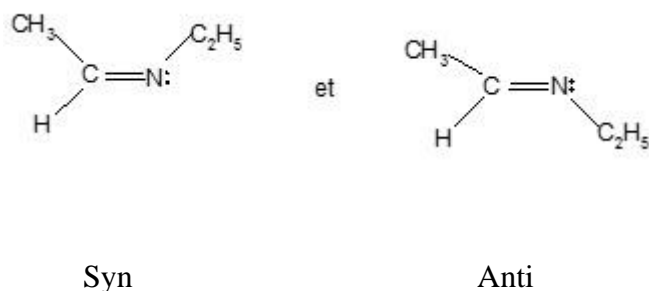
Le classement $-\text{COOH} > -\text{C}_2\text{H}_5 > -\text{CH}_3$

-Sur ^2C : $-\text{COOH}$ est prioritaire -Sur

^3C : C_2H_5 est prioritaire.

Ces deux substituants sont en relation trans composée est donc de configuration E.

Dans le cas de la double liaison, les stéréoisomères sont appelés syn et anti.



➤ **Règle séquentielle de Cahn, Ingold et Prelog:**

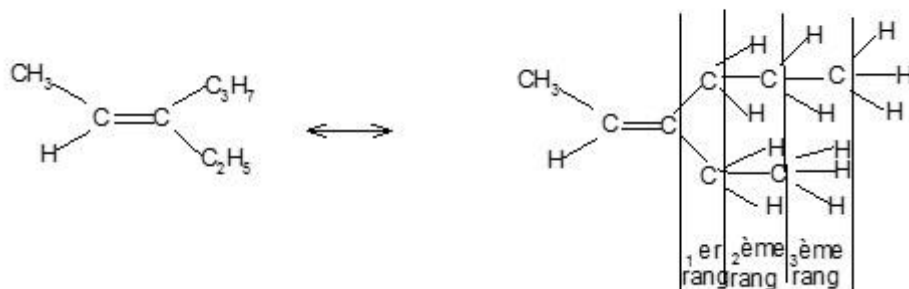
Cette règle a été introduite pour préciser les configurations cis(Z) ou trans (E) de molécules présentant une isométrie géométrique de type éthylénique.

Chaque substituant est supposé être lié au carbone qui porte la double liaison. Le classement s'effectue par ordre croissant du numéro atomique de l'atome lié au carbone éthylénique.

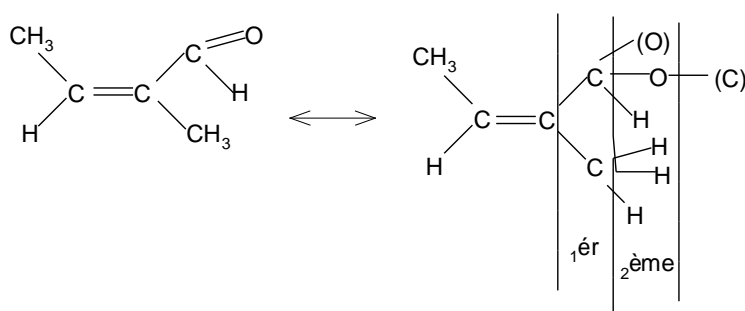
Lorsque pour deux substituants, l'atome directement lié au carbone qui porte la double liaison est identique.

Exemple:

-C₃H₇ et -C₂H₅, on poursuit sur la chaîne (rang supérieur) pour lever l'intermination. Au premier et au deuxième rang, il n'y a pas de différence, tandis qu'au troisième rang, le carbone (Z=6) est prioritaire sur l'hydrogène (Z=1) ; -C₃H₇ est classé avant -C₂H₅.

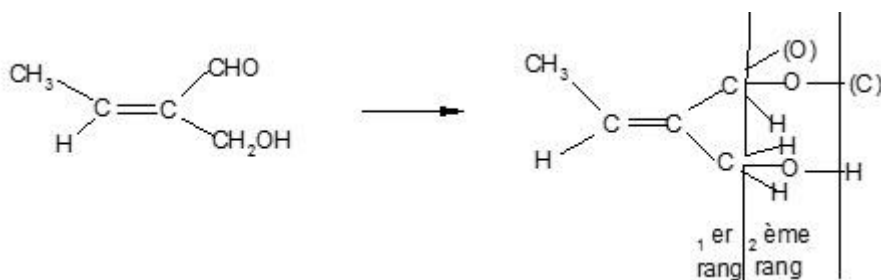


Si l'atome situé, en 2^{ème} position est lié au premier par une double liaison, on considère celle-ci ouverte. On affecte à chaque atome de la double liaison son partenaire, appelé fantôme.

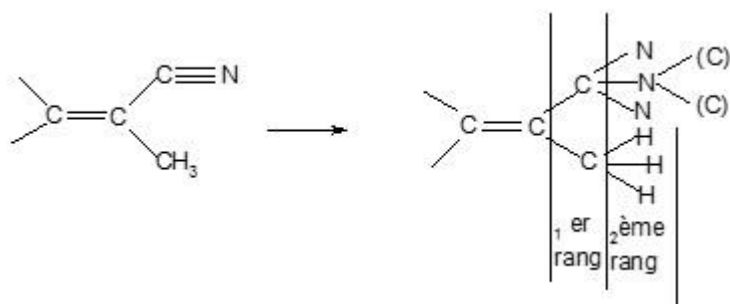


Ce qui revient à compter deux fois l'atome doublement lié en deuxième position.

Exemple:



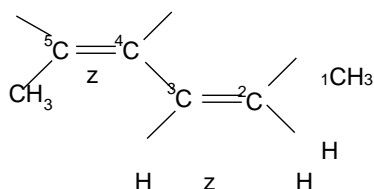
Nous comparons les priorités de -CHO et -CH₂OH, donc : -CHO > -CH₂OH. Pour une triple liaison, le raisonnement est identique:



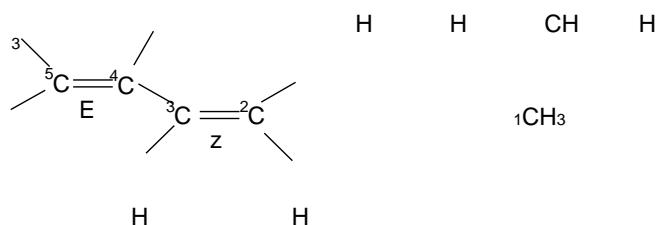
Donc $-C \equiv N > CH_3$

➤ Isomérisie dans les diènes conjugués:

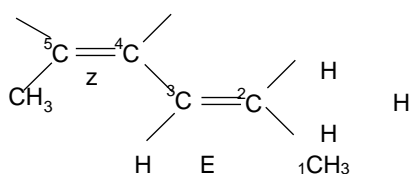
Les diènes conjugués contiennent deux doubles liaisons séparées par une liaison simple fait des isomérisies cis-trans de la double liaison et des réactions d'isomérisation.



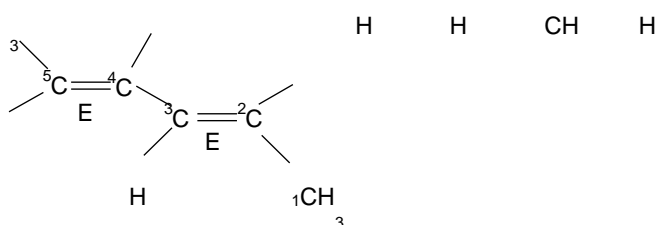
(2Z, 4Z)- hexa-2,4-diène



(2Z, 4E)- hexa-2,4-diène



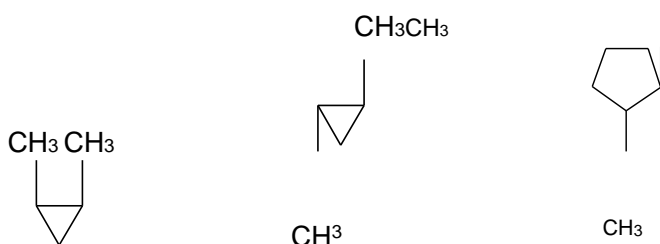
(2E, 4Z)- hexa-2,4-diène



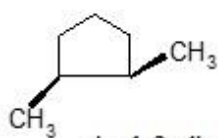
(2E, 4E)- hexa-2,4-diène

➤ Isomérisie cyclique:

Pour les cycles ≤ 5 carbone, les substituants peuvent être situés du même côté, isomérisie cis (Z) ou de part et d'autre, isomérisie trans.



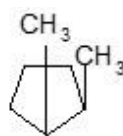
cis (Z)



cis, 1,2-diméthyl cyclopentane

trans(E)

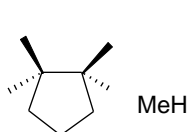
trans: de part et d'autre du plan



cis: du même côté du plan de la molécule

-Quand les atomes de C ne comportent pas d'atomes d'H la nomenclature Z et E est prédominante.

Exemple:



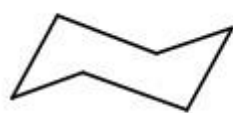
(Z) 1-éthyl-1,2-diméthyl cyclopentane

➤ Isomérisie dans le cas du cyclohexane:

-Les six atomes de la molécule du cyclohexane ne sont pas dans un même plan (tous les C sont hybridés sp^3); dans ce cas, la molécule est susceptible de présenter plusieurs formes appelées conformations.

-La forme chaise est la conformation la plus stable, les atomes sont tous en position alternée (moins d'interactions).

-La conformation bateau, possède quatre atomes dans un même plan et les deux restants sont du même côté de ce plan.



Chaise

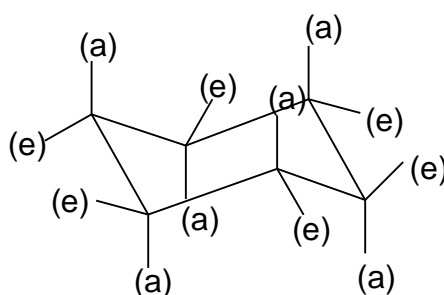


Bateau

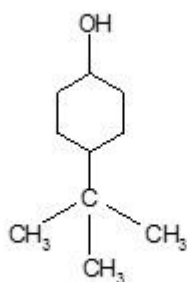
-La forme chaise possède deux types de liaisons à l'extérieur du cycle, appelées liaisons axiales et liaisons équatoriales.

-Les liaisons axiales (a) sont parallèles à l'axe de symétrie de la molécule (perpendiculaire au plan moyen de la molécule). Elles sont alternativement au-dessus et au-dessous du plan de la molécule.

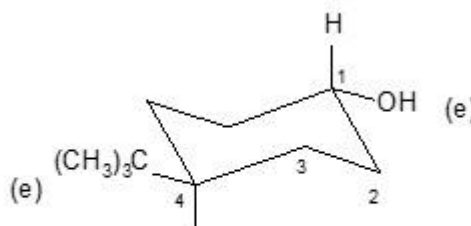
-Les liaisons équatoriales(e) sont parallèles aux liaisons dans le cycle de la molécule et également alternées par rapport à ce plan.



Exemple:

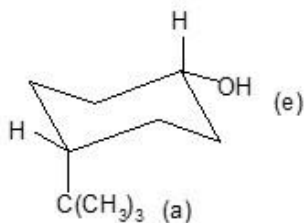


trans 4- tertibutyl cyclohexan-1-ol

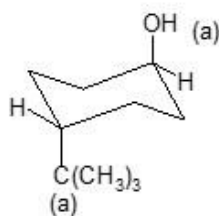


trans (e, e)

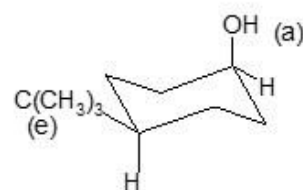
Suivant la position des substituants ($(\text{CH}_3)_3\text{C}$ - et -OH), on peut avoir plusieurs stéréoisomères.



cis (e, a)



trans (a, a)



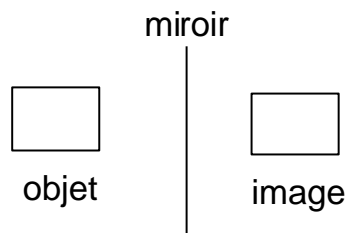
cis (a, e)

IV.1.2. Isomérisme optique: Enantiomérie a).

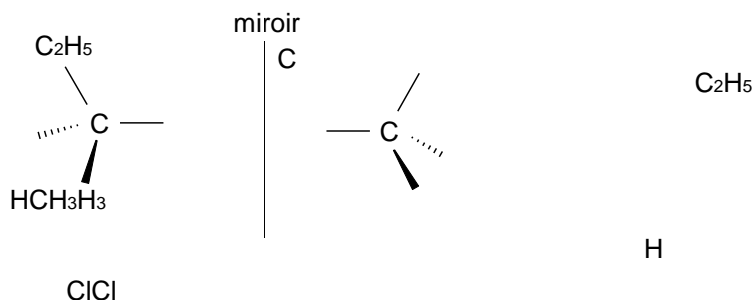
Chiralité:

On appelle chiralité (de kheir = main, en grec) la propriété que possède un objet qui n'est pas superposable à son image dans un miroir.

Exemple:



L'objet et l'image sont identiques donc superposables, ce système n'est pas chiral; il est achiral.



- Le cas également d'une main gauche et d'une main droite.
- Une molécule est dite chirale si elle ne possède aucun élément de symétrie (axe, plan, centre de symétrie)
- Lorsqu'une molécule est chirale elle existe au moins sous deux formes stéréoisomères, images l'une de l'autre dans un miroir plan et non superposables. Ces stéréoisomères sont des énantiomères.
- Une des propriétés des énantiomères est l'activité optique selon la théorie énoncée par pasteur en 1850.
- Pour qu'un (objet) composé soit optiquement actif, il faut et il suffit que sa molécule soit chirale.

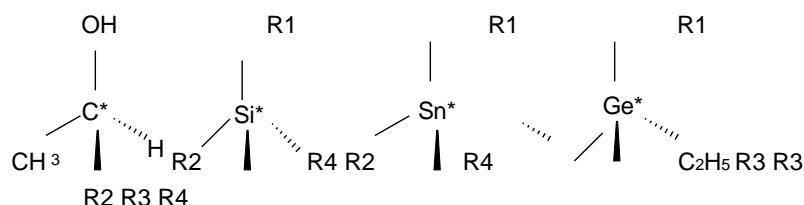
b). Principales structures chirales:

- La chiralité peut être reliée, le plus souvent, à la présence d'atomes asymétriques (condition suffisante mais pas nécessaire).
- Un atome asymétrique est atome lié à des atomes ou groupes d'atomes tous différents. Un carbone asymétrique possède quatre substituants de natures différentes.
- Un atome asymétrique est également appelé chiral puisqu'il se trouve au centre d'une structure tétraédrique chirale (la chiralité est une propriété caractéristique d'une molécule et non d'un atome).

- Le terme « centre chirale » n'est pas limité aux structures tétraédriques. La structure peut être par exemple une pyramide tétragonale.

*** Exemples de structures tétraédriques chirales:**

a). Eléments de la colonne IV:



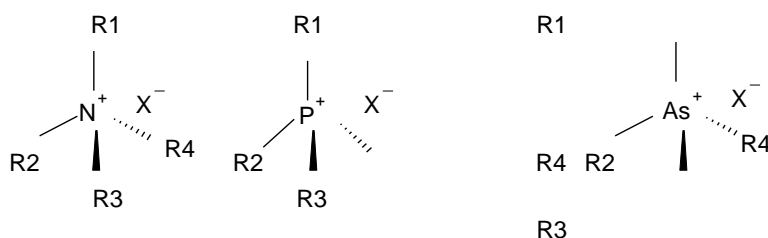
Carbone

Silicium

Etain

Germanium

b). Eléments de la colonne V:



Sels d'ammonium

Sels de
Phosphonium

Sels d'arsonium

□ Eléments de structures pyramidales chirales:

Cas du phosphore et de l'arsenic



-Dans le cas de l'azote, une très rapide inversion de la pyramide se produit à température ambiante, transformant l'objet en son image, les rendant inséparables.

-Dans le cas du phosphore ou de l'arsenic, cette inversion est beaucoup plus difficile, on peut séparer les deux énantiomères.

*La chiralité moléculaire peut être aussi observée en l'absence d'atomes asymétriques:

- Loi de Biot :

Pour caractériser une substance optiquement active, on définit son pouvoir rotatoire spécifique $[\alpha]^{25}_\lambda$. Celui-ci est donné par la loi de Biot :

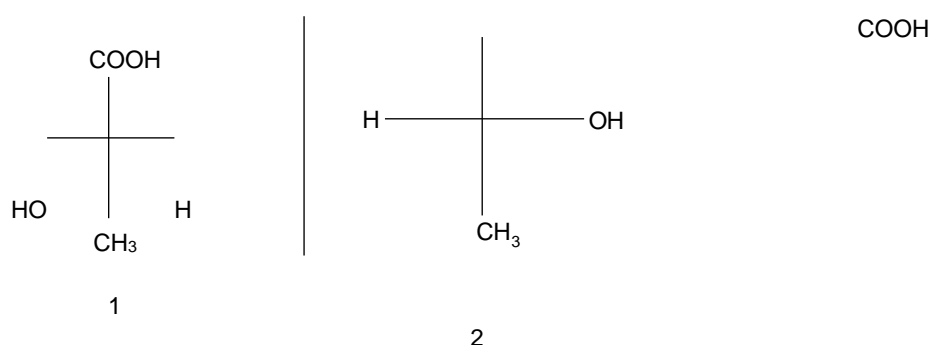
$$[\alpha]^{25}_\lambda = \frac{\alpha}{l \times c}$$

α : angle de rotation de la lumière. l : longueur de substance traversée par la lumière polarisée.

c : concentration de la substance chirale.

Le pouvoir rotatoire spécifique est défini par la relation précédente à la température de 25°C pour une longueur d'onde λ donnée (en général la raie du sodium 589 nm) et par un solvant déterminé.

Exemple: Acide Lactique



Ces deux composés sont des énantiomères leur pouvoir rotatoire est égale en valeur absolu mais de signe opposé.

Pour 1: $[\alpha] = +3,5^\circ$

Pour 2: $[\alpha] = - 3,5^\circ$

Le signe de $[\alpha]$ dépend de celui de l'angle α . α est compté positivement quand l'observateur tourne l'analyseur vers la droite pour obtenir l'extinction. La substance est alors dextrogyre et notée (d) ou (+).

Inversement, la substance est lévogyre et noté (l) ou (-), quand l'angle est négatif (rotation de l'analyseur vers la gauche).

Ainsi les deux énantiomères précédents sont nommés :

(1): est l'acide (+)-lactique ou acide (d) –lactique.

(2): est l'acide (-)-lactique ou acide (l)-lactique.

-Le mélange équimolaire de deux énantiomère d'un même composé, n'a aucun effet sur la lumière polarisée. On dit qu'il est inactif par compensation. Il y'a additivité des pouvoirs rotatoires spécifiques de chaque énantiomère.

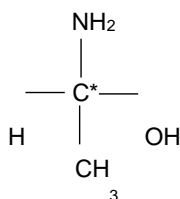
-Du fait de cette propriété le mélange **équimoléculaire de deux énantiomères** et un **mélange racémique**.

c). Configuration absolue d'un atome asymétrique: ➤

Nomenclature R, S:

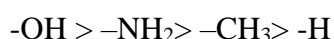
-Il est nécessaire de définir un système de nomenclature permettant de décrire la configuration absolue de deux énantiomères. On utilise la nomenclature établie par Cahn, Ingold et Prelog (C.I.P). Cette nomenclature associée à un centre d'asymétrie, un symbole R ou S, est établie de la façon suivante :

a)-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 asymétrique 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 :

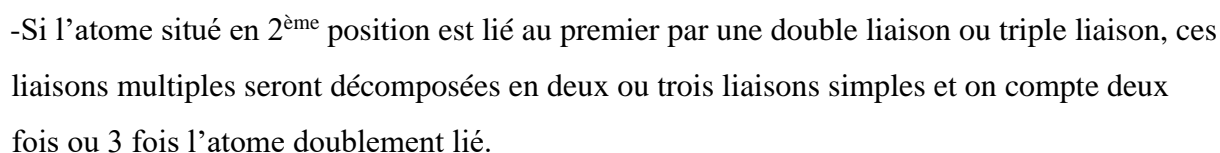


-Pour deux atomes isotopes (par exemple ${}^1\text{H}$ et ${}^2\text{H}=\text{d}=\text{deutérium}$), l'atome de nombre de masse le plus élevé à la priorité.

-Quand deux atomes identiques sont directement liés au carbone asymétrique, on compare les atomes en 2^{ème} position (rang supérieur). Celui dont le numéro atomique est le plus élevé à la priorité.

Exemple:

CH

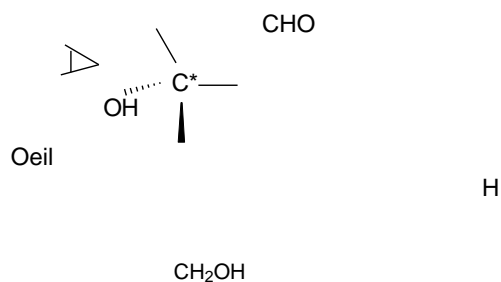


$$\begin{array}{c}
 \text{CHO} \\
 | \\
 \text{H}-\text{C}^*-\text{OH} \\
 | \\
 \text{CH}_2\text{OH}
 \end{array}
 \longrightarrow
 \begin{array}{c}
 \text{H} \\
 | \\
 \text{H}-\text{C}^* - \begin{array}{l} \text{C} \begin{array}{l} \text{O} - \text{H} \\ \text{O} - \text{H} \end{array} \\ \text{C} \begin{array}{l} \text{H} - \text{O} \\ \text{H} - \text{O} \end{array} \end{array} \\
 \begin{array}{l} \text{1}^{\text{er}} \\ \text{rang} \end{array} \quad \begin{array}{l} \text{2}^{\text{eme}} \\ \text{rang} \end{array}
 \end{array}$$

C#CC(O)CO

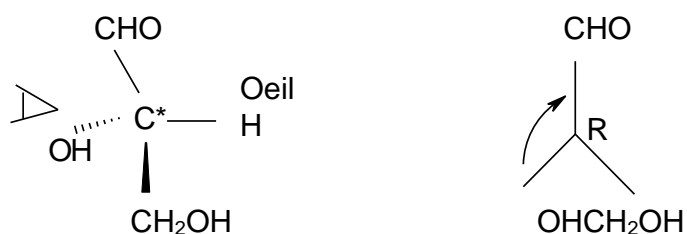
D'où: $\text{OH} > \text{CH}_3 > \text{H}$

b)- Les quatre substituants étant classés par ordre de priorité décroissante, on regarde la molécule suivant la liaison formée entre le carbone asymétrique et le substituant classé dernier. Le carbone asymétrique est placé en avant.

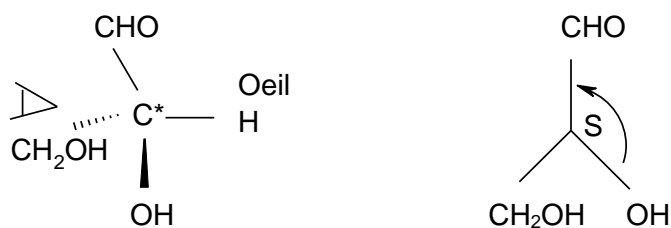


-Si les substituents dans l'ordre précédemment établi sont vus dans le sens droit (sens des aiguilles d'une montre) la configuration absolue du carbone asymétrique est dite R (rectus).
S'ils sont vus dans le sens (sens gauche) la configuration absolue est dite S (sinister).

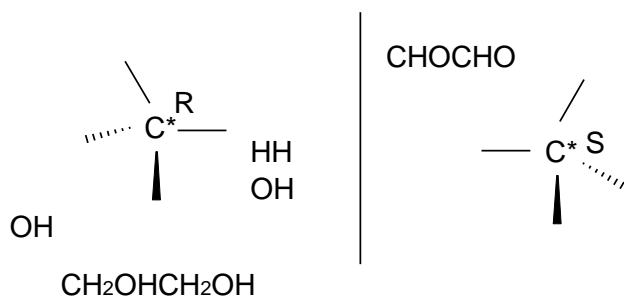
Exemple:



-En permutant deux substituents sur la molécule précédente (par exemple -OH et $\text{-CH}_2\text{OH}$), on passe à la configuration S.



-Les deux configurations R et S sont énantiomères.

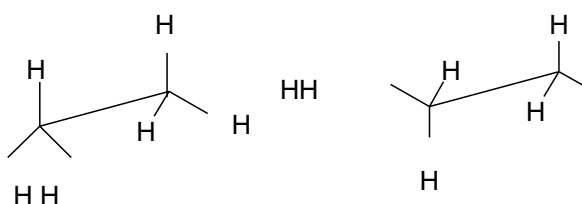


d)- Différentes représentations des molécules: Stéréochimie

1). Représentation perspective(ou perspective cavalière):

-La perspective cavalière est un mode de représentation d'un objet de l'espace par une figure plane.

-L'éthane de formule développée plane $\text{CH}_3\text{-CH}_3$ est représenté en perspective comme suit:

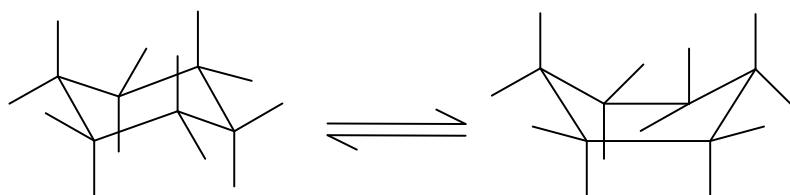


Forme éclipsée

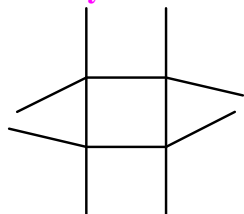
Forme décalée

La liaison C-C est vue en perspective.

□ Cyclohexane

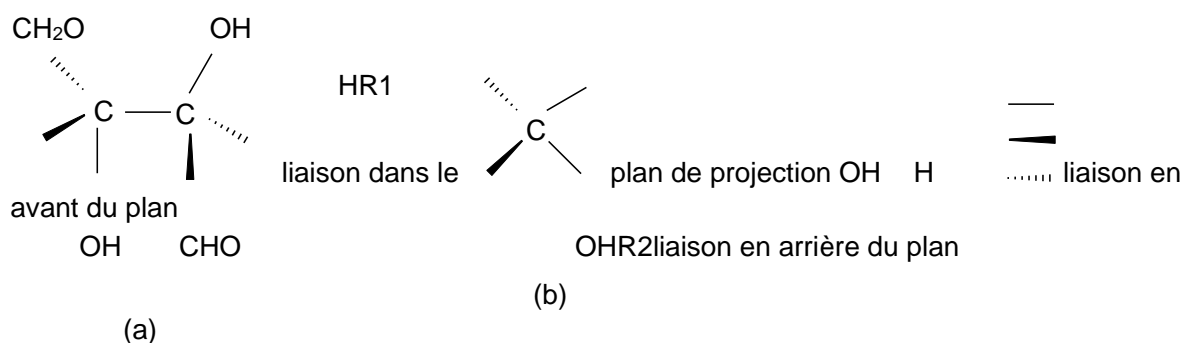


□ Cyclobutane



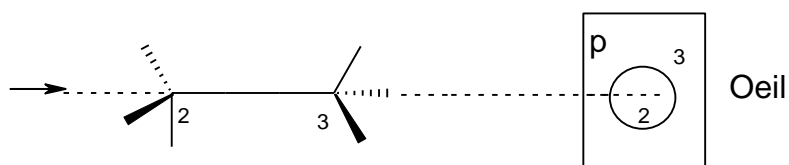
2). Représentation projective (Projection de Cram):

-Dans cette représentation, on distingue des liaisons dans le plan de projection et des liaisons en avant et en arrière du plan de projection.



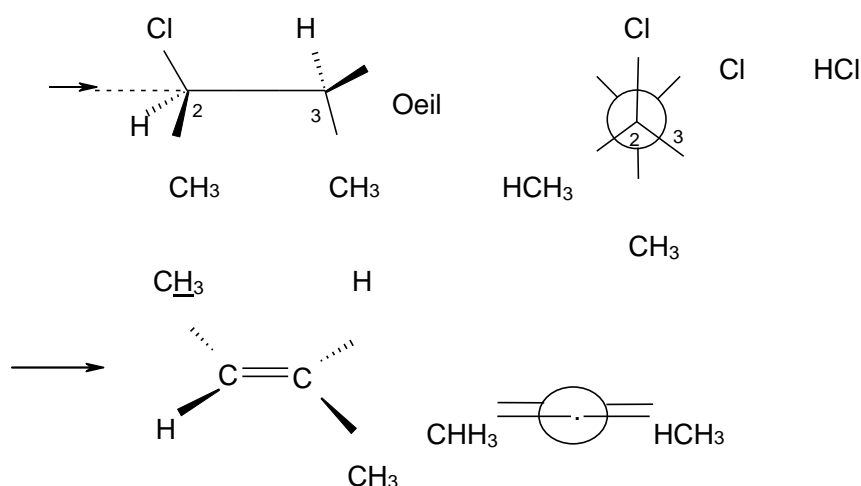
3). Projection de Newman:

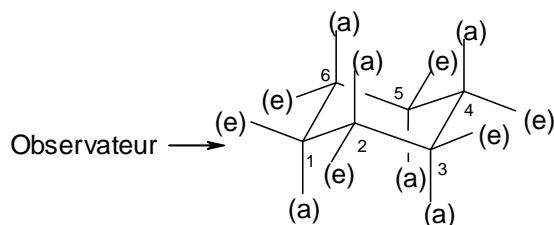
-Considérons la molécule dessinée en représentation de Cram et un plan de projection «p» orthogonal à l'axe C₂-C₃.



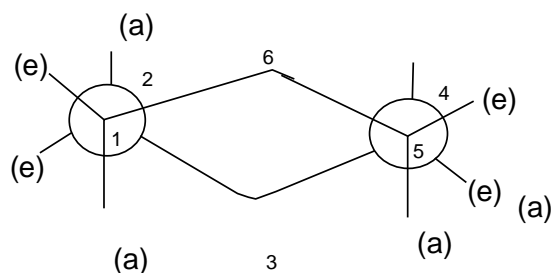
-L'observateur du côté de C₂ regarde la molécule suivant l'axe C₂-C₃. Les atomes C₃ et C₂ sont projetés au même point, ils sont respectivement représentés par un cercle et son centre. Les liaisons de l'atome C₂ partent du centre, celle de l'atome C₃ de la circonférence.

-Les exemples suivants donnent la correspondance entre la projection de Cram et celle de Newman.



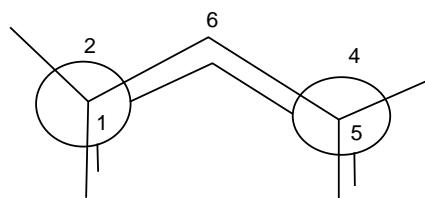
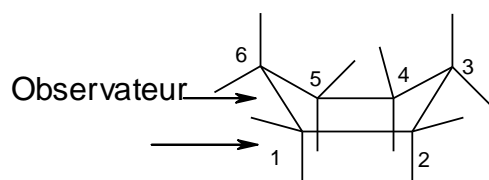


-On obtient la représentation de Newman en regardant suivant l'axe des liaisons C₁-C₂ et C₅-C₄



-Par convention les liaisons carbone –hydrogène sur les carbones 3 et 6 ne sont représentés. - Tous les –CH₂ adjacents adoptent une conformation décalée, énergétiquement privilégiée. Il n'y a pas de tension de Vander Waals. C'est la conformation la plus stable du cyclohexane.

-Dans la conformation bateau, les carbones 1, 2, 4 et 5 sont coplanaires. Contrairement à la conformation chaise, les carbones 3 et 6 sont tous les deux du même côté de ce plan.



-Par convention, comme pour la conformation chaise, les liaisons carbone- Hydrogène sur les carbones 3 et 6 ne sont pas représentées.

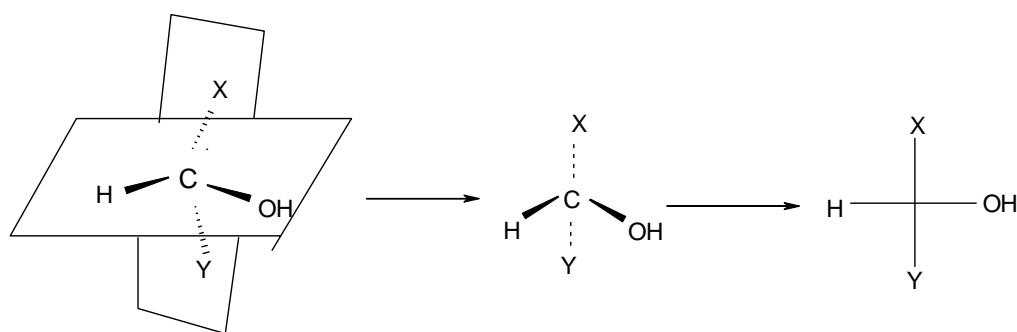
-Dans cette conformation, la tension qui existe entre les groupes-CH₂- adjacents C₁-C₂ et C₅-C₄ (conformation éclipsée) et la répulsion de Vander waals qui existe entre les hydrogènes axiaux des carbones 3 et 6 rendent la conformation bateau moins stable que la conformation chaise. La différence d'énergie est d'environ 30Kj/mol.

4). Projection de Fischer:

On projette un ou plusieurs atomes de carbone tétraédrique dans un plan.

-Si la molécule ne comporte qu'un seul atome de carbone à projeter, on dispose initialement la molécule de façon que l'atome de carbone soit dans le plan de projection avec deux liaisons vers l'avant et contenues dans un plan horizontal. Les deux autres sont dans un plan vertical et dirigées vers l'arrière.

-Pour la représentation de Fischer, les liaisons horizontales se projettent suivant des traits continus horizontaux, les liaisons du plan vertical suivant des traits continus verticaux.

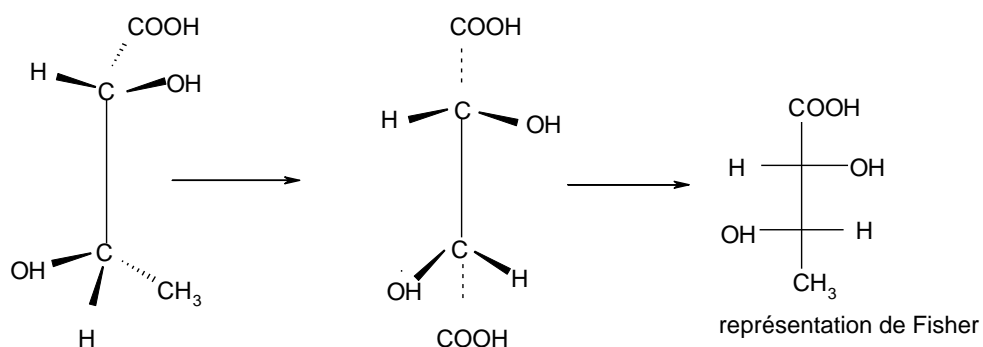


-Pour une molécule qui contient deux atomes de carbone tétraédriques à représenter, on procède de la façon suivante:

-La molécule initialement en conformation éclipsée est telle que la liaison C-C appartient au plan de projection. Le plan vertical contient la chaîne principale, celle-ci étant dirigée vers l'arrière. Le substituant dont le nombre d'oxydation le plus élevé est placé en haut (ordre de priorité $-\text{COOH} > -\text{CHO} > -\text{CH}_2\text{OH} > \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$).

-Dans le cas où les extrémités sont formées de substituants identiques, le carbone numéroté (1) en nomenclature IUPAC est placé en haut.

Les liaisons latérales des deux atomes de carbone sont alors dirigées vers l'avant du plan de projection.

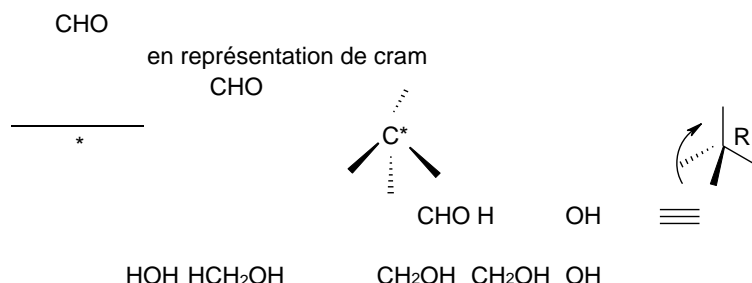


-Dans la représentation de Fischer, toutes les liaisons du plan vertical et horizontal sont représentées par des traits continus.

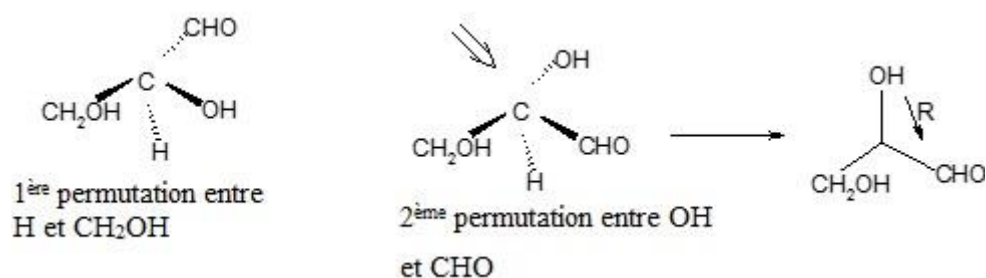
5)- Présentation de la projection de Fischer:

Pour déterminer la configuration absolue d'un carbone asymétrique sur une projection de Fischer, il suffit de modifier cette projection en maintenant l'observateur en avant du plan

Exemple:



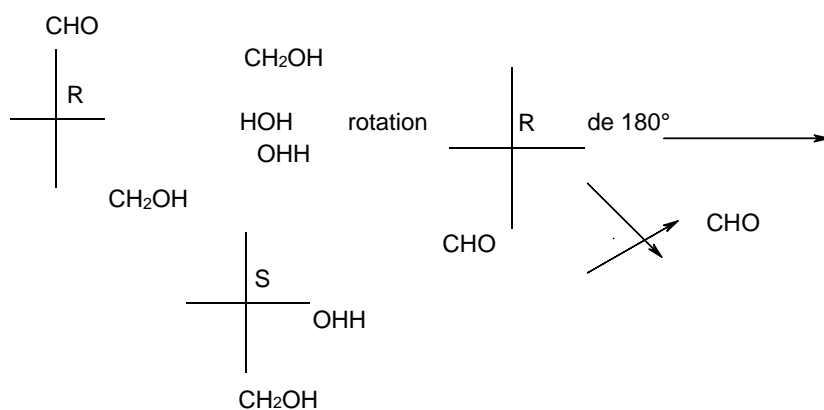
On permute -H et $\text{-CH}_2\text{OH}$ de façon que la liaison $\text{C}^*\text{-H}$ soit situé vers l'arrière. Mais une deuxième permutation portant sur le deuxième couple de substituants est nécessaire pour ne pas modifier la configuration initiale du carbone asymétrique.



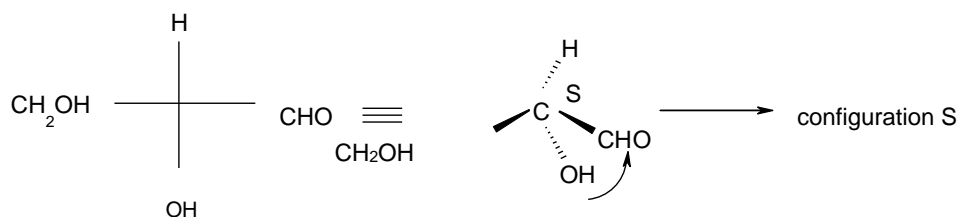
Remarque:

1)- Une rotation de 180° de la projection de Fischer dans le plan de la figure ne modifie pas la configuration absolue de la molécule.

-Et la rotation de 180° est équivalente à une double permutation.



2)- La rotation de 90° de la projection de Fischer la configuration est inversée.



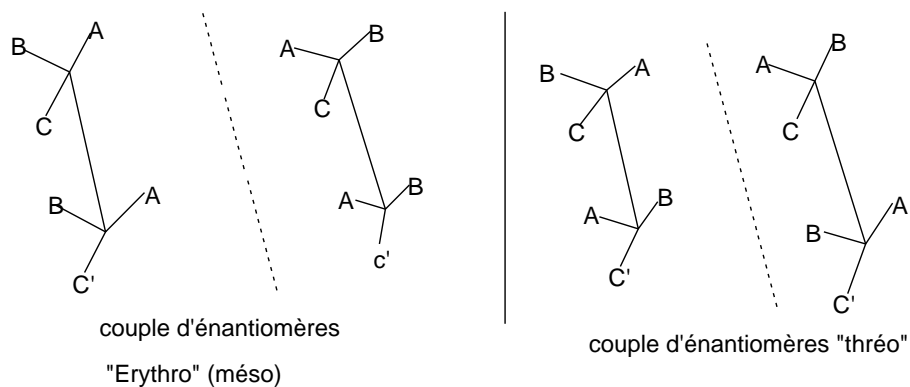
En résumé, un nombre pair de permutation dans la molécule ne modifie pas la configuration absolue de la molécule. Un nombre impair de permutations change la configuration initiale de la molécule.

e).Nomenclature érythro-thréo des stéréoisomères.

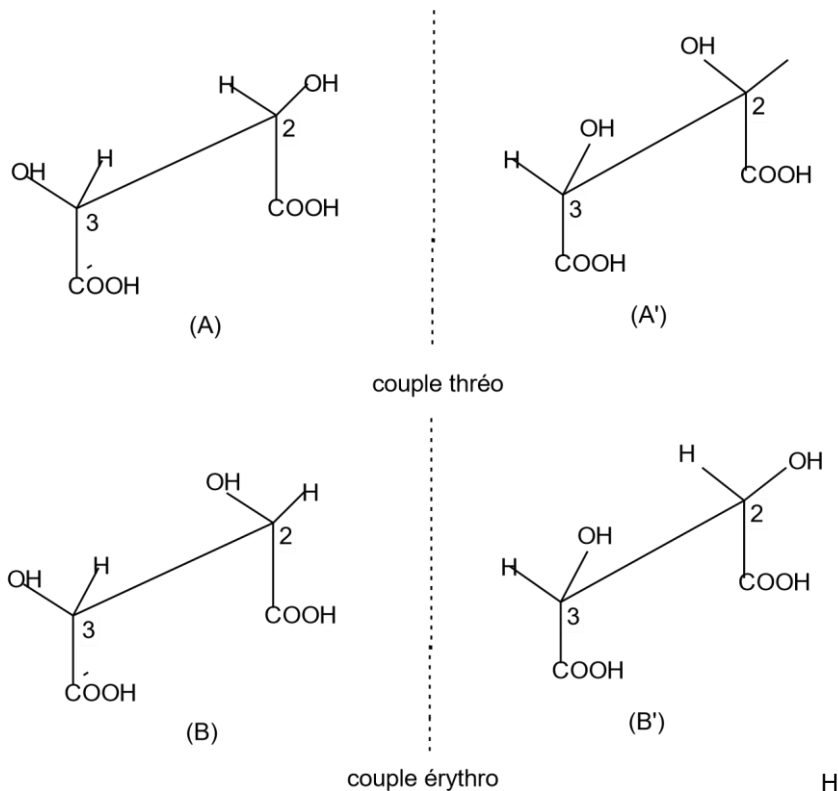
Composés comportant deux centres d'asymétrie adjacents: Cette nomenclature est réservée au composés à deux carbones asymétriques adjacents de type $\text{C}_{abc}\text{-C}_{abc'}$ où a, b, c et c' sont les substituants portés par les carbones asymétriques.

On appelle «érythrose» (par analogie de l'érythrose) le couple d'énantiomères qui présente dans l'une de ses conformations éclipsée le maximum de groupes analogues en vis-à-vis.

L'autre couple d'énantiomère est dit thréo.



□ Soit la molécule d'acide tartrique: $\text{COOH-CHOH-CHOH-COOH}$

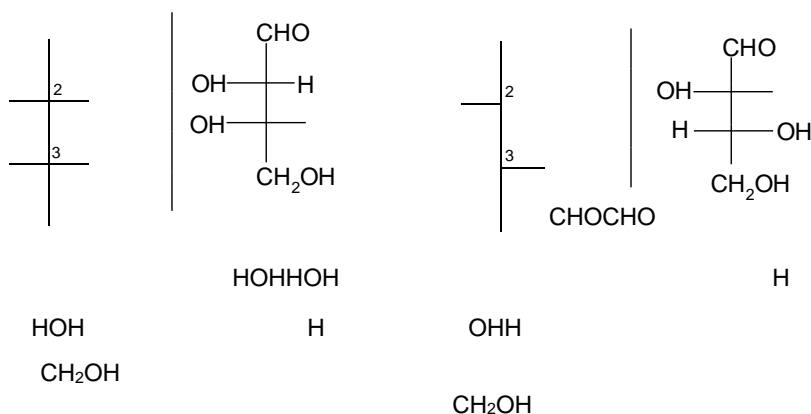


La molécule (B) présente un plan de symétrie qui est le plan médiateur de la liaison C2-C3 ; la configuration (A) n'a aucun élément de symétrie.

L'image A' n'est pas superposable à (A): ce sont deux configurations énantiomères.

Par contre, l'image (B') est superposable à (B). (B) et (B') ne forment qu'une seule configuration achirale (Présence d'un élément de symétrie).

- La configuration (B) n'est pas optiquement active.
- (B) est la forme méso de l'acide tartrique. On le nomme acide mésotartrique.
- En tous, il existe trois configurations de l'acide tartrique, soit trois stéréoisomères, dont deux sont optiquement actifs (A) et (A').



Couple érythro (més)

Couple thréo érythro

(2R, 3R) ou (2S, 3S)

thréose (2R, 3S) ou (2S, 3R) Au total 4

stéréoisomères.

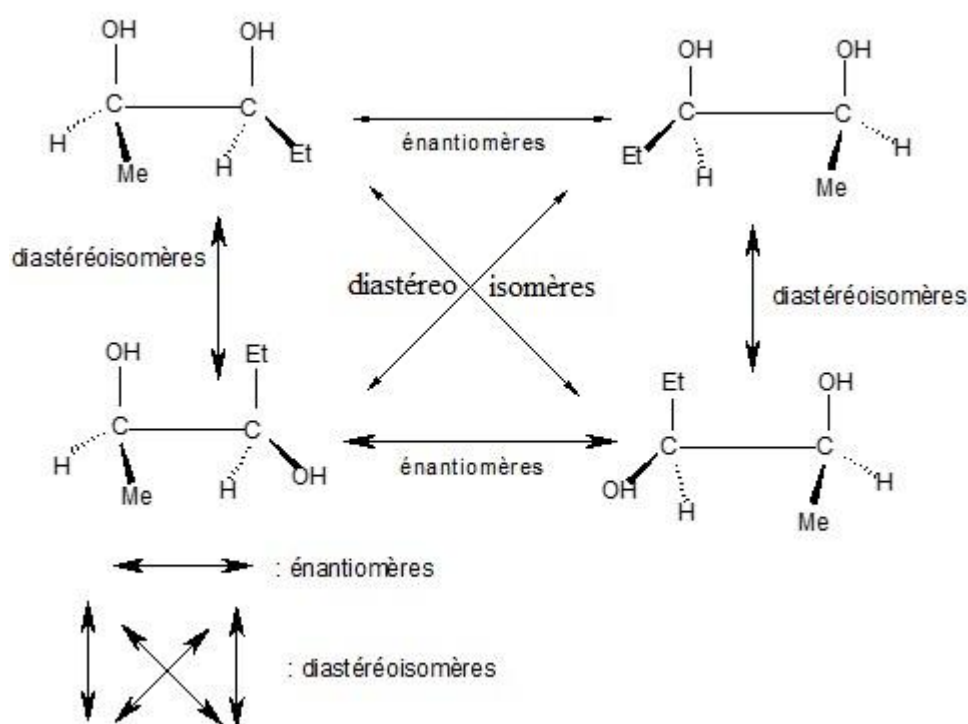
f)- Composés comportant «n» centres d'asymétrie:

Les n centres d'asymétrie ne sont pas identiquement substitués. Pour chaque centre d'asymétrie, deux arrangements spatiaux sont possibles, indépendamment des autres centres asymétriques.

Le nombre total de combinaison est alors égal à 2^n , il y'a 2^n stéréoisomères.

Ces 2^n stéréoisomères se répartissent donc en ou $2^{(n-1)}$ couple d'énantiomère.

Exemple



-Les énantiomères sont images l'un de l'autre dans un miroir mais non superposables.

-Les diastéréoisomères ne sont pas images l'un de l'autre dans un miroir.

-Si parmi les n centres asymétriques, certains sont identiquement substitués (cas de l'acide tartrique), le nombre de stéréoisomères diminue pour des raisons de symétrie. Certains couples d'énantiomères se réduisent en stéréoisomère méso.

j). Composés comportant des centres asymétriques et des doubles liaisons donnant lieu à l'isométrie Z et E:

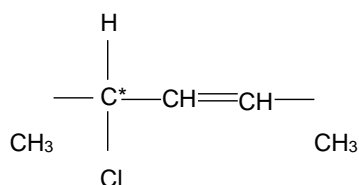
-Des centres asymétriques et des doubles liaisons donnant lieu à l'isomérisation Z-E peuvent coexister au sein d'une même molécule.

-Pour identifier et nommer tous les stéréoisomères d'un tel composé, il faut chercher:

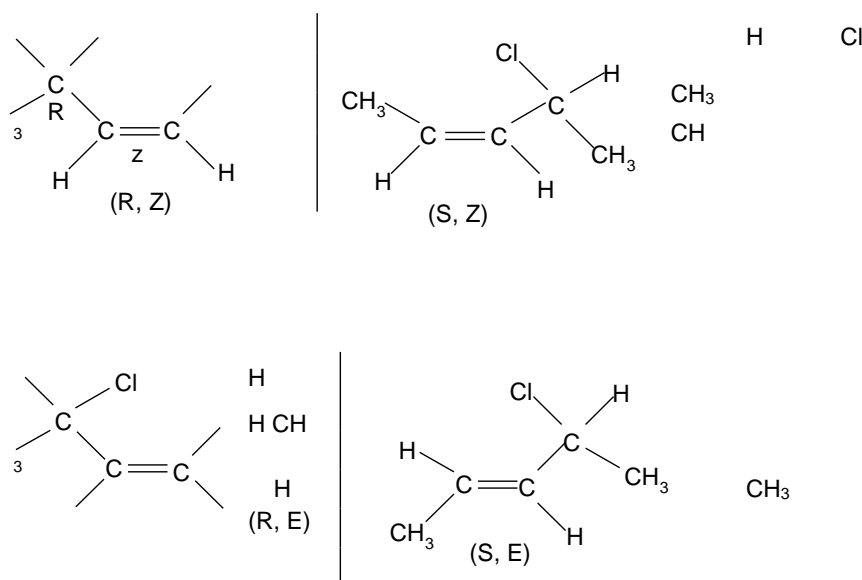
-Les centres asymétriques (nomenclature R-S)

-Les doubles liaisons donnant lieu à l'isomérisation Z-E.

Exemple: Le 4-chloropent-2-ène.



-On trouve un C* donnant lieu à deux arrangements possibles et une double liaison qui conduit aussi à deux arrangements possibles. Il résulte un nombre total de $2^{1+1} = 4$ combinaisons représentées ci-dessous.



Les 4 stéréoisomères se divisent en deux couples d'énantiomères.

-Remarque:

Deux énantiomères possèdent obligatoirement la même configuration Z ou E.

-Généralisation:

Lorsqu'une molécule comporte n carbones asymétriques et m doubles liaisons donnant lieu à l'isomérisation Z-E, le nombre de combinaisons ou stéréoisomères est de 2^{n+m} . Ils se répartissent en 2^{n+m-1} couples d'énantiomères.

IV.2. Isomérisation de conformation:

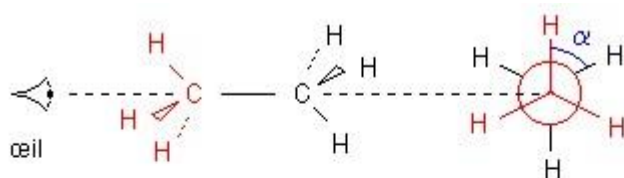
L'éthane est le composé le plus simple comportant une liaison simple C-C. La rotation d'un groupement méthyle par rapport à l'autre fait apparaître une infinité d'arrangement correspondant à une conformation.

Les conformères (ou isomères de rotation) sont des stéréoisomères reliés par rotation d'une partie de la molécule par rapport au reste de la molécule autour d'une liaison comme axe de rotation, sans rupture de la liaison.

V. Etude conformationnelle des composés acycliques (éthane, butane) a)

Cas de l'éthane.

Considérons un modèle éclaté de la molécule d'éthane et effectuons une projection de **Newman**:



L'œil voit l'atome de carbone rouge (cercle rouge). L'atome de carbone noir est caché mais les atomes noirs d'hydrogène sont visibles.

α peut prendre n'importe quelle valeur entre 0° et 360°

Si $\alpha = 0^\circ$ ou 120° ou 240° on a une conformation éclipsée

Si $\alpha = 60^\circ$ ou 180° ou 300° on a une conformation décalée (ou étoilée)

Prenons comme solide de référence le groupe méthyle rouge et faisons tourner par rapport à ce référentiel le groupe méthyle noir autour de l'axe C - C. La molécule passe par une infinité de structures appelées conformations (α varié entre 0° et 360°). **Passer d'une conformation à une autre se fait sans rompre de liaisons.**

La rotation d'un groupe méthyle par rapport à l'autre autour de la liaison simple C - C est possible car elle ne demande pas beaucoup d'énergie. Les chocs dus à l'agitation thermique à température ordinaire suffisent. Il est donc impossible de séparer des isomères de conformation car la même molécule se présente successivement sous une infinité de conformations.

Aspect énergétique : Entre les doublets liants existent des actions répulsives. A l'intérieur du groupe méthyle $-\text{CH}_3$, ces répulsions donnent une disposition tétragonale. Entre les deux groupes $-\text{CH}_3$ ces interactions électriques sont minimales dans les conformations décalées et maximales dans les conformations éclipsées.

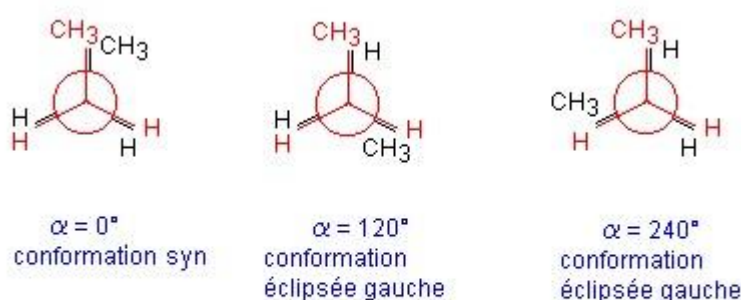
Au cours de la rotation d'un groupe méthyle par rapport à l'autre, l'énergie de la molécule d'éthane varie. Cette énergie est minimale dans les conformations décalées et maximale dans

les conformations éclipsées. Par conséquent la conformation décalée est la plus stable et donc la plus probable.

b) Cas du butane.

Le butane $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ possède trois liaisons simples C - C et présente une infinité de conformations résultant de la rotation possible des divers groupes les uns par rapport aux autres autour de chacune de ces liaisons simples. Parmi celles-ci, les plus intéressantes à étudier sont celles que l'on observe par rotation autour de la liaison simple existant entre les carbones Cb et Cg (les 4 atomes de carbone sont repérés par les lettres a, b, g, d).

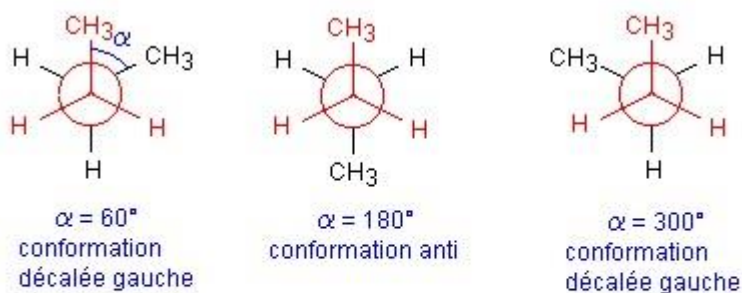
- La projection de Newman montre que les conformations éclipsées, qui étaient identiques pour l'éthane sont, ici, différentes.



gauche signifie, ici, que les 4 atomes de carbone de la chaîne ne sont pas dans un plan (du verbe gauchir : tordre)

Les trois conformations éclipsées de la molécule de butane

- De même les trois conformations décalées sont, ici, différentes (elles étaient identiques dans le cas de l'éthane).



gauche signifie, ici, que les 4 atomes de carbone de la chaîne ne sont pas dans un plan (du verbe gauchir : tordre)

Les trois conformations décalées de la molécule de butane

Aspect énergétique: D'un point de vue énergétique on sait que les conformations les plus stables sont les conformations décalées, la plus stable de toutes étant la conformation anti ($\alpha = 180^\circ$). C'est celle dont l'énergie est minimale (les deux groupes méthyle $-\text{CH}_3$ sont le plus loin possible).

Les conformations éclipsées sont d'énergie supérieure. La conformation la moins stable étant celle pour laquelle $\alpha = 0^\circ$ (conformation syn).

Remarque: On appelle conformères les conformations les plus stables d'une molécule. On dira donc que le butane possède trois conformères : le conformère anti et les deux conformères décalés gauches.

Rappelons que toutes les valeurs de α sont néanmoins possibles puisque par simple agitation thermique on peut passer d'une conformation à une autre. Ceci n'était pas le cas lorsque précédemment on parlait des configurations Z et E du but-2-ène ou des deux configurations optiques du butan-2-ol.

Chapitre III : Effets électroniques dans la molécule

Effet inductif- Effet mésomère.

On note deux types d'effets électroniques, **les effets inductifs** qui sont liés à la polarisation d'une liaison, et **les effets mésomères**, qui sont dus à la délocalisation des électrons. Les deux effets peuvent exister ensemble dans une même molécule. Si on doit les comparer, alors on notera qu'un effet mésomère est toujours plus important qu'un effet inductif.

I- Effets inductifs:

Lorsqu'une liaison covalente lie deux atomes d'électronégativité différente, il se produit une polarisation de la liaison. Ceci induit un déplacement d'électrons le long de la liaison σ . C'est ce que l'on désigne par effet inductif.

Le déplacement des électrons entraîne un enrichissement de la densité électronique autour de l'atome le plus électronégatif et, contrairement, autour de l'atome le moins électronégatif. Ceci est symbolisé respectivement par σ^- qui représente une charge formelle négative et σ^+ qui représente une charge formelle positive.

Parmi les effets inductifs, on note les effets inductifs **donneurs** (notés +I), c'est-à-dire un atome ou un groupe d'atomes qui donne des électrons, ainsi que les effets inductifs **attracteurs** (notés -I).

I.1. Groupements à effet inductif attracteur (-I) et donneur (+I) :

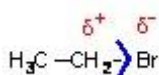
-Les effets inductifs donneurs (notés +I), c'est-à-dire des atomes ou groupements donneurs (moins électronégatifs que le carbone) qui exercent un effet (+I).

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

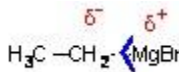
Les effets inductifs attracteurs (notés -I), c'est-à-dire des atomes ou groupements attracteurs (plus électronégatifs que le carbone) qui exercent un effet (-I).

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

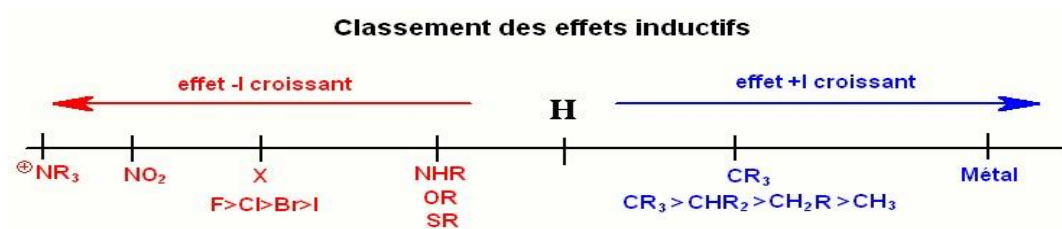
Effet inductif attracteur (-I)



Effet inductif donneur (+I)



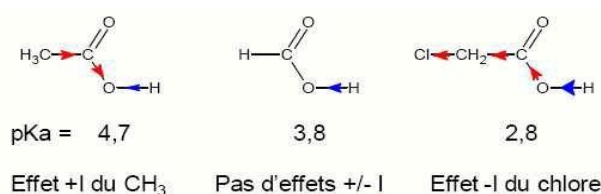
Ici, Br a un effet inductif attracteur, c'est-à-dire qu'il attire les électrons du radical éthyle. Le groupe MgBr est donneur d'électrons, ainsi le groupe éthyle va être plus riche en électrons. On notera dans ces deux exemples que la polarité de la liaison carbone-hétéroatome est changée lorsque l'on passe d'un effet donneur à un effet attracteur.



I.2. Influence de l'effet inductif sur l'acidité des acides carboxyliques :

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 diminuée.

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-	CH_3 -	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ -
pKa	3,75	4,76	4,86

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 -
pKa	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 ou avec sa charge.

➤ Propagation de l'effet inductif: R-COOH

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

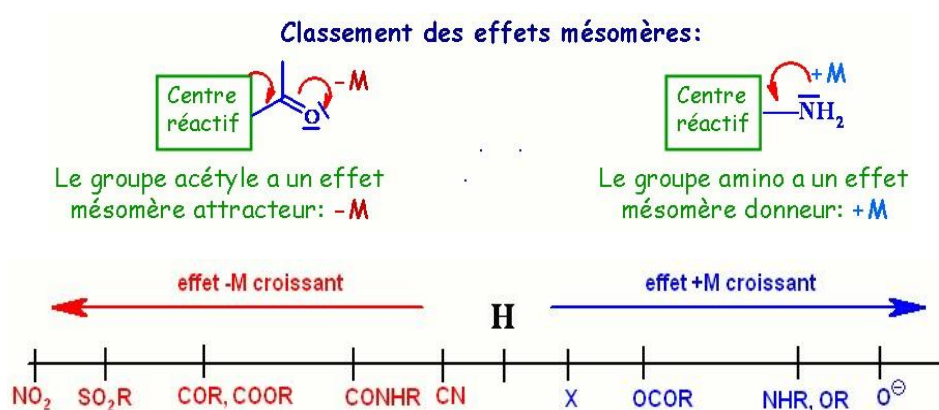
L'effet inductif décroît rapidement avec le nombre de liaisons C-C (effet nul au-delà de 3 à 4 liaisons).

II. Effet mésomères

II.1. Définition et classification:

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

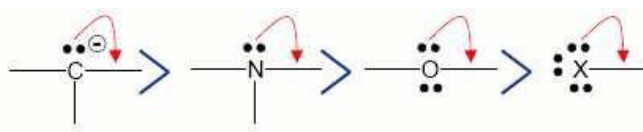
-A nouveau, on note deux types d'effets mésomères. Les effets **donneurs** d'électrons (+M) et les effets **attracteurs** d'électrons (-M).



II.2. 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 mésomères possède un effet mésomère donneur et est noté +M.



✓ Effet mésomère attracteur (-M) :

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



Les 2 représentations de Lewis sont équivalentes et sont appelées structures de résonance ou formes mésomères.

$\text{CH}_3\text{—NO}_2$
 \longleftrightarrow
 $\text{CH}_3\text{—N}^+(\text{O}^-)=\text{O}^-$
 \longleftrightarrow
 $\text{CH}_3\text{—N}^+(\text{O}^-)=\text{O}^-$

Hybride de Resonance
 $\text{CH}_3\text{—N}^+(\text{O}^-)=\text{O}^-$
 0.5
 \longleftrightarrow
 0.5
 $\text{CH}_3\text{—N}^+(\text{O}^-)=\text{O}^-$

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.

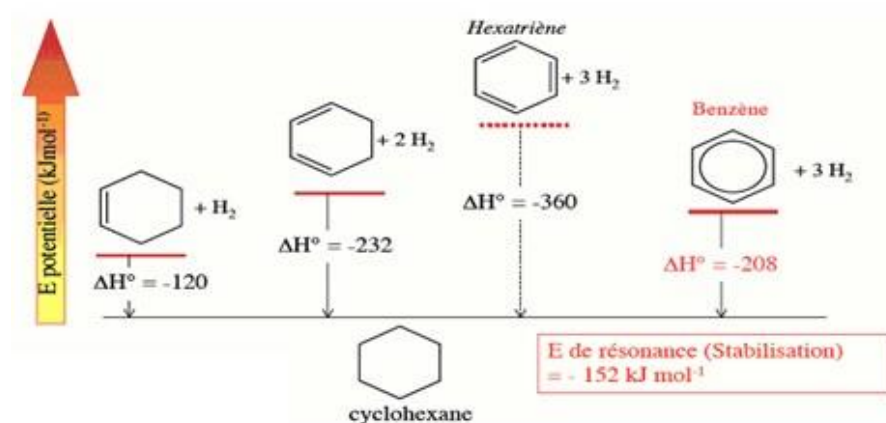
II.4 Résonance et Stabilisation :

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 et 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.

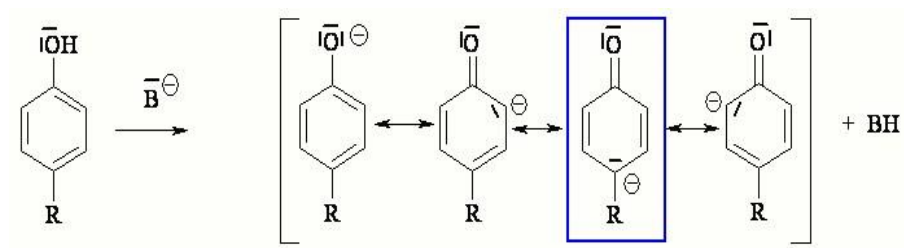
II.5. Effet mésomère et acidité:

-Certains groupements peuvent avoir une très grande influence sur le pK_a 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 pK_a sera élevé.

-En revanche, plus cette liaison sera pauvre en électrons et plus il sera facile de la rompre, donc le pK_a 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 pK_a diminuera (acidité plus forte). Alors qu'un groupement électrodonneur sur le phényle, va augmenter la valeur du pK_a (donc diminuer l'acidité du phénol).



R-	NH₂	OMe	CH₃	H	COCH₃	CN	NO₂	NH(CH₃)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 : Etude des mécanismes réactionnels.

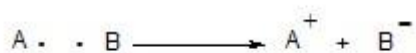
Une réaction chimique consiste en la rupture de certaines liaisons (celle des réactifs) et la formation de nouvelles liaisons (celle des produits) de façon à arriver à un arrangement plus stable des différents atomes mis en jeu.

REACTIFS → PRODUITS

I- Mode de rupture de liaisons:

-La rupture d'une liaison covalente peut se faire de deux manières:

-L'un des atomes récupère à lui seul le doublet électronique de la liaison, la coupure est alors dite **hétérolytique** et conduit en général à des ions.



-Lors de la rupture chaque atome garde un électron:



-Les fragments résultants sont appelés radicaux libres. Un tel mécanisme de rupture est dit **homolytique** et peut être amorcé thermiquement, photochimiquement.....

L'équation-bilan d'une réaction ne caractérise que l'état initial et l'état final du système chimique qui évolue mais ne donne aucune indication sur « ce qui se passe » pendant la réaction : comment les molécules de réactifs entrent en contact ? La réaction s'effectue-t-elle en une ou plusieurs étapes ? Les ruptures et les formations des liaisons ont-elles lieu en même temps ? Les réponses à ces questions nécessitent de connaître le mécanisme de la réaction ou mécanisme réactionnel.

II. Mécanisme réactionnel :

-Le mécanisme réactionnel est l'ensemble des étapes élémentaires qui se produisent lors de la transformation des réactifs en produits.

-Le mécanisme met en jeu les réactifs et les produits mais également d'autres espèces chimiques très réactives et à courte durée de vie qui se forment transitoirement au cours de la réaction puis se détruisent de sorte qu'elles n'apparaissent pas dans le bilan global de la réaction: ce sont des intermédiaires réactionnels. **II.1. Réactifs:**

Les réactifs polaires sont classés en nucléophiles ou électrophiles selon le rôle qu'ils jouent dans la réaction.

II.2. Nucléophilie et électrophile

Les notions de nucléophilie et de basicité sont deux concepts liés qui traduisent l'aptitude d'un élément à céder un doublet électronique partagé ou non. De même électrophile et acidité sont liés. Cependant les notions de basicité et d'acidité sont des concepts thermodynamiques caractérisés par des constantes d'équilibre alors que nucléophilie et électrophilie sont des concepts cinétiques. Ainsi, un "bon" nucléophile est un réactif capable de céder un doublet d'électron et qui réagit rapidement et un "bon" électrophile ou électrophile "fort" est un accepteur de doublets qui réagit vite.

Exemples de nucléophiles: les anions, les hétéroatomes portant des doublets non partagés, les électrons π , les cycles aromatiques.

Exemples d'électrophiles: les acides de Lewis, des cations possédant des orbitales vacantes, les centres polarisés positivement par effet inductif ou mésomère.

II.3. Les intermédiaires de réaction:

Dans les réactions organiques les produits intermédiaires sont essentiellement: les carbocations, les carbanions et les radicaux libres.

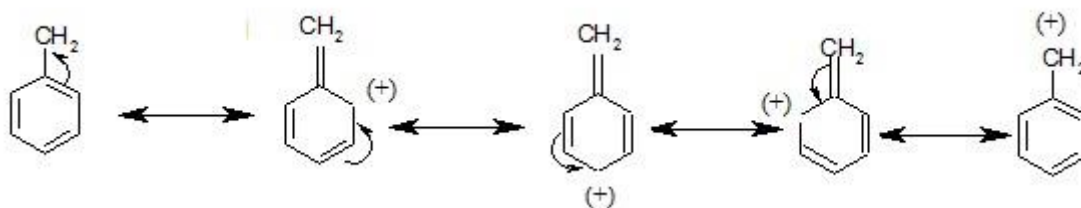
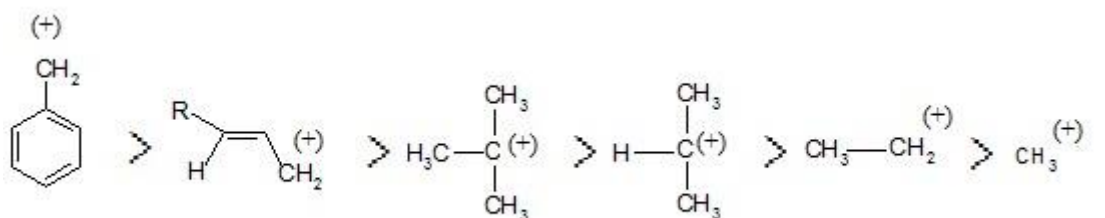
a)- Carbocations:

Les carbocations, ou ions carbéniums, sont des entités chimiques dans lesquelles l'atome de carbone porte une lacune électronique. Les carbocations sont chargés positivement. Ils sont issus de la rupture hétérolytique d'une liaison dans laquelle l'atome de carbone était lié à un atome ou groupe plus électronégatif. Cette rupture hétérolytique est favorisée par un solvant polaire.

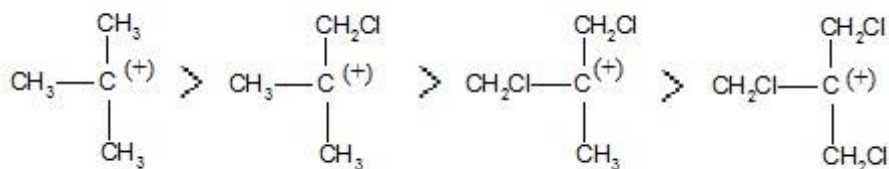
Les carbocations ne sont généralement pas isolables.

Sur le plan de la structure, le carbocation est hybridé sp^2 . Il possède une orbitale p vacante perpendiculaire au plan des trois liaisons.

Sur le plan de la stabilité, le carbocation est d'autant plus stable que sa perte de charge est délocalisée dans un système conjugué ou compensée par des groupes alkyles, donneurs (I^+). Sa stabilité est donc comparable à celle d'un radical.



Par contre, cette stabilité est diminuée par les atomes ou groupes d'atomes électronégatifs, attracteurs (I).



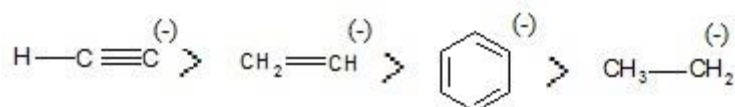
b)- Carbanions

Les carbanions sont des entités chimiques dans lesquelles l'atome de carbone a un doublet d'électrons non apparié. Ils sont chargés négativement. Ils sont issus de la rupture hétérolytique d'une liaison dans laquelle le carbone était lié à un atome ou groupe moins électronégatif. Leur formation est favorisée par les solvants polaires aprotiques.

Sur le plan de la structure, les carbanions sont hybridés sp^3 . Ils présentent une structure pyramidale.

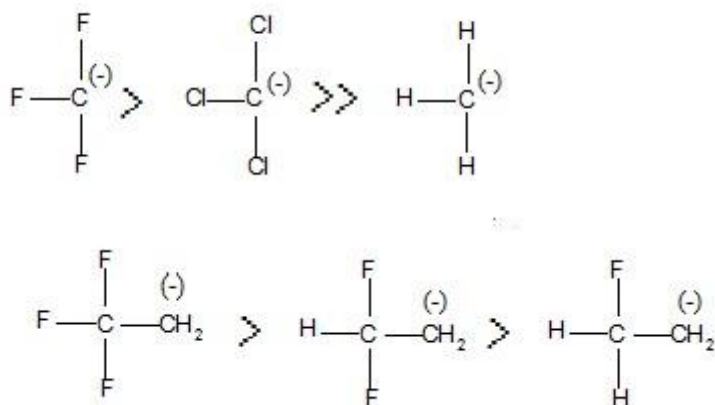
Sur le plan de la stabilité, celle-ci est dépendante de l'état d'hybridation du carbanion, de la nature des groupes qui lui sont liés et de l'existence ou non d'une conjugaison.

Stabilité selon l'état d'hybridation:

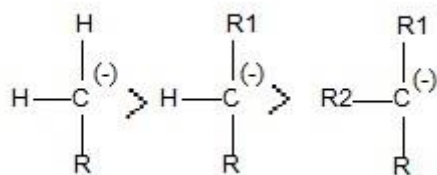


-Stabilité selon la nature des substituants:

Les atomes ou groupes électron attracteurs diminuent la charge sur le carbanion, celui-ci sera d'autant plus stable qu'il sera lié à des atomes ou groupes d'électronégativité plus élevée. De même qu'il sera d'autant plus stable qu'il sera lié à un plus grand nombre de substituants électron attracteurs.

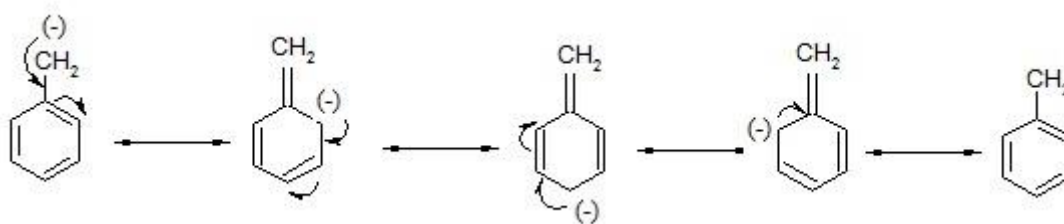


Par contre, cette stabilité est diminuée par les atomes ou groupes électron donneurs, lesquels, augmentent la charge du carbanion.



-Stabilité par résonance:

La conjugaison d'un carbanion à un cycle aromatique augmente considérablement sa stabilité.



- La description complète d'un mécanisme réactionnel recouvre les 3 aspects essentiels d'une réaction :

- * ***l'aspect thermodynamique et cinétique:*** évolution de l'énergie du système au cours de la transformation, vitesse de la réaction, facteurs dont elle dépend.
- * ***l'aspect électronique:*** rôle des e^- lors de la rupture et de la formation des liaisons.
- * ***l'aspect géométrique ou stéréochimique:*** modification de la géométrie des molécules au cours de la réaction, facteurs géométriques: taille, place...

III. Les principaux mécanismes réactionnels

Les principales réactions en chimie organique sont :

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

III.1. Les réactions de substitution :

Elles se caractérisent par le remplacement d'un groupement par un autre avec maintien de la tétravalence du carbone. Comme pour les additions, selon que l'espèce qui se fixe en premier est déficitaire ou excédentaire en électrons on distingue deux types de réaction de substitution:

III.1.1. Réactions de substitution Nucléophiles (S.N.):

Dans ce type de réaction un atome (ou groupe d'atomes) remplace un autre dans la molécule initiale.

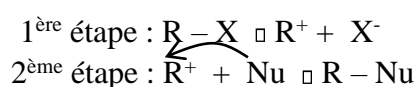
Equation générale: $C-X + Y^- \longrightarrow$

$C-Y + X^-$ On distingue deux types de réaction :

a)- Substitution nucléophile monomoléculaire SN1:

Elle s'effectue en deux étapes: la rupture de la liaison C – X précède la formation de la liaison C – Y.

- Une première étape dans laquelle le nucléophile n'intervient pas, produit un carbocation intermédiaire R⁺.
- Dans une seconde étape : celui-ci réagit avec le nucléophile pour donner le produit :



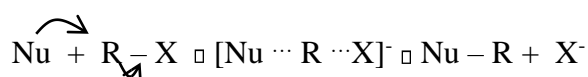
Il s'agit donc d'une réaction complexe en 2 étapes.

SN1: car monomoléculaire: la première étape ne met en jeu qu'une seule molécule.

La première rupture est rarement spontanée; elle met en jeu un solvant et un catalyseur (parfois).

b)- Substitution nucléophile bimoléculaire SN2:

La rupture de la liaison C – X et la formation de la liaison C – Y sont simultanées.



Etat de transition

Remarque : Il s'agit d'une réaction élémentaire.

SN2 : car bimoléculaire : elle est déclenchée par la collision entre deux réactifs.

C)- Facteurs déterminants du mécanisme

Les deux mécanismes sont en compétition, et ils interviennent souvent simultanément.

Il existe différents facteurs susceptibles de déterminer le mécanisme (en accélérant un des deux mécanismes): nature du substrat (RX), nature du nucléophile, présence d'un catalyseur, concentrations, température...

C.1. Structure du dérivé halogéné

Le carbone portant l'halogène peut-être primaire, secondaire ou tertiaire.

* La vitesse de substitution SN 1, augmente avec le degré de substitution du carbone : $R_3CX > R_2CHX > RCH_2X > CH_3X$

Car les carbocations les plus substitués sont plus stables, leur formation nécessite donc une énergie d'activation plus faible, et la première étape est donc plus rapide.

* C'est l'inverse pour la SN2 : $R_3CX < R_2CHX < RCH_2X < CH_3X$

Car l'encombrement relatif crée par les groupements alkyles empêche l'efficacité des collisions avec le nucléophile.

C.2. Nature du solvant

*Un solvant protique est un solvant polaire possédant au moins un hydrogène susceptible d'intervenir dans des liaisons hydrogène. Ceci se rencontre lorsqu'un hydrogène est lié à un hétéroatome. Il s'agit de l'eau, du méthanol ou de l'acide acétique. Ce type de solvant est alors donneur ou accepteur de liaison hydrogène.

Ils favorisent la SN1, car ils facilitent la formation du carbocation par l'établissement d'une liaison hydrogène avec l'halogène.

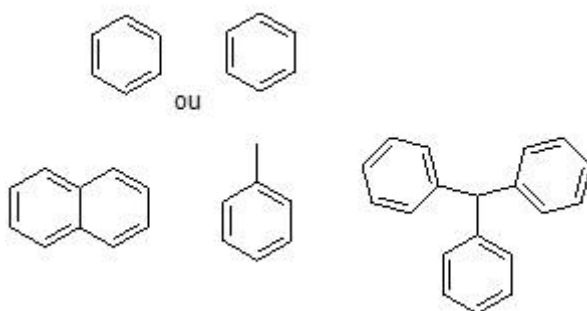
* Un solvant polaire aprotique est un solvant polaire possédant un moment dipolaire, sans atome d'hydrogène acide (lié à un hétéroatome comme N, O, S). Autrement dit, ne pouvant pas faire de liaisons H comme l'acétone, favorisent la SN2 en solvatant le cation associé au nucléophile.

* Les solvants non polaires ne jouent aucun rôle chimique particulier.

III.1.2. Substitutions électrophiles fréquentes sur les composés aromatiques (SEAr):

a) Généralités

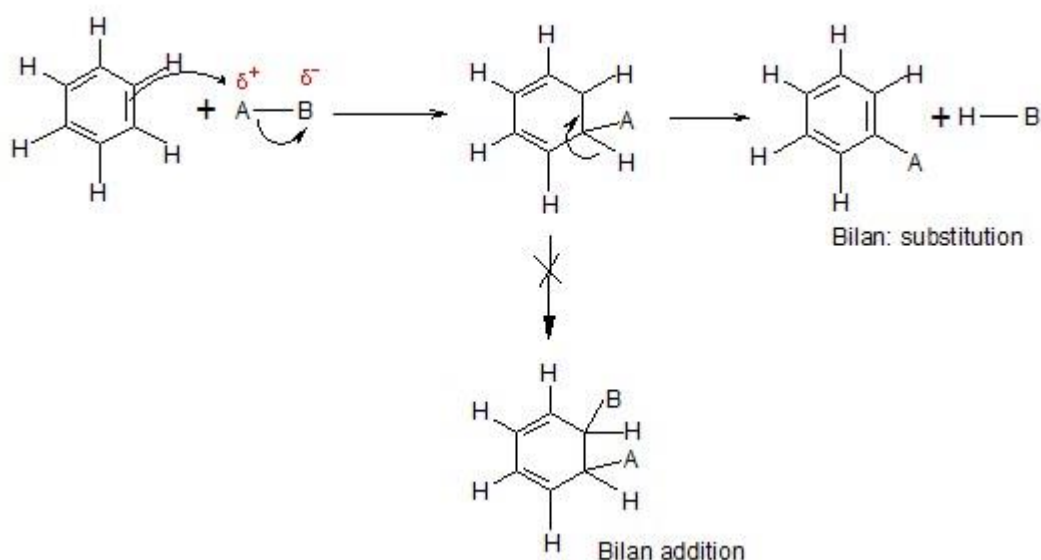
Les composés aromatiques ou arènes sont des hydrocarbures dont la formule dérive de celle du benzène. Leurs molécules contiennent donc au moins un cycle benzénique.



Les trois doublets π ne sont pas localisées sur trois liaisons particulières, mais délocalisés sur l'ensemble des six liaisons qui sont toutes rigoureusement identiques (mésomérie: 2 formes limites). Cette délocalisation provoque une très grande stabilité du cycle.

On ne peut pas le détruire facilement, ou que temporairement pour le reformer ensuite. Les composés aromatiques donnent des réactions de substitution (qui conservent le cycle benzénique) plutôt que des réactions d'addition (qui détruisent le cycle benzénique). Equation générale : $\text{Ar} - \text{H} + \text{A} - \text{B} \rightarrow \text{Ar} - \text{A} + \text{H} - \text{B}$

b) Mécanisme :



Remarque : Le réactif $A - B$ subit une rupture hétérolytique en A^+ et B^- , et c'est le fragment A^+ , réactif électrophile, qui interagit avec le cycle benzénique, riche en électrons disponibles.

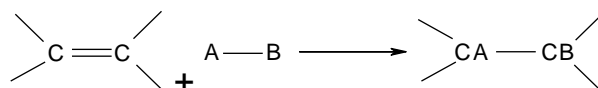
III. 2. Réaction d'addition sur les systèmes insaturés:

Elles se produisent sur un substrat insaturé (possédant une double ou triple liaison): il y a rupture d'une liaison π et fixation d'un atome ou groupement sur chaque atome de la liaison multiple. Selon que l'espèce qui se fixe en premier est déficitaire ou excédentaire en électrons on distingue 2 types de réactions d'addition:

III.2. 1. Additions électrophiles sur les alcènes (AE):

a)- Equation générale:

Les 2 atomes A et B sont ajoutés à la liaison double ou triple: c'est donc une **réaction d'addition**

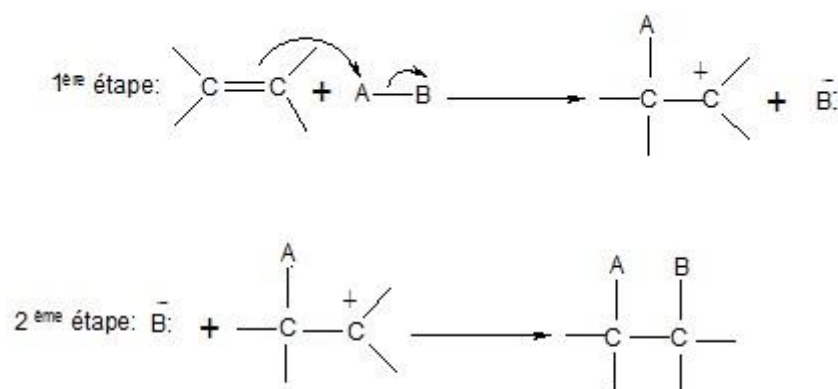


b)- Mécanisme: déroulement en deux étapes:

L'addition s'effectue en deux étapes :

-Une attaque électrophile sur les électrons π de la liaison double qui s'ouvre. La molécule qui s'additionne subit une rupture hétérolytique et le fragment cationique A^+ électrophile se fixe le premier sur le carbone le plus hydrogéné pour former le carbocation le plus substitué. -Dans

une seconde étape, le fragment anionique B^- vient se lier, grâce au doublet libre dont il dispose, sur l'autre carbone chargé $+$.



c)-Halogénéation d'un alcène: X_2 (ex Cl_2 , Br_2 ou I_2)

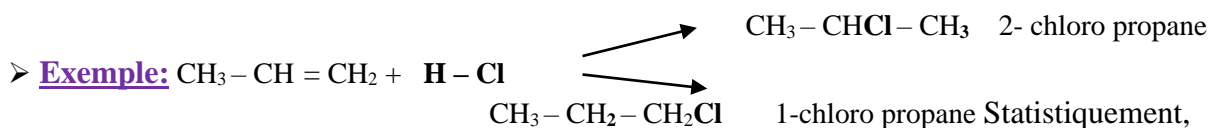


-L'halogénéation d'un alcène ne libère pas de molécules «secondaires » contrairement à l'halogénéation d'un alcane (qui libère un halogénure d'hydrogène $\text{H}-\text{Br}$ par exemple).

-L'halogénéation d'un alcène est une réaction spontanée qui n'a pas besoin d'énergie (ni thermique ni lumineuse) pour se produire.

d)- Addition d'un halogénure d'hydrogène: $\text{H}-\text{X}$ (ex $\text{H}-\text{Cl}$, $\text{H}-\text{Br}$ ou $\text{H}-\text{I}$)

Si l'environnement de la liaison double n'est pas symétrique, la réaction peut donner 2 produits différents:



on devrait obtenir 50 % des 2 isomères, mais la réaction est **régiosélective** et on obtient en grande majorité le 2-chloropropane.

Règle de Markovnikov (1869): *L'atome d'hydrogène d'une molécule dissymétrique se fixe sur le carbone le plus hydrogéné (le moins substitué) de la liaison double.*

e)- Hydratation d'un alcène: addition d'eau: $\text{H}-\text{OH}$

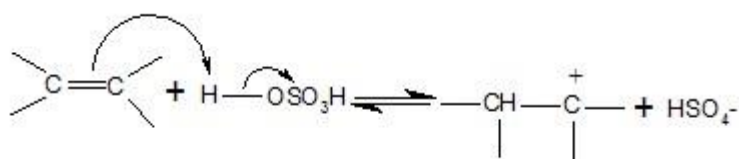


L'électrophile est un proton (ion H^+) mais sa fixation directe sur la double liaison n'est pas possible car l'eau n'est pas un acide fort (contrairement aux halogénures d'hydrogène $H - X$). La réaction n'a lieu qu'en présence d'un acide fort tel que l'ion H_3O^+ présent dans une solution d'acide sulfurique:

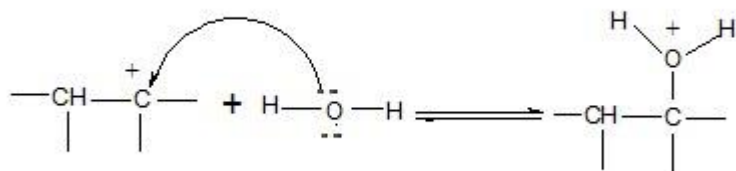
$(H_2SO_4 + H_2O \rightarrow HSO_4^- + H_3O^+)$ qui joue le rôle de catalyseur.

L'hydratation s'effectue alors en 3 étapes:

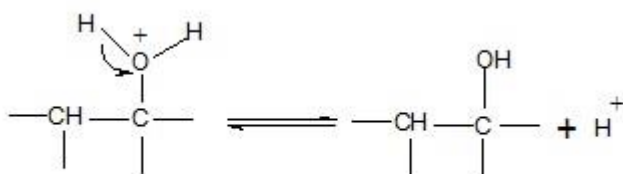
1^{re} étape: Protonation de la double liaison par l'acide sulfurique ($HO-SO_3H$) et formation d'un carbocation (*):



2^{ème} étape: Intervention de l'eau, non plus comme acide (puisque'elle ne peut pas jouer efficacement ce rôle), mais comme réactif nucléophile pouvant se fixer sur le carbocation par l'un de ses doublets libres:



3^e étape: Elimination d'un proton, facilitée par l'existence d'un déficit électronique sur l'oxygène:



Le proton éliminé remplace celui que l'acide sulfurique a initialement fourni

$(HSO_4^- + H^+ \rightleftharpoons H_2SO_4)$; le catalyseur n'est pas «consommé».

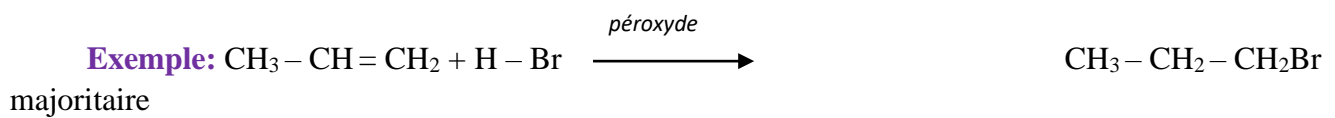
➤ La règle de Markovnikov est respectée.

- **Remarque:** Toutes les étapes de la réaction et la réaction globale sont inversibles (□) La réaction inverse est la déshydratation d'un alcool en alcène.

III.2.2. Additions radicalaires sur les alcènes (AR): effet Karasch (anti-Markovnikov)

a)- l'effet Karasch

Certaines additions d'halogénure d'hydrogène (ou «hydracides») ont lieu en sens inverse de la règle de Markovnikov. C'est l'effet Karasch ou anti-Markovnikov qui a lieu en présence d'un composé susceptible de fournir des *radicaux libres*, tel un *péroxyde* $R - CO - O - O - CO - R$



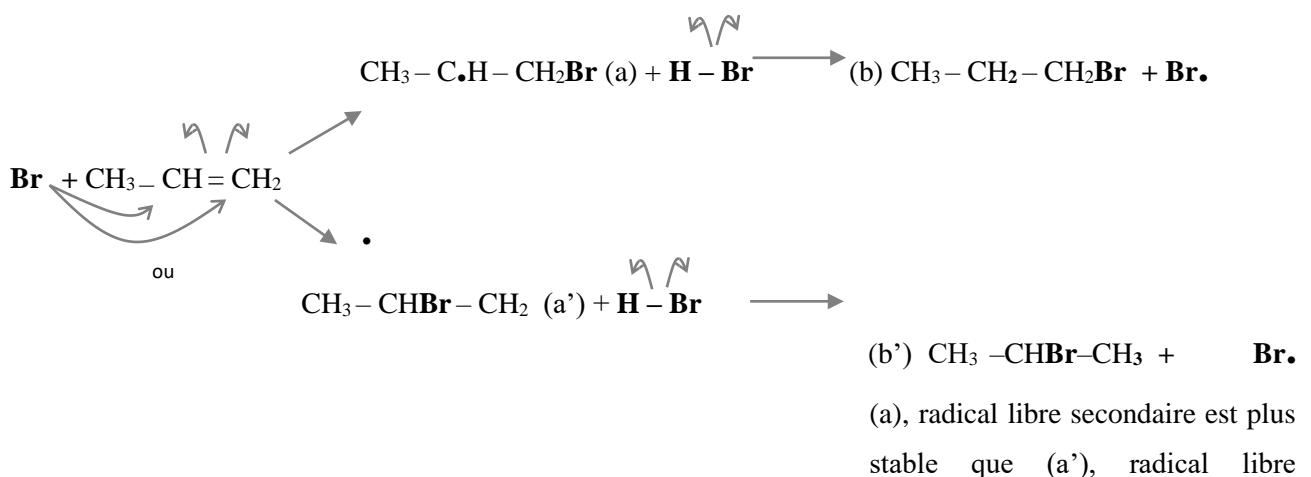
Ceci s'explique par le mécanisme qui n'est plus hétérolytique mais homolytique : **l'addition n'est donc plus électrophile mais radicalaire.** Elle s'effectue en 4 étapes:

b) Mécanisme: déroulement en 4 étapes

***Formation des radicaux initiateurs:** $R - CO - O - O - CO - R \rightarrow 2 CO_2 + 2 R\cdot$

***Etape d'initiation:** obtention du radical libre halogéné: $R\cdot + H - Br \rightarrow R - H + Br\cdot$ □

***Etape de propagation :** une collision entre un atome de brome et une molécule de propène déclenche un processus en 2 étapes:



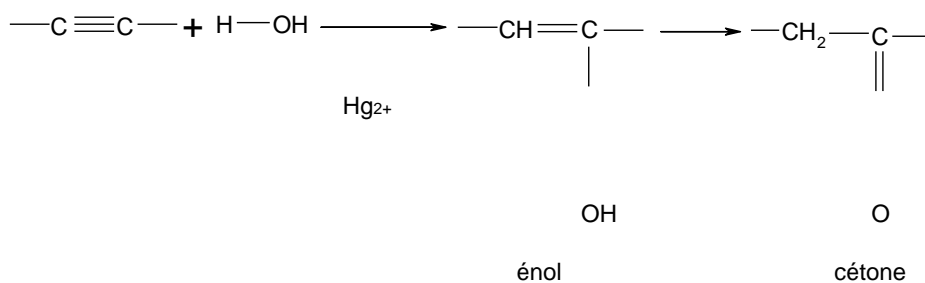
primaire; en conséquence, la réaction conduit préférentiellement à (b).

* **Etape de terminaison (ou d'arrêt)** : En ne considérant que le radical libre le plus stable, trouver les 3 différents produits obtenus après la disparition des radicaux (noms et formules).

III.2.3. Additions électrophiles sur les alcynes

a)- Hydratation de l'acétylène

L'addition d'eau sur une triple liaison donne d'après le même schéma que l'hydratation des alcènes un **énol** (alcène-alcool) et la règle de Markovnikov est respectée. Celui-ci est instable et se transpose spontanément, par migration d'un atome H, en cétone.

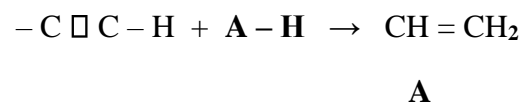


- Les ions mercuriques Hg^{2+} jouent le rôle de catalyseur.
- C'est l'application de la règle de Markovnikov lors de la formation de l'énol qui permet d'obtenir une cétone et non un aldéhyde

b). Autres additions: formation des dérivés vinyliques

D'autres composés de formule générale A—H peuvent s'additionner sur les liaisons triples.

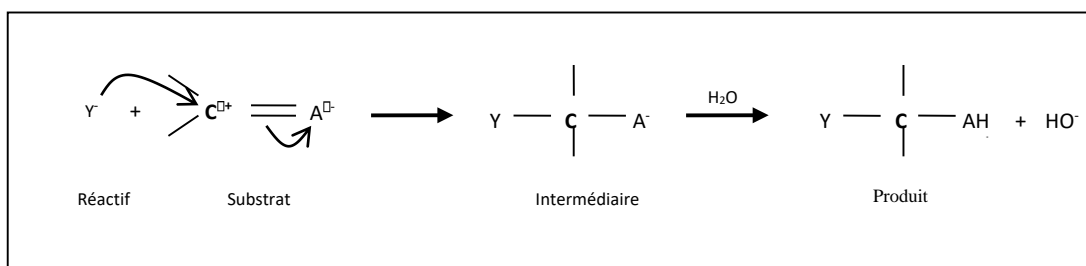
Dans le cas de l'acétylène, les produits qui en résultent sont de la forme A—CH=CH_2 . Ce sont des **dérivés vinyliques** qui peuvent se polymériser.



III.2.4. Additions nucléophiles sur les alcènes et alcynes

-C'est le mécanisme « inverse » de celui des additions électrophiles. Il s'effectue également en 2 étapes:

Le fragment nucléophile Y^- provenant du réactif attaque les liaisons d'une liaison multiple pour donner un anion qui, le plus souvent, capte ensuite un proton (H^+) dans une étape finale d'hydrolyse.



III.3. Les réactions d'éliminations :

Le bilan d'une élimination sur un substrat saturé correspond au remplacement de deux liaisons σ par une liaison π . Cette réaction est généralement provoquée par une base et l'un des groupes éliminés par cette base est un proton.

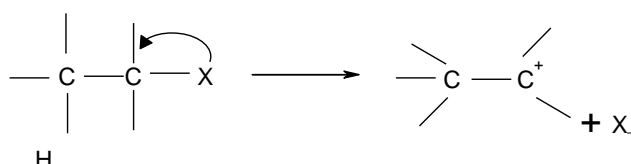
Il s'agit du principal mode de synthèse des alcènes au laboratoire. Comme pour la substitution nucléophile, deux mécanismes principaux peuvent intervenir dans les réactions d'élimination.

III.3.1. Le Mécanisme E1:

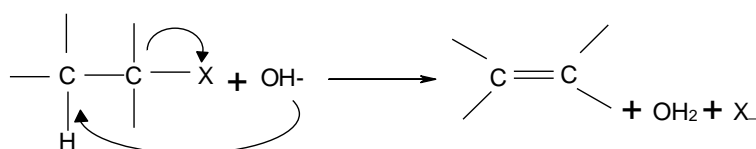
Dans ce cas, la liaison C-X se rompt avant l'attaque de la base, noté ici OH^- , qui vient arracher le proton. La réaction comporte deux étapes bien distinctes (tout comme la $SN1$), chacune étant une réaction élémentaire.

C'est un mécanisme en deux étapes appelé E1:

1^{ère} étape : La même que celle des réactions $SN1$. Il y a formation d'un carbocation par rupture hétérolytique de la liaison C-X. C'est l'étape déterminante de la vitesse.



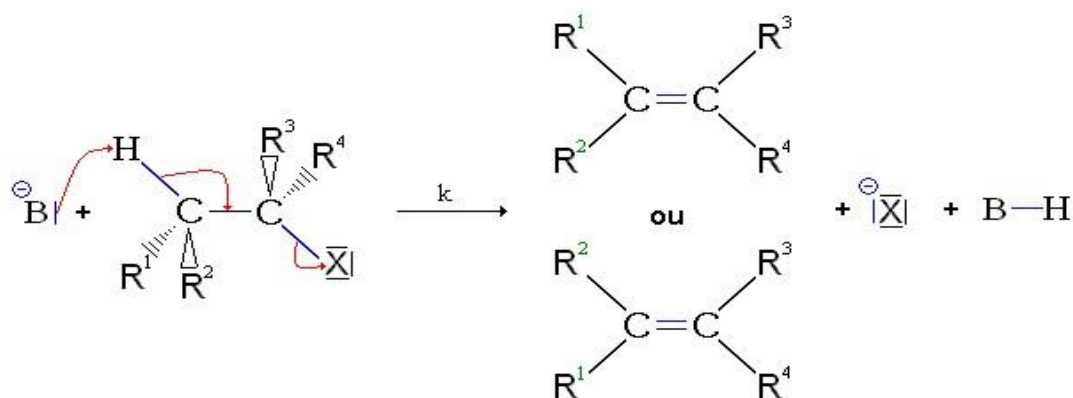
2^{ème} étape : C'est une étape rapide au cours de laquelle la base attaque le proton sur le carbone en β et l'alcène est formé.



Ce mécanisme est favorisé par les facteurs qui facilitent la formation du carbocation intermédiaire et qui augmentent sa stabilité (halogénure tertiaire, solvant polaire...) comme c'est le cas pour une $SN1$.

III.3.2. Le Mécanisme E2:

C'est un mécanisme en une seule étape appelé E2:



Dans l'état de transition, l'atome d'hydrogène subissant l'élimination et l'halogène sont en trans l'un de l'autre, de plus, toutes les liaisons se forment et se rompent simultanément. On dit que E2 est une trans élimination concertée.

III.4. Compétition Substitution/ Elimination:

-Sous l'action des mêmes réactifs, basiques et nucléophiles, les deux évolutions par substitution et par élimination sont possibles, en général en concurrence. Trois facteurs principaux influent sur cette chimiosélectivité: la température, la structure et la taille du dérivé halogénée, et la basicité du réactif.

-Une **base forte favorisera l'élimination** au détriment de la substitution, et plus encore si cette base est encombrée (volumineuse)-comme par exemple $tBuOK$ -car l'approche nucléophile sera alors difficile, empêchant la substitution, tandis que l'approche d'un proton, tout petit atome, pour réaliser l'élimination, sera beaucoup plus aisée.

III.4.1 Compétition S N1-E1:

-Ces deux réactions ont lieu en présence d'un halogénoalcane tertiaire, avec formation d'un intermédiaire réactionnel commun : un carbocation tertiaire.

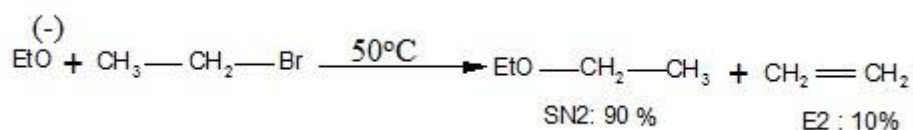
C'est essentiellement la température qui favorise E1 au détriment de SN1.

En fait, les réactions de substitution des R-X tertiaires ne sont pas utilisées pour préparer de nouveaux produits car ces R-X subissent trop facilement des réactions d'élimination.

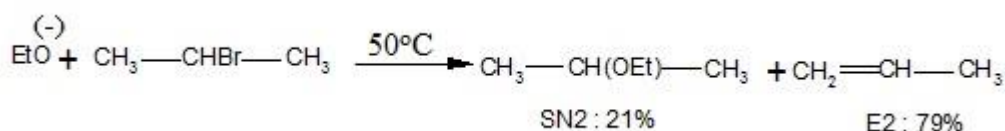
III.4.2. Compétition S N2-E2:

Ces deux mécanismes réactionnels sont toujours compétitifs.

Pour un R-X primaire, avec le nucléophile EtO⁻: c'est SN2 qui est favorisée.



Avec un R-X secondaire, c'est E2 qui est favorisée.



Pour favoriser E2 au détriment de SN2, il faut augmenter la température. Les autres facteurs affectant les rapports des produits obtenus par SN 2 ou E2 sont la basicité et la polarisabilité du nucléophile (base) :

- Une base forte, faiblement polarisable, telle que l'ion amidure NH₂⁻ ou un ion alcoolate (particulièrement peu polarisable), entraîne une augmentation des produits d'élimination.
- Une base faible, comme l'ion chlorure Cl⁻ ou l'ion éthanoate CH₃COO⁻, ou une base faible et facilement polarisable, comme I⁻, Br⁻ ou RS⁻, augmentent le pourcentage de substitution.

Références bibliographiques

P. Arnaud, Cours de chimie organique, Dunod, 19e Edition, 2015.

J. March - Advanced organic chemistry, Wiley Interscience.

F. A. Carey, R.J. Sundberg - Advanced organic chemistry, 3d edition (Plenum Press, 1990).

H. Kagan - La stéréochimie organique (PUF, 1975).

E. L. Eliel, S. H. Wilen, Stéréochimie des composés organiques.

J. L. Pierre - Principes de stéréochimie organique statique (A. Colin, 1971).

A. Kirmann, J. Cantacuzène, P. Duhamel - Chimie organique T 1 (A. Colin, 1971).

V. Prelog, D. Seebach, L'actualité chimique, juin-juillet (1983).

Mc Murry, John, Chimie organique - les grands principes, Dunod, 2^{ème} édition

2000.

C. Greeves, W. Wothers, Chimie organique, edition De Boeck, 2003

J. DROUIN, Introduction a la chimie organique, librairie du CEDRE, 2005

<http://www.lachimie.fr/organique/effet-mesomere.php>

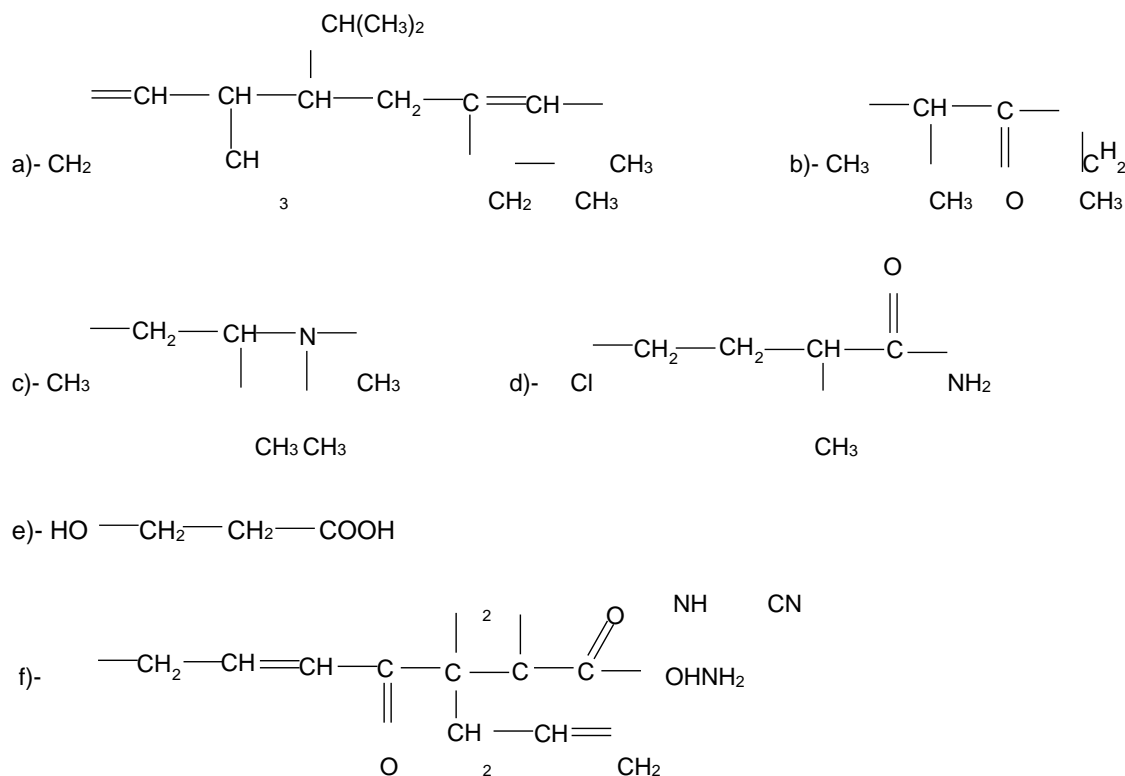
http://www.annecurkpucheu.fr/Cours/Mecanismes_reactionels. <http://->

www.chups.jussieu.fr/polys/chimie/.../Dia5CO2007.pdf

Exercices corrigés sur la Nomenclature/ Stéréochimie

Exercice 1:

I- Donner la nomenclature systématique selon les règles de l'IUPAC des molécules suivantes:



Réponse :

a)- 6-éthyl-4-isopropyl-3-méthyl octa-1,6-diène.

b)- 4-méthyl pentan-3-one.

c)- N, N- diméthyl-1-méthyl propanamine.

d)- 1- amino-4-chloro-2-methyl butan-1-one.

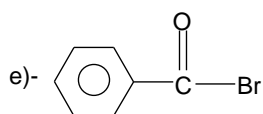
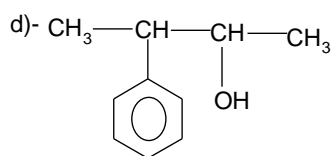
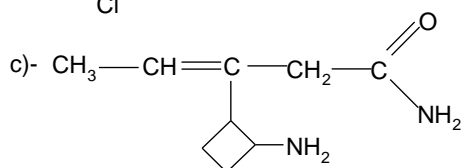
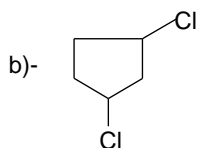
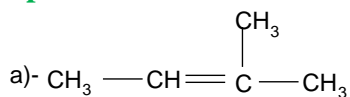
e)- 3- hydroxy propanoïque

f)- 3-allyl-3-amino-2-cyano-7-hydroxy-4-oxohept-5-ènamide

II- Donner la formule développée des molécules suivantes :

a)- 2-méthylbut-2-ène ; b)- 1,3-dichlorocyclopentane ; c)- 3-(2-aminocyclobutyl) pent-3énamide; d)- 3-phénylbutan-2-ol ; e)- bromure de benzoyle; f)- bromure de benzoyle.

Réponse :



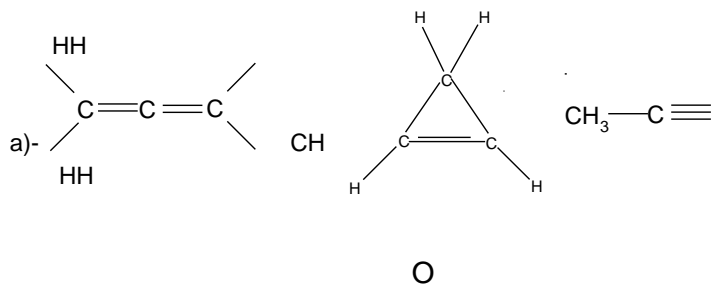
Exercice 2: Ecrire :

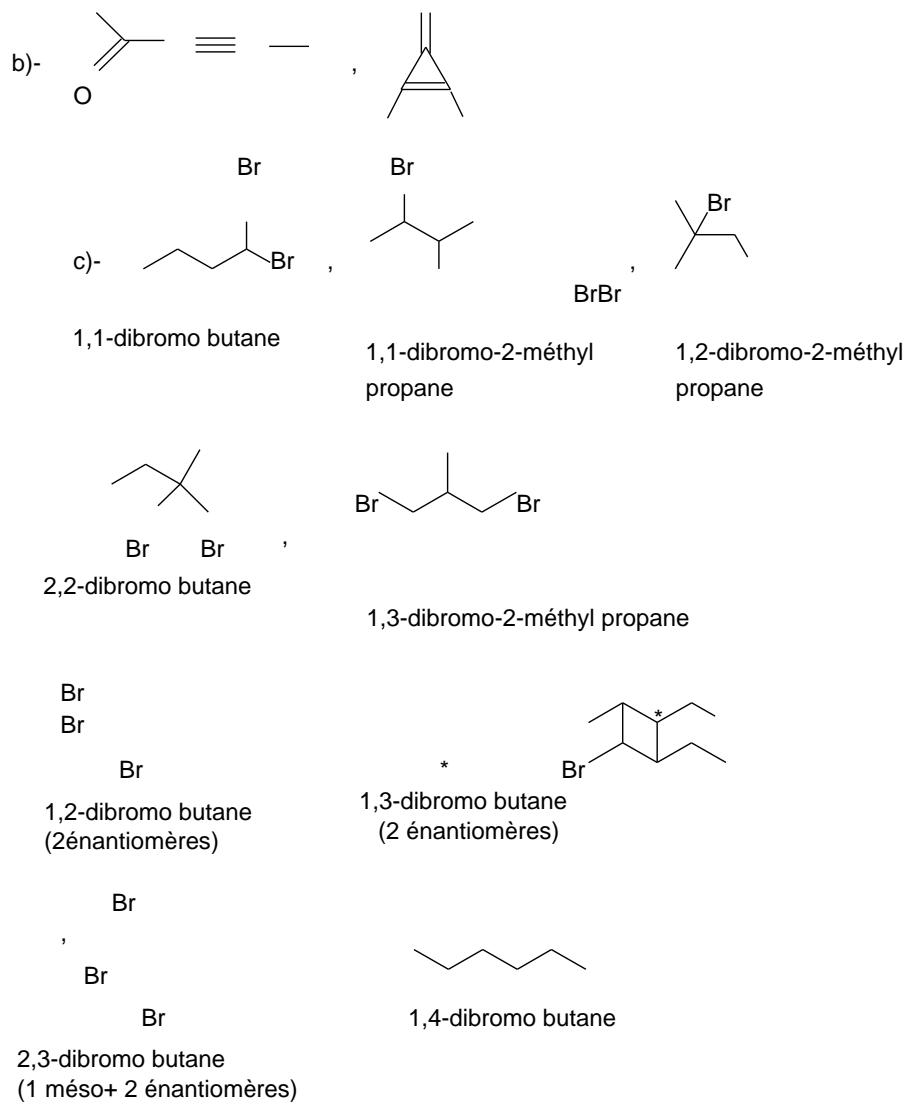
a)- Les isomères de C_3H_4

b)- deux isomères de formule $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}$ ayant chacun un groupement carbonyle et deux groupements méthyle ;

c)- Les isomères de $\text{C}_4\text{H}_8\text{Br}$ en donnant leurs noms de nomenclature.

Réponse:





Exercice 3:

I- Classer selon les

règles de CAHN, INGOLD et PRELOG les substituants ci-dessous par ordre de priorité :

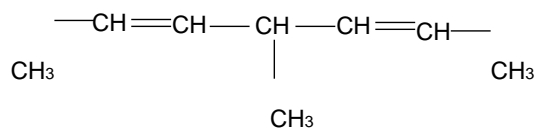
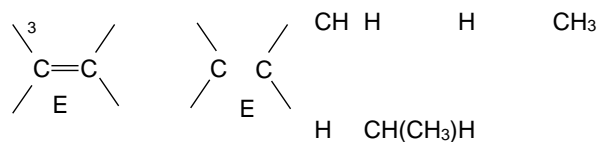
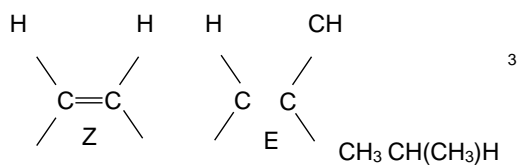
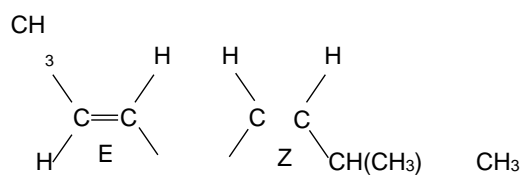
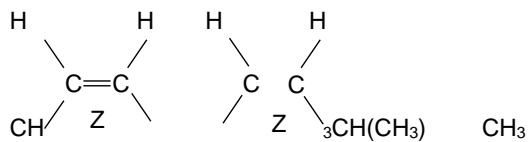
- a)- —CH_3 ; —OH ; —CH_3 ; CH ; NH_2
- b)- —COOCH_3 ; —CH= ; C=N ; —COOH ; CH_2 ; CHO
- c)- $\text{C(CH}_3\text{)}$; CH_2OH ; CONH_2 ; $\text{—CH}_2\text{OH}$

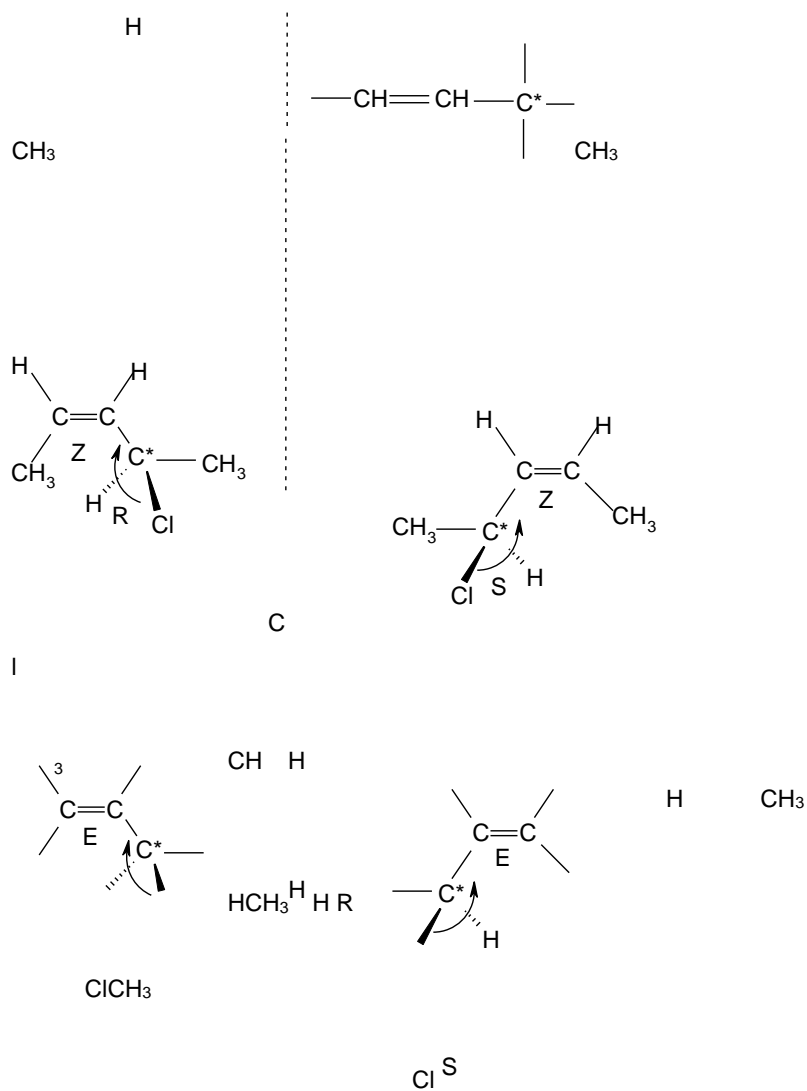
II- Représenter les configurations des molécules suivantes en précisant les notations Z, E ou

R, S ainsi que les relations d'isométrie entre elles. a)-

4-méthylhepta-2,5-diène

b)- 4-chloropent-2-ène.

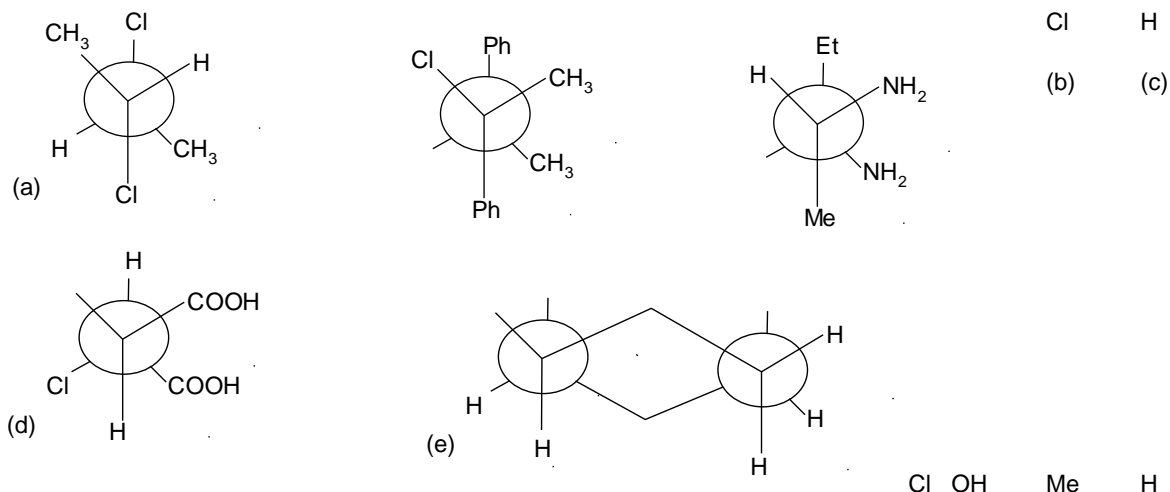
Réponse:**I- a)** $-\text{OH} > -\text{NH}_2 > -\text{CH}_2\text{CH}_3 > -\text{CH}_3$ **b)** $-\text{COOCH}_3 > -\text{COOH} > -\text{CHO} > -\text{C}=\text{N} > -\text{CH}=\text{CH}_2$ **c)** $-\text{CCl}_3 > -\text{CONH}_2 > -\text{COCH}_3 > -\text{CH}_2\text{OH} > -\text{C}(\text{CH}_3)_3 > -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ **II-** 4-méthylhepta-2, 5-diène $2^* \text{C}, 2^n \Leftrightarrow 4$ stéréoisomères géométriques.**b)-** 4-chloropent-2-ène.



Exercice 4: Représenter en projection de Newman les composés suivants :

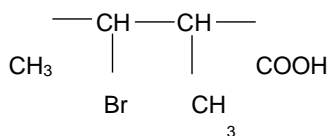
- méso-2,3-dichlorobutane;
- un des énantiomères du 2,3-dichloro-2,3-diphénylbutane;
- thréo-2, 3-diaminopentane;
- acide (2S, 3S)-2, 3-dibromosuccinique;
- (1R, 2S)-2-méthylcyclohexan-1-ol

Réponse :



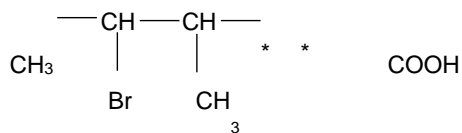
Exercice 5:

On considère l'acide bromé suivant :



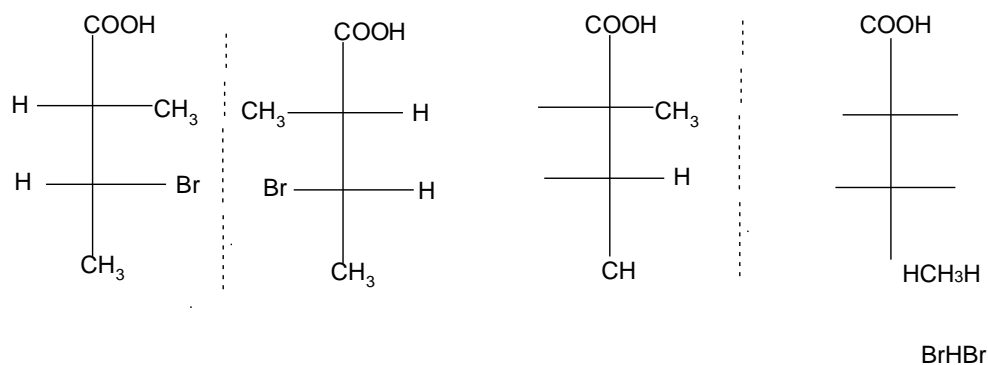
a- Quel est le nombre total de stéréoisomères ? b- Les représenter en projection de FISHER. c- Donner la configuration absolue des carbones asymétriques. d- Préciser la relation qui existe entre les différents stéréoisomères.

Réponse:



a)- nombre total de stéréoisomères, $2C^* \Rightarrow 2^2 = 4$ stéréoisomères.

b)- Représentation en Projection de Fisher



CH_3 a b c d

c)- La configuration absolue des carbones asymétriques :

a (S- R), b (R- S), c (S- S), d (R- R)

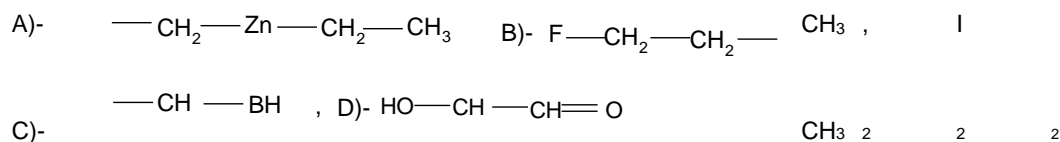
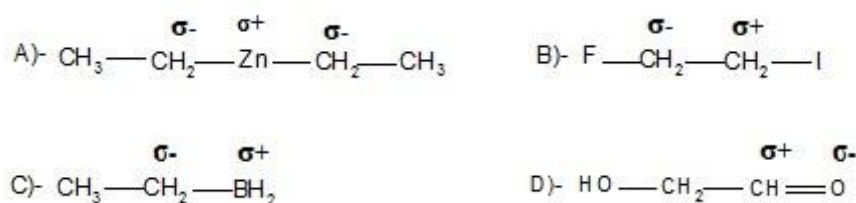
d)- Relation d'isomérisation:

a et b, c et d: couples d'énantiomères. a et c, a et d, b et

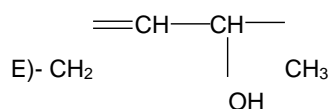
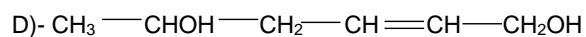
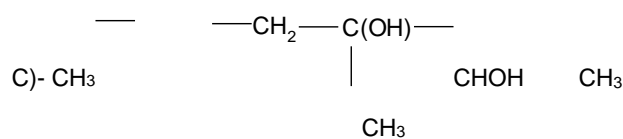
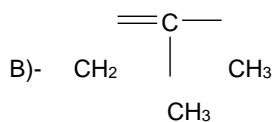
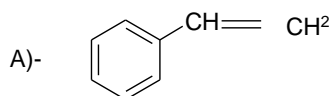
c, b et d: couples de Diastéréoisomères.

Exercices corrigés sur les aspects électroniques des réactions:**Exercice n°1 :**

Placer les charges partielles sur le site le plus déficitaire et le site le plus excédentaire en densité électronique dans les molécules suivantes :

**Réponse :****Exercice n° 2:**

Soient les molécules A, B, C, D. Indiquer quels sont les carbocations qui peuvent se former et préciser lequel se formera préférentiellement.

**Réponse:**

A. Les carbocations en C2 et en C1 peuvent se former. C1 est plus stable et se forme préférentiellement car il est conjugué au cycle benzénique. **B.** Le carbocation tertiaire est plus stable que le primaire.

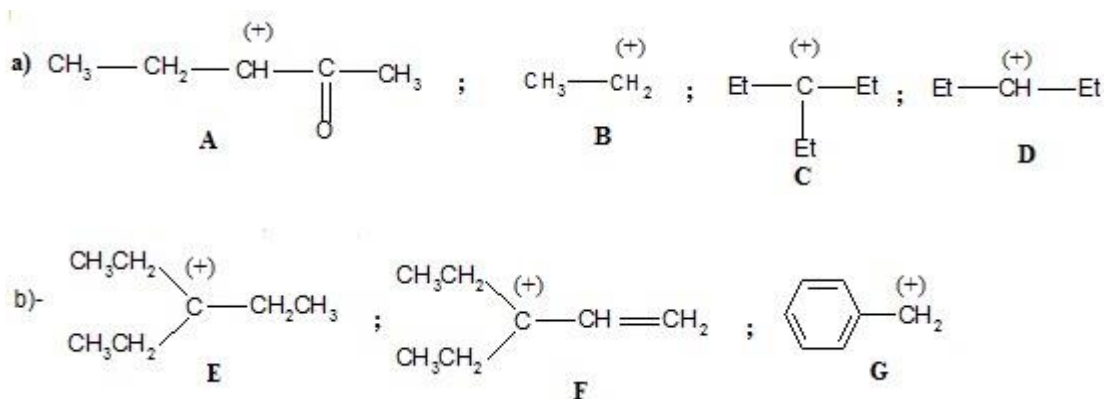
C. Le carbocation tertiaire se forme préférentiellement en raison de sa grande stabilité.

D. Le carbocation primaire (C1) se forme préférentiellement car il est stabilisé par résonance.

E. Donne trois carbocations dont le troisième résulte d'une élimination et est conjugué, de ce fait à une double liaison. Il se forme préférentiellement et est stabilisé par résonance.

Exercise 3:

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



Réponse :

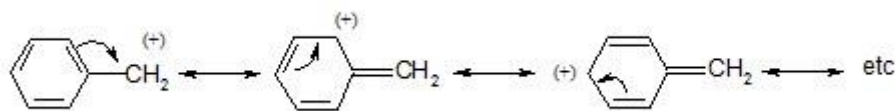
A < B < D < C: effet additif des groupes alkyle, inductifs donneurs. Un carbocation tertiaire est plus stable (hors mésomérie) qu'un secondaire et qu'un primaire.

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



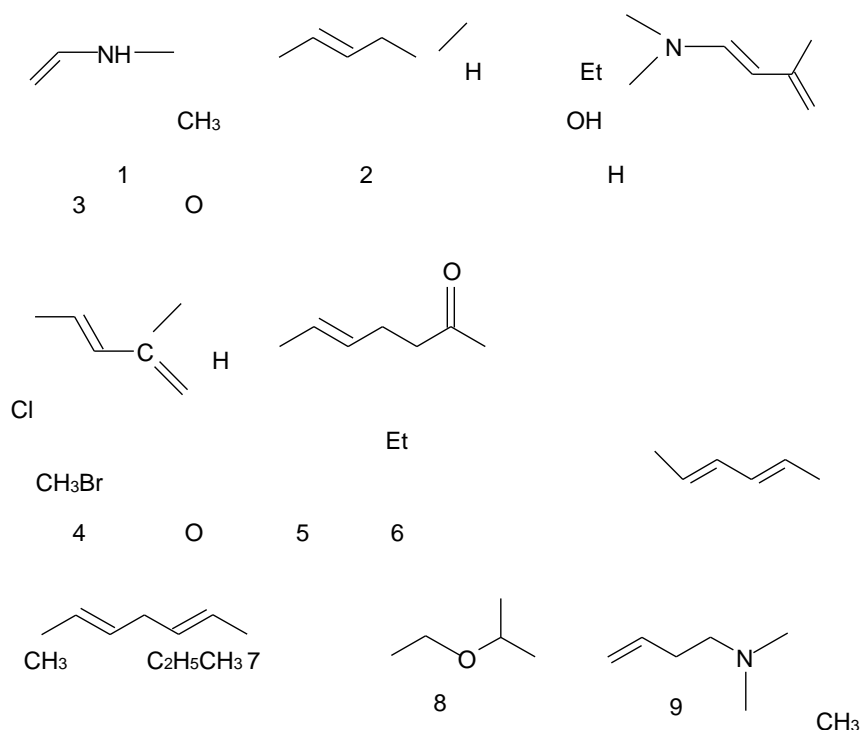
est conjuguée avec la double liaison (système $\pi - \sigma$ - lacune).

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

**Exercice 4:**

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

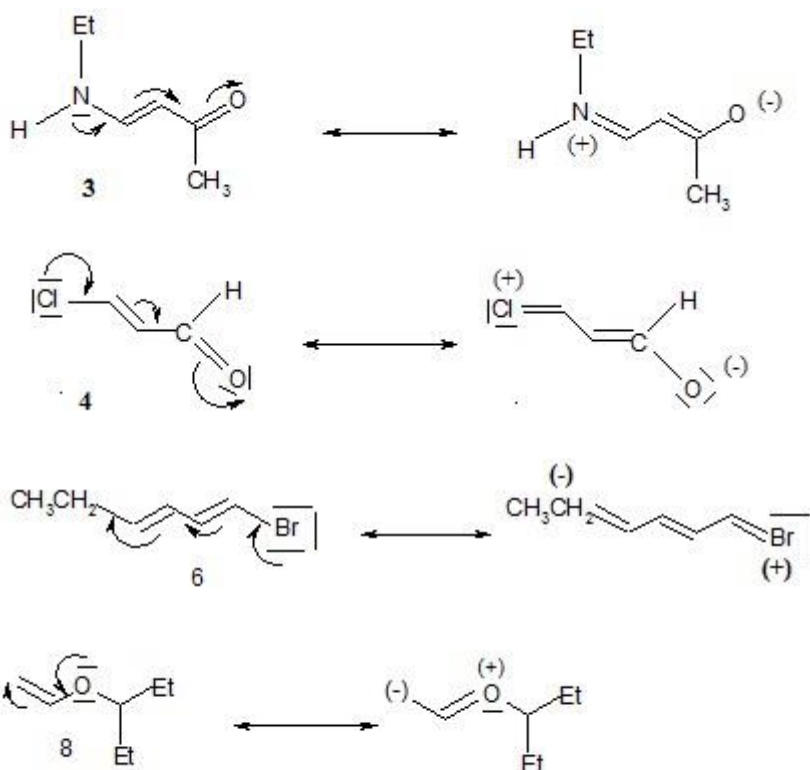
Lorsque c'est le cas, on écrira la forme de résonance (ou forme mésomère) dans laquelle la délocalisation est maximum.

**Réponse :**

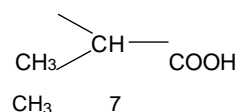
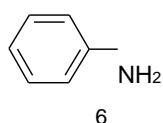
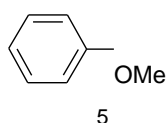
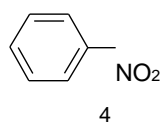
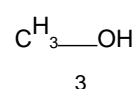
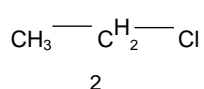
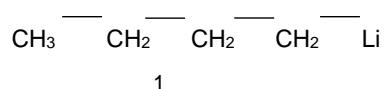
Les molécules 1, 3, 4, 6 et 8 présentent un système conjugué et peuvent conduire, par délocalisation soit d'un doublet non liant soit d'une double liaison, à un phénomène de mésomérie.

La forme mésomère ou forme de résonance dont la délocalisation est maximum est écrite à droite pour chacun des 5 composés.

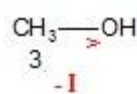
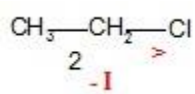
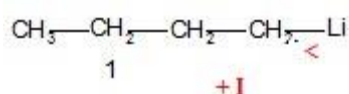


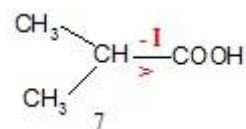
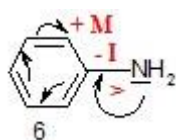
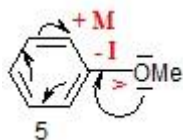
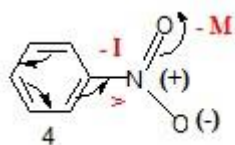
**Exercice 5:**

Indiquer pour chacune des molécules suivantes le sens de l'effet inductif (+I, -I) et éventuellement mésomère (+M, -M) qu'induisent les atomes ou les groupements d'atomes soulignés :

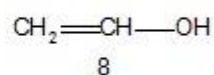
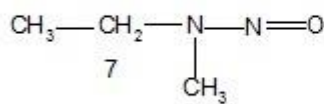
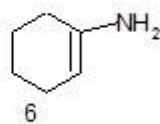
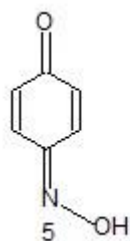
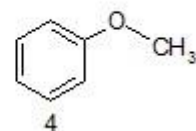
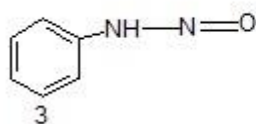
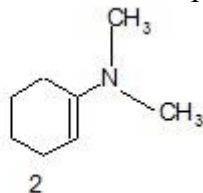
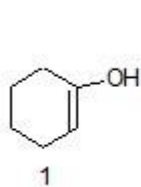
**Réponse :**

Sens de l'effet inductif (+I, -I) et éventuellement mésomère (+M, -M) des atomes ou des groupements d'atomes soulignés dans les molécules considérées :

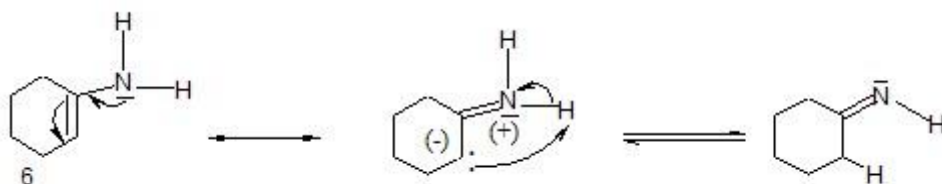
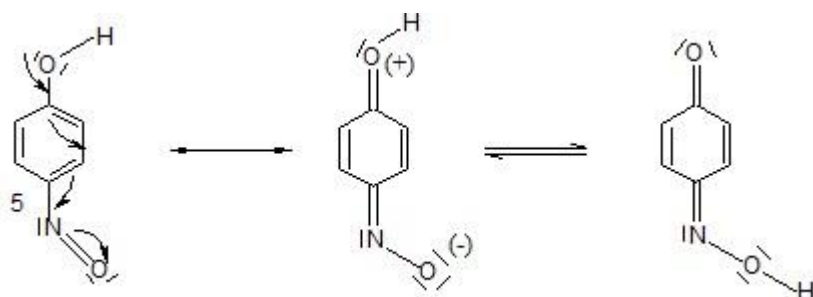
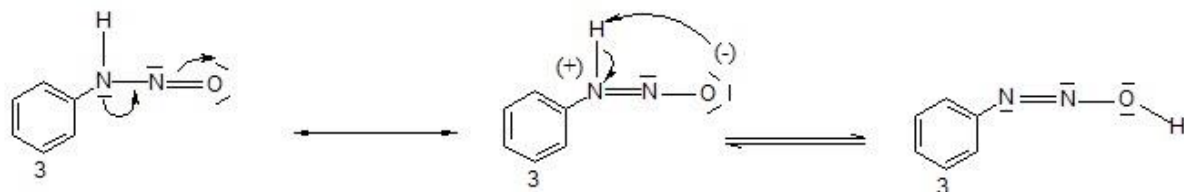
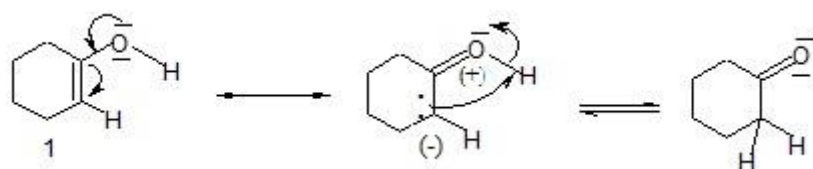


**Exercice 6:**

Ecrire les formes tautomères des composés suivants lorsqu'elles existent.



Réponse :

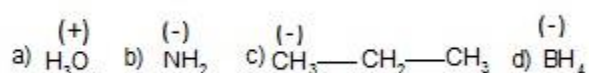


2, 4, 7, 8: pas de tautomérie.

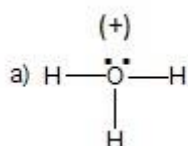
Exercices corrigés sur les mécanismes réactionnels

Exercice 1:

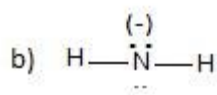
Donner le caractère électrophile, nucléophile, ou ni l'un ni l'autre, conféré aux structures suivantes par l'atome souligné et en gras :



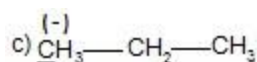
Réponse :



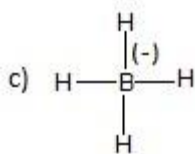
O possède un doublet d'électrons libres mais n'est pas un centre nucléophile car chargé positivement. O n'est pas un centre électrophile non plus car il ne possède pas d'orbitale vacante, ou susceptible de l'être, pour établir une 4^{ème} liaison avec un nucléophile (sa charge positive est due à une liaison dative avec H^+). L'ion hydronium (H_3O^+) est un donneur de H^+ , électrophile.



N est porteur de doublets non liés, chargé négativement, c'est un centre nucléophile. L'ion amidure (NH_2^-) est un réactif nucléophile.



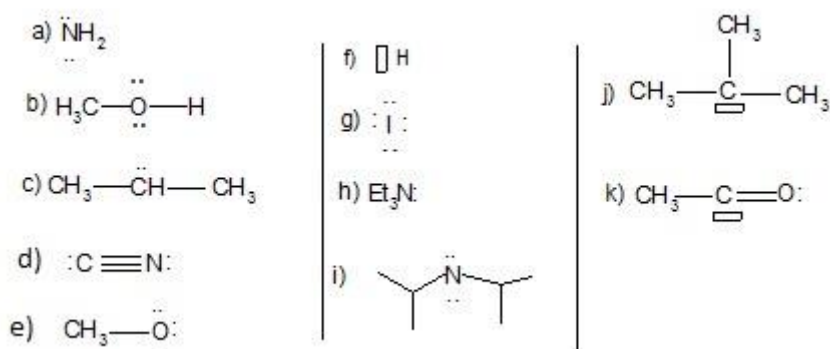
C ne possède ni orbitale vacante ni doublet libre. Il n'est pas lié à un atome plus électropositif ou plus électronégatif donc ce n'est ni un centre électrophile ni un centre nucléophile.



B n'est pas un centre nucléophile car il n'a pas de doublet non lié qui soit disponible, sa charge négative est due à une liaison dative avec un ion hydruure (H^-).
L'ion borohydruure (BH_4^-) est un donneur de H^- , nucléophile.

Exercice 2:

Indiquer la charge éventuelle de chacun des réactifs ou intermédiaires réactionnels suivants, sachant que les électrons autour des atomes sont tous représentés :



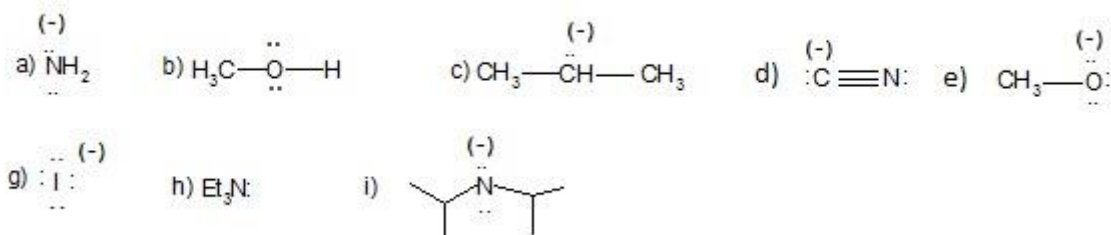
Puis classer les en tant que nucléophile ou électrophile.

Réponse :

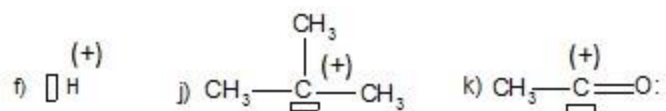
Un **nucléophile** est une entité négative, ou neutre pouvant disposer d'au moins un doublet d'électrons.

Un **électrophile** est une entité positive ou neutre pouvant disposer d'une orbitale vacante ou susceptible de l'être.

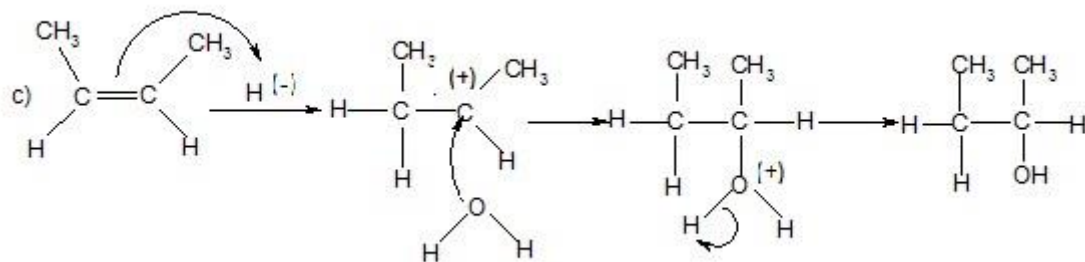
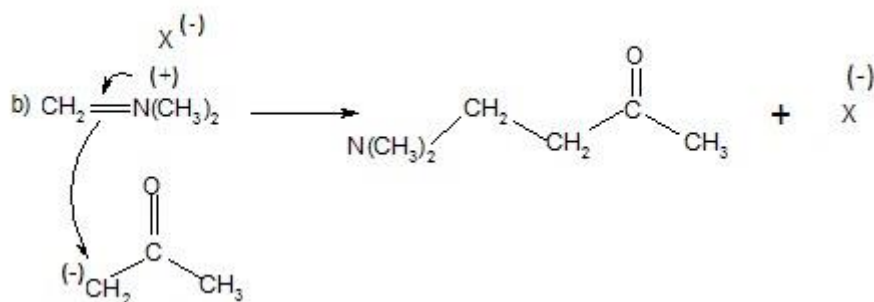
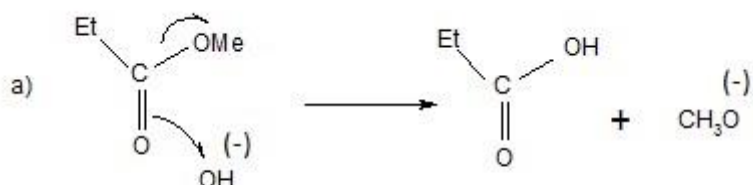
Nucléophiles:



Electrophiles :

**Exercice 3:**

Repérer la ou les erreur(s) dans les propositions de mécanismes suivants :

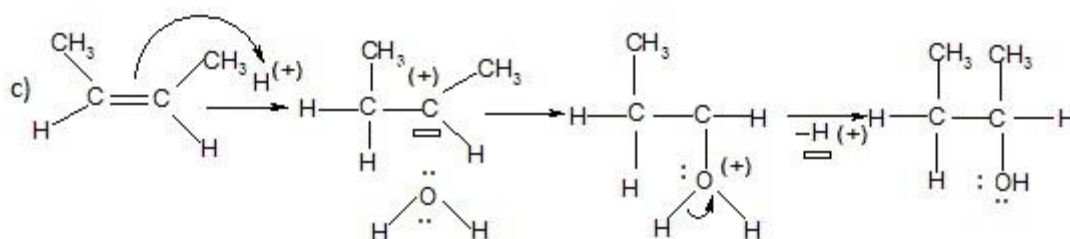
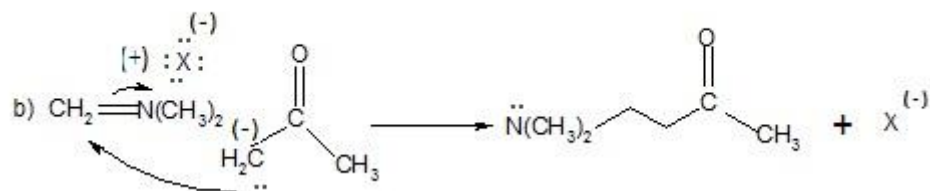
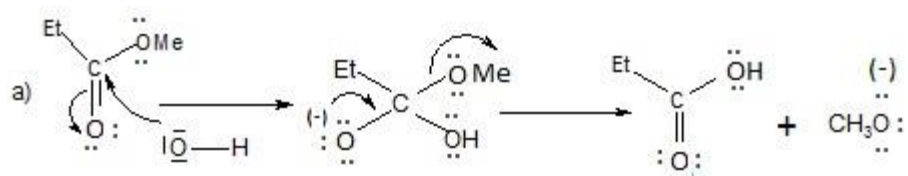


Ensuite, pour chacune de ces réactions, préciser :

- d'une part, les doublets d'électrons libres ;
- d'autre part, les différents électrons qui sont engagés dans la création de nouvelles liaisons.

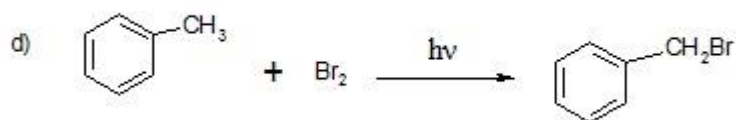
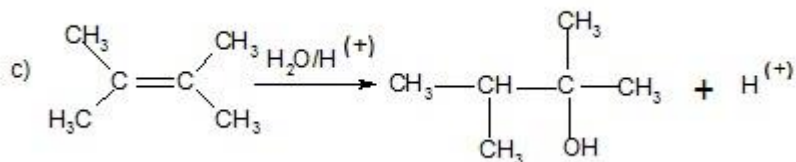
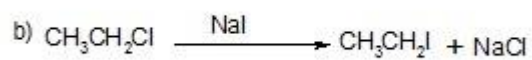
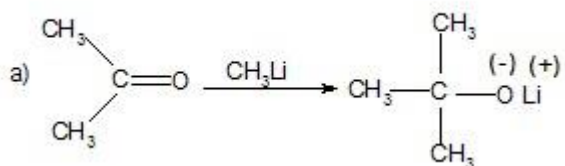
N.B. : Les électrons π d'un alcène possèdent un caractère nucléophile et peuvent réagir avec une entité électrophile.

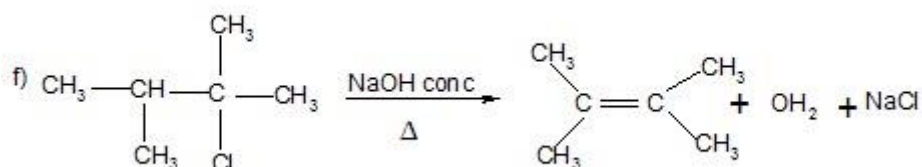
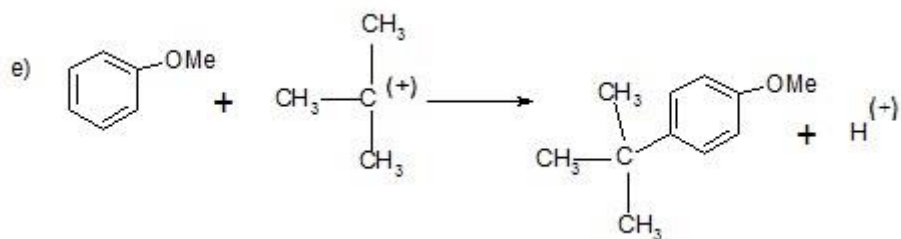
Réponse :



Exercice 4:

1) Donner le nom du mécanisme réactionnel auquel on peut rattacher ces réactions :



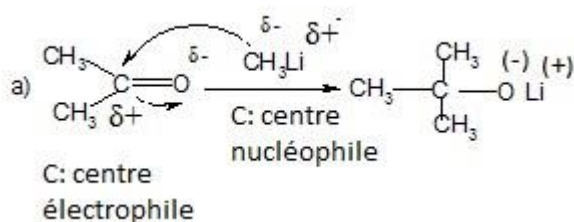


2) Pour les réactions a, b et e, indiquer le caractère électrophile, nucléophile éventuel de chacun des réactifs mis en œuvre.

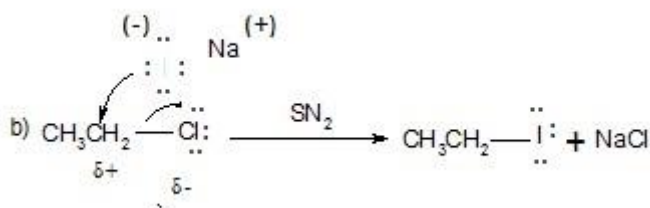
3) Ecrire un mécanisme plausible pour les réactions a, b et c.

Réponse :

a) **Addition** nucléophile



b) **Substitution** nucléophile



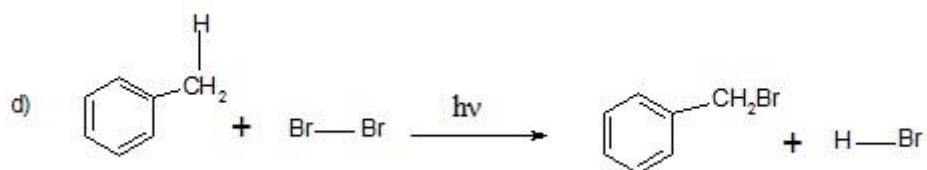
C (δ^+): centre électrophile; le chloroéthane est un réactif électrophile.

Cl : groupement partant

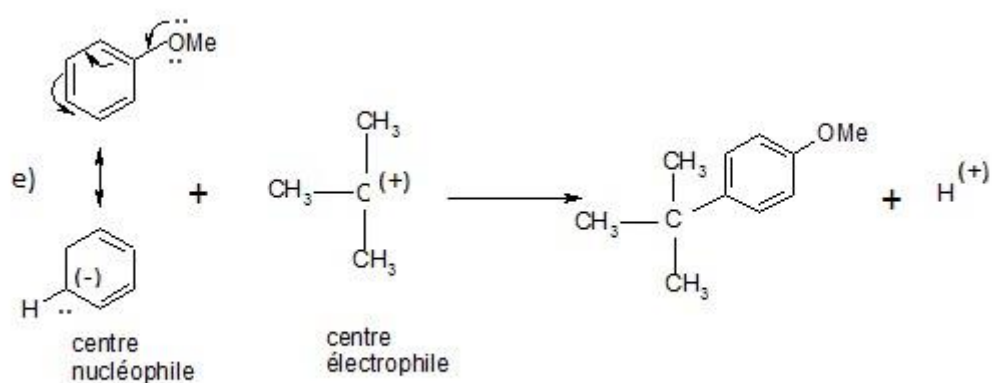
I⁻ : Nucléophile

c) La 1^{ère} étape est une réaction d'Addition électrophile de H⁺ sur l'alcène.

d) Substitution radicalaire



e) Substitution électrophile



f) Elimination