الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur
et de la Recherche Scientifique

Université
Yahia FARES de MEDEA

Faculté des Sciences

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

جامعةيحي فارس بالمدية

كليــة العلــوم

N°:……/CSF/2022

POLYCOPIE DE COURS

« Chimie organique approfondie»

Auteur :

MIMI Nassiba

Destiné aux étudiants de

Discipline : Chimie

Spécialité: Chimie macromoléculaire

Niveau : 1ère année Master

Année : 2022-2023

Approuvé par le Conseil Scientifique de la Faculté en date du :

Avant propos

Ce cours est une synthèse de plusieurs années d'enseignement en chimie organique structurale. C'est donc un parcours en enseignement de cours et travaux dirigés depuis l'année (**2016-2017**) que j'assure aux étudiants de 1ère année Master, spécialité chimie macromoléculaire jusqu'à l'année **2021-2022.**

Il est organisé d'une manière progressive permettant à l'étudiant de commencer d'abord par les principes de bases, des définitions qu'il rencontrera en cours de chimie organique, ensuite les chapitres essentiels sont abordés.

Dans le premier chapitre, on donne des notions de base de chimie organique et des définitions très utiles dans tous les chapitres suivants.

Dans le 2ème chapitre, on présente les règles de la nomenclature systématique des composés organiques en détaillant la nomenclature de tous les composés organiques linéaires, cycliques, bicycliques et spiraniques.

Dans le troisième chapitre la stéréochimie. Le quatrième chapitre illustre les effets électroniques, le cinquième et dernier chapitre explicite les intermédiaires fonctionnels.

Table des matières

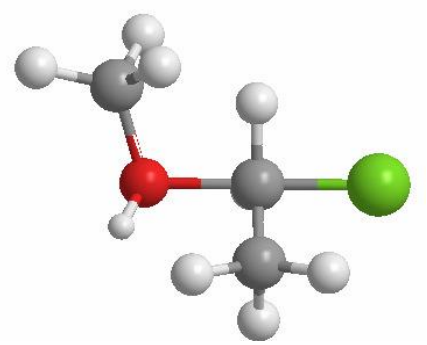
Chapitre I : Notions générales de chimie organique 1
1- Définition 1
2- Historique 1
3- Etat naturel 2
4- Propriétés 2
5- Formules des composés organiques 3
5-1.Formule brute 3
5-2.Formule développée 3
5-3.Formule spatiale 3
6- Les liaisons de l'atome de carbone 3
6-1.Le carbone tétraédrique 4
6-2.Le carbone trigonal 4
6-3.Le carbone digonal 4
6-4.Classification des atomes de carbone 4
7- Notion de fonction chimique 5
7-1.Définition d'une fonction chimique 5
7-2.Principaux groupements fonctionnels 5
Chapitre II-Nomenclature des composés organiques 8
II-1.Définition : 8
II-2.Nomenclature des hydrocarbures 8
A. Hydrocarbures aliphatiques saturés : Les alcanes 8
B. Hydrocarbures insaturés : 10
B-1. Alcènes 10
B-2. Alcynes 12
C. Hydrocarbures benzéniques ou aromatiques 14
II-3. Les groupements fonctionnels 15
a) Acide carboxylique : 17
b) Les anhydrides d'acide 18
c) Les esters 19
d)Halogénure d'acide ou d'acyles 19
e) Amide 20
f) Nitrile 21
g) Aldéhyde : 22

h) Cétones 23
i) Alcool: 25
j) Phénol 25
k) Les amines 26
l) Les éthers-oxydes 27
II-4. Nomenclature des composés bicycliques 28
A. Bicycloalcanes substitués 29
B. Nomenclature des composés spiraniques 29
C. Composés polyspiraniques 30
Chapitre III : Structure des molécules organiques 33
III-1. Isomérie plane 33
A.Définition 32
B. Isomérie de structure 32
C. Isomérie de position 33
D. Isomérie de fonction 33
III-2. Stéréochimie 34
A. Définition 34
B. Représentation des molécules 34
B.1. Représentation perspective ou cavalière 34
B.2. Pprojection de Cram 35
B.3. Représentation de Newman 35
C. La stéréoisomérie 35
C.1. Isomères de conformation 36
C.2. Isomérie de configuration 38
D. Nomenclature des configurations des molécules chirales 48
D.1 Définition 48
D.2 Nomenclature R et S 48
D.3 Détermination des configurations absolues (R - S) à partir de la projection de Fischer 50
D.4 Les composés méso 51
D.5 Nomenclature thréo – érythro 53
Chapitre IV : Les effets électroniques 59
IV-1. Polarité des liaisons 59
IV-1-1. Liaison covalente pure 59
IV-1-2. Liaison ionique 59
IV-1-3. Liaison covalente polarisée 59
IV-2. Effets inductifs : 59
IV-3. Effet Mésomère 62

CHAPITRE V : Les intermédiaires fonctionnels 69
V-1) Introduction 69
V-2) Classification des réactions selon leurs bilans 69
V-3) Aspect électronique d'une réaction chimique : 70
V-3-1.Mode de rupture des liaisons chimiques : 70
V-3-1-1 Rupture homolytique ou homopolaire 70
V-3-1-2. Rupture hétérolytique ou hétéropolaire 71
V-4)Réactif et mécanisme réactionnel 76
A) Réactif électrophile 76
B) Réactif Nucléophile 77
C) Principaux mécanismes réactionnels 77
Références bibliographiques

Chapitre I :

Notions générales de chimie organique



Chapitre I : Notions générales de chimie organique

I-1.Définition

L'étude des propriétés et structures des composés organiques constitue l'objectif de la chimie organique. Les corps organiques sont formés en majeur partie de carbone et d'hydrogène (hydrocarbure). Ils renferment très souvent de l'oxygène et quelques fois de l'azote et rarement du phosphore et des métaux. Ces substances existent dans la nature et on peut aussi les synthétiser. La chimie organique, appelée aussi la chimie du carbone, a beaucoup servi aux autres sciences telles que la médecine et la pharmacie vu qu'elle représente la chimie des êtres vivants.

Dans ce qui suit on va s'intéresser à la chimie organique structurale montrant ainsi une très grande variété de molécules organiques, de squelettes différents, existants sur terre ou synthétiser aux laboratoires.

I-2. Historique

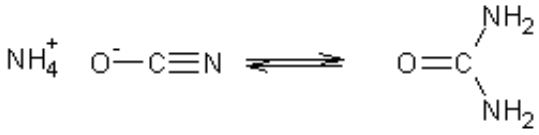
Au paravent vers le début du XIX siècle, les scientifiques imaginaient que la synthèse d'un composé organique est impossible. Ils pensaient qu'il faudra l'intervention d'une force vitale pour pouvoir les synthétiser.

La date du 1828 représente le début de la synthèse organique et la fin de cette théorie de force vitale. A cette date le chimiste allemand Friedrich Wöhler a synthétisé par erreur, de l'urée, qui est un composé organique, à partir d'un composé inorganique qui est le cyanate d'ammonium NH_4OCN.

Il voulait synthétiser du cyanate d'ammonium ($NH_4^{+}{}^{-}O\text{-}CN$) en faisant réagir du cyanate d'argent ($Ag^{+}\ {}^{-}O\text{-}CN$) sur le chlorure d'ammonium NH_4Cl :

$$Ag^{+}\ {}^{-}O\text{-}CN + NH_4Cl \longrightarrow AgCl + NH_4^{+}{}^{-}O\text{-}CN$$

Il a été surpris par le résultat de sa réaction qui a donné suite à l'évaporation de la solution des cristaux d'urée ; le cyanate d'ammonium s'est transformé par isomérisation en urée :



C'est la première fois qu'une substance organique est synthétisée à partir d'une substance inorganique minérale. Cette réaction porte le nom de ce chimiste. jusqu'à présent. Depuis cette date (1828), qui est considérée comme début de la synthèse organique, plusieurs composés organiques sont synthétisés. On connait, à l'heure actuelle, des milliers de composés naturels et synthétiques.

I-3.Etat naturel

Les composés organiques se trouvent dans toute la matière vivante animale ou végétale.. Actuellement on réalise la synthèse de très grand nombre de composés organiques: les produits pharmaceutiques, les textiles, les colorants, les peintures et vernis, les cosmétiques: détergents et savons.

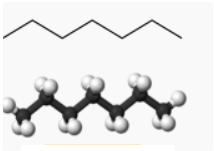
1- Propriétés physico-chimiques

Les substances organiques ne résistent pas à la chaleur, elles se dégradent à des températures élevées. Elles sont généralement insolubles dans l'eau car elles sont apolaires.

La présence de groupements fonctionnels dans le squelette carboné donne une certaine polarité aux substances organiques provoquant une solubilité plus ou moins élevée ; ce qui le rend le composé organique : soluble ou peu soluble selon le nombre et la nature de ces groupements fonctionnels. Exemple :

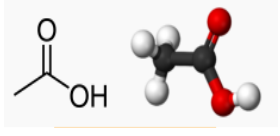


Méthane



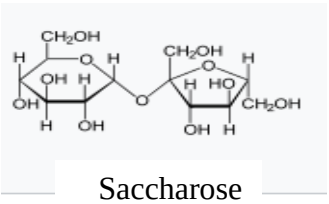
Heptane

Insolubles



Acide acétique

Peu soluble



Saccharose

Soluble

- Les liaisons de Van der Waals. influent sur la solubilité des composés polaires et même apolaires vu que ces interactions donnent lieu à l'existence d'une certaine polarité dans les composés apolaires.
- Les substances polaires sont solubles dans les solvants polaires.
- Les substances apolaires sont solubles dans les solvants apolaires.

I-4.Formules des composés organiques

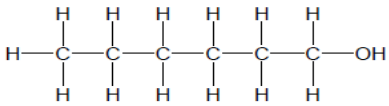
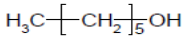
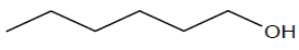
On peut présenter les composés organiques par la formule brute, par la formule développée plane et par la formule spatiale.

I-4-1.Formule brute: Indique le nombre global d'atomes de carbone, d'hydrogène ou d'hétéroatomes qui constituent la molécule (comme l'oxygène ou l'azote). Cette formule représente plusieurs isomères. Exemple: C_2H_6O, $C_6H_{12}O_6$

I-4-2.Formule développée: Précise l'enchaînement suivant lequel les atomes forment les liaisons (formule plane).

I-4-3.Formule spatiale: Précise la disposition des atomes liés dans l'espace (décrit la forme réelle de la molécule).

exemple: hexan-1-ol

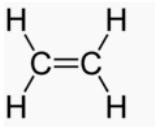
- Les formules brutes $C_6H_{14}O$
- Les formules développées planes 
- Les formules semi développées planes 
- Les formules simplifiées planes 

I-5. Les liaisons de l'atome de carbone

L'atome de carbone contient 4 électrons sur sa couche périphérique; il la complète en mettant en commun avec d'autres atomes ses 4 e^- périphériques c'est-à-dire en s'unissant à eux par des liaisons covalentes.

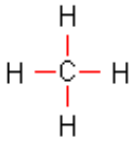
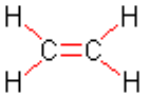
I-5-1.Le carbone tétraédrique: Les quatre liaisons du carbone sont dirigées comme les quatre droites qui vont du centre au sommet d'un tétraèdre. Ces liaisons sont appelées liaisons simples (sigma) et on dit que le carbone est saturé. Exemple le CH_4 (angle $\alpha = 109° 28'$)

I-5-2.Le carbone trigonal: Lorsque le carbone est lié à 3 autres atomes, les 3 liaisons sont dans un même plan. Les angles entre les liaisons sont de 120°. Cette structure n'est possible que s'il y a au moins une double liaison (π). Exemple:



Ethylène

I-5-3.Le carbone digonal: Lorsque l'atome de carbone est attaché à 2 autres atomes, les liaisons sont directement opposées. C'est à dire les 3 atomes sont aligné. Cette structure nécessite l'existence d'une triple liaison ou de 2 doubles liaisons. Exemple: H−C≡C−H Acétylène

Carbone tétragonal 	Exemple: le méthane 
Carbone trigonal 	Exemple: L'éthylène 
Carbone digonal 	Exemple: L'acétylène 

I-6.Classement des atomes de carbone

Un atome de carbone est dit:

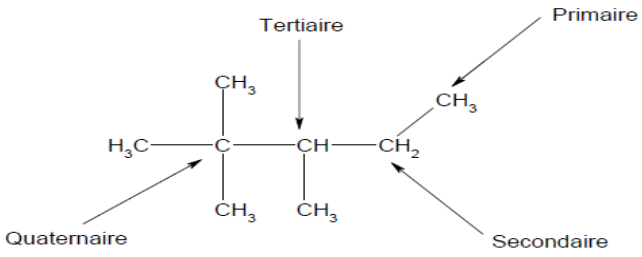
- primaire lorsqu'il est attaché à un seul atome de carbone

-secondaire lorsqu'il est attaché à deux atomes de carbone

-tertiaire lorsqu'il est attaché à trois atomes de carbone

-quaternaire lorsqu'il est attaché à quatre atomes de carbone.

Nomenclature du carbone



2,2,3-triméthylpentane

I-7.Notion de fonction chimique

I-7-1.Définition d'une fonction chimique: l'ensemble des propriétés chimiques liées à un groupe d'atomes définit une fonction chimique. Ce groupe d'atomes est appelé groupe fonctionnel ou groupement fonctionnel. Exemple: CH_3-COOH CH_3-CH_2-COOH

Ces deux composés ont les mêmes propriétés chimiques qui sont liées au même groupement fonctionnel carboxylique.

I-7-2.Principaux groupements fonctionnels en chimie organique

Les hydrocarbures sont des composés organiques constitués de carbone et d'hydrogène. On distingue 3 types d'hydrocarbures:

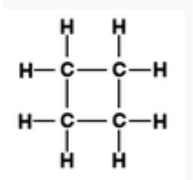
a- **Hydrocarbures aliphatiques**: Ce sont des hydrocarbures à chaîne ouverte saturée ou insaturée.

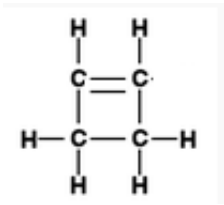
Saturés: les alcanes $\mathbf{C_nH_{2n+2}}$ Exemple: le butane CH_3-CH_2-CH_2-CH_3

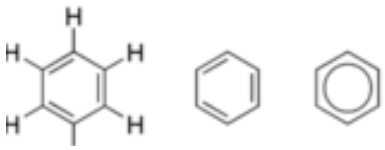
Insaturés: les alcènes ($\mathbf{C_nH_{2n}}$) Exemple: le butène CH_3-CH=CH-CH_3ou (but-2-ène)

et les alcynes ($\mathbf{C_nH_{2n-2}}$) Exemple: le butyne CH_3-C≡C-CH_3 ou (but-2-yne)

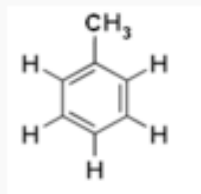
b- Hydrocarbures cycliques: Ce sont des hydrocarbures à chaîne fermée saturée ou insaturtée.

Saturés: Exemple. Le cyclobutane 

Insaturés, Exemple: le cyclobutène 

c- Hydrocarbures benzéniques: Ce sont des hydrocarbures ayant un ou plusieurs cycles benzéniques. 

Benzen



Méthyl benzène (ou Toluène)

d- Composés oxygénés:

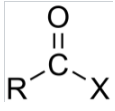
Alcool R-OH **Ether oxyde** R-O-R'

Cétone R-CO-R' **Aldehyde** R-CHO

Avec 2 oxygènes: **Acide** R-COOH **Ester** R-COOR'

e- Composés azotés

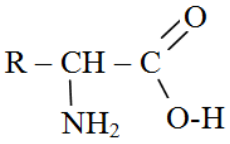
Amine $R\text{-}NH_2$ **Amide** $R_1\text{-}CONR_2R_3$ **Imine** R-C=NH

f- Composés halogénés: **Halogénure d'acyle**  X: est un halogène

Remarque

- Fonctions multiples: Les composés dont les molécules contiennent plusieurs groupements fonctionnels identiques Exemple: Glycérol CH_2OH -CHOH- CH_2OH

- Fonctions mixtes: On les rencontre dans les composés ayant 2 ou plusieurs fonctions différentes.

Exemple:  Acide aminé

Chapitre II:

Nomenclature des composés organiques

II-Nomenclature des composés organiques

II-1.Définition : La nomenclature est le langage commun à l'ensemble de la communauté scientifique mondiale. Un composé organique peut être nommé par :

- La nomenclature ordinaire usuelle
- Ou la nomenclature scientifique logique et systématique de l'IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*). Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée

II-2.Nomenclature des hydrocarbures

A. Hydrocarbures saturés : Les alcanes

Les alcanes sont des composés organiques à chaine saturée. Leurs squelettes carbonés ne présentent aucune insaturation (ni double, ni triple liaison)

Pour nommer un alcane, on ajoute la terminaison « ane » au nom de l'alcane d'origine grec qui indique le nombre total d'atomes de carbones présents dans le squelette carboné. Si l'alcane est constitué d'une chaîne principale et de groupements alkyles liés. on applique les règles de nomenclature de **l'IUPAC** suivants

1) Viser la plus longue chaine de la molécule considérée. Si deux chaînes sont identiques en nombre d'atomes de carbones, on choisit celle qui possède plus de substituants.

2) Désigner tous les substituants liés à cette plus longue chaîne en tant que groupements alkyle (si la chaîne alkyle est encore substituée, les mêmes lois s'appliquent : on recherchant d'abord la plus longue chaîne de groupements, puis on nomme tous les substituants de celle chaine).

3) La numérotation des atomes de carbone de la plus longue chaîne doit nécessairement commencer par l'extrémité la plus proche du substituant. Si les deux

substituants alkyls sont à la même distance des deux extrémités de la chaîne, on applique l'ordre alphabétique pour les substituants

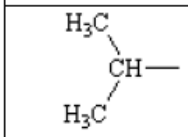
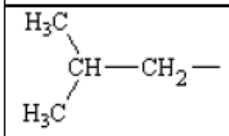
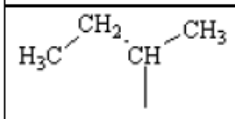
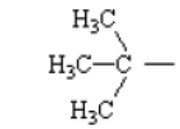
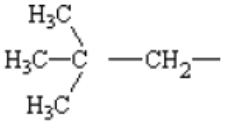
Tableau 1 : Noms des alcanes aliphatiques [1]

Nombre d'atomes de carbone	1	2	3	4	5	6
Nom du n-alcane	Méthane	éthane	Propane	Butane	Pentane	Hexane
Nom du groupement alkyl	Méthyl	éthyl	Propyl	Butyl	Pentyl	Hexyl

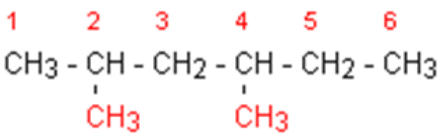
Nombre d'atomes de carbone	7	8	9	10	11	12
Nom du n-alcane	Heptane	Octane	Nonane	Décane	undécane	Dodécan
Nom du groupement alkyl	Heptyl	Octyl	Nonyl	Décyl	undécyl	Dodécyl

Les substituants alkyls issus de l'arrachement d'un hydrogène d'un alcane sont appelés groupements alkyles. On les nomme en remplaçant la terminaison *« ane »* de l'alcane par « *yle* ». Il existe pour certains d'entre eux des noms usuels.

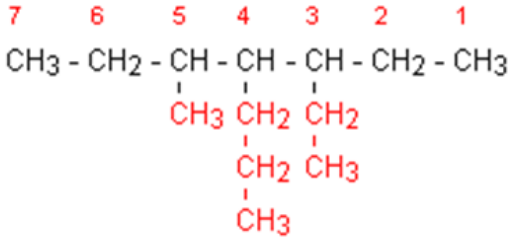
Tableau 2 : Groupements alkyls ramifiés

Structure	Nom courant	Nom systématique	Dérivé du
	Isopropyle	1-méthyléthyle	Propane
	Isobutyle	2-méthylpropyle	2-méthylpropane (isobutane)
	*Sec*-butyle	1-méthylpropyle	Butane
	*Tert*-butyle	1,1- diméthyléthyle	2-méthylpropane (tertiobutane)
	Néopentyle	2,2-diméthylpropyle	2,2-diméthylpropane (néopentane)

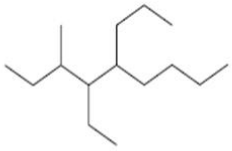
Exemples



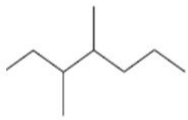
2,4-diméthylhexane



3-éthyl-5-méthyl-4-propylheptane



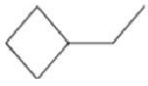
4-Ethyl-3-Méthyl-5-Propylnonane



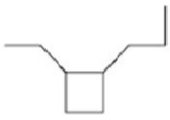
3,4-Diméthylheptane

- ***Cycloalcanes***

Leur formule brute est la même que celle des alcènes $C_nH_{2n.}$ Pour les nommer, on fait précéder le nom de l'alcane correspondant par le préfixe cyclo. La numérotation de la chaine carbonée d'un cycle se fait si on a des substituants liés à ce cycle. Dans ce cas, il faut numéroter en respectant l'ordre alphabétique des substituants attachés à cette chaine principale cyclique.



Ethylcyclobutane



1-Ethyl-2-Propylcyclobutane

Une remarque importante à noter : En cas de présence de groupements fonctionnels liés aux substituants, la chaine carbonée cyclique ne doit pas être considérée comme chaine principale même si le nombre totale d'atome de carbone qui la constitue est le plus elévé.

B) Hydrocarbures insaturés

B-1. Alcènes

Les alcènes sont des hydrocarbures insaturés présentant une ou plusieurs doubles liaisons. Leurs formule générale est C_nH_{2n}. Les alcènes portent aussi le nom d'oléfines. Leur

nomenclature se fait en remplaçant la terminaison des alcanes « ane » par le suffixe « ène ». Pour les nommer on applique les règles de la nomenclature suivant :

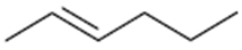
1) Viser et nommer la plus longue chaine contenant la double liaison, Le premier carbone éthylénique doit porter l'indice le plus faible. Cet indice doit apparaitre dans le nom de l'hydrocarbure par un chiffre indiquant la position de la double liaison

2) Donner les noms de tous les substituants liés à la chaine principale en tant que groupements alkyls.

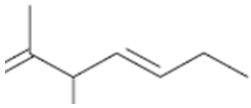
3) Les groupements alkyls doivent être cités par ordre alphabétique et précédés des numéros des atomes de carbones auxquels ils sont liés. En dernier on donne le nom de la chaine principale.

4) Pour une molécule contenant plusieurs doubles liaisons, on fait précéder le suffixe « ène » par les termes: di, tri, tetra, penta.....etc

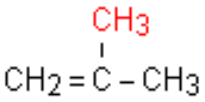
Exemples



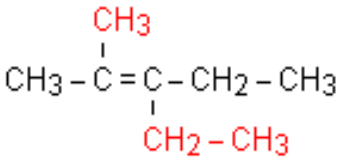
Hex-2-ène



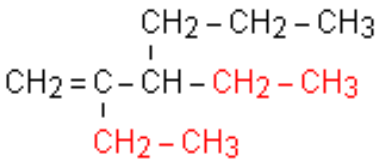
2,3-diméthylhepta-1,4-diène



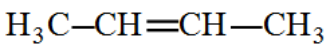
méthylpropène



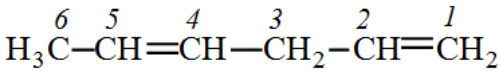
3-éthyl-2-méthylpent-2-ène



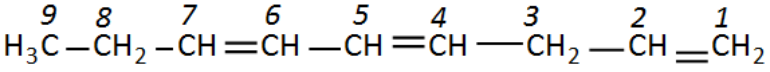
2,3-diéthylhex-1-ène



: but-2-ène



: hexa-1,4-diène



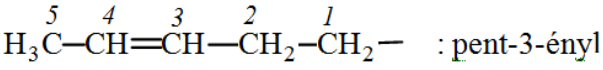
: nona-1,4,6-triène

Noms usuels $H_2C=CH_2$ **éthylène** au lieu de éthène

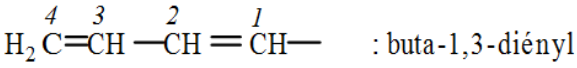
$H_2C=C=CH_2$ **allène** au lieu de propa-1,2-diène

Concernant les substituants, le suffixe « yle » est ajouté après le nom de l'alcène correspondant. Le carbone d'attachement à la chaine principale porte le numéro 1.

Exemples :

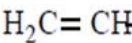


: pent-3-ényl

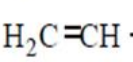


: buta-1,3-diényl

Les substituants suivants portent des noms usuels:



: **vinyle** au lieu de éthényl

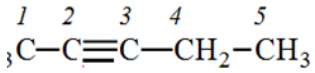


: **allyle** au lieu de prop-2-ényl

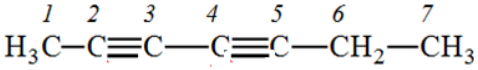
B-2.Alcynes

Les alcynes sont des hydrocarbure contenant une ou plusieurs triples liaison. Leur formule générale est C_nH_{2n-2}.Leur nomenclature se fait en remplaçant la terminaison « ane » des alcanes par le suffixe « yne ».

Exemples



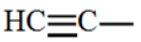
Pent-2-yne



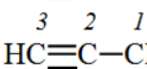
Hepta-2,4-diyne

Concernant les substituants, le suffixe « yle » est ajouté après le nom de l'alcyne correspondant. Le carbone d'attachement à la chaine principale porte le numéro 1.

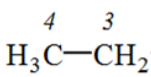
Exemples :



: éthynyle

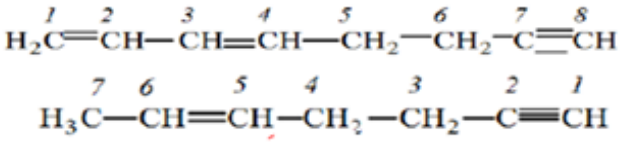


: prop-2-ynyle



: but-1-ynyle

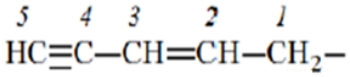
- **Composés insaturés aliphatique contenant des doubles et des triples liaisons**



Octa-1,3-dièn-7-yne

Hept-5-èn-1-yne

La terminaison « e » du composé organique correspondant est remplacé par « yle ».Le carbone d'attachement à la chaine principale porte le numéro 1.

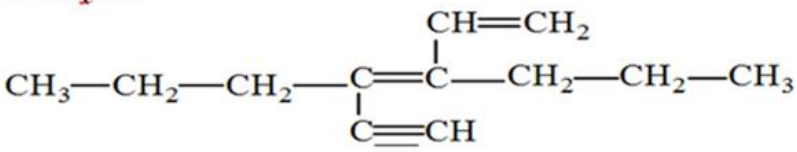


Pent-2-èn-4-ynyle

Pour nommer un composé insaturé contenant plusieurs doubles et triples liaisons, on doit choisir la chaine la plus longue contenant plus d'insaturations..Si plusieurs chemins donnent le même nombre d'atomes de carbone, on choisit la chaine comportant plus de doubles liaisons. On commence la numérotation de l'extrémité la plus proche de l'insaturation. Si deux chemins donnent le même indice à la première insaturation, on choisit le coté des doubles liaisons.

Remarque : On doit choisir la chaine comportant les insaturations comme principale même si elle n'est pas le plus longue.

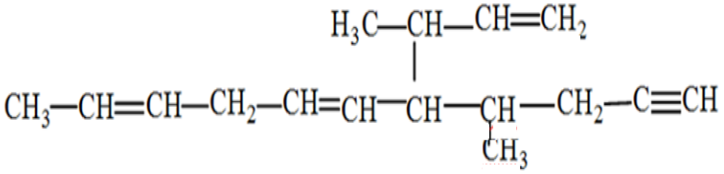
Exemple :

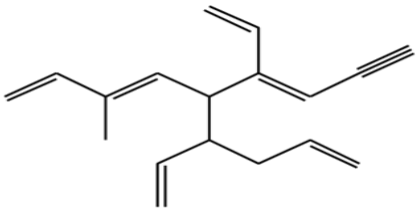


3,4-dipropylhexa-1,3-dién-5-yne

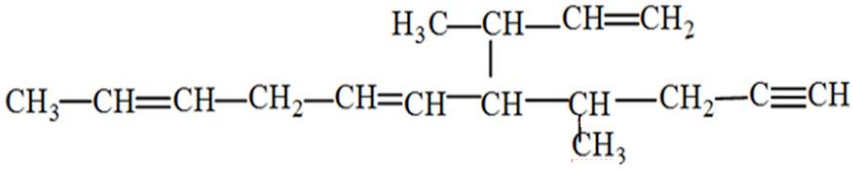
- **Exemple d'application**

Donner les noms des composés suivants en appliquant les règles de la nomenclature systématique de l'IUPAC

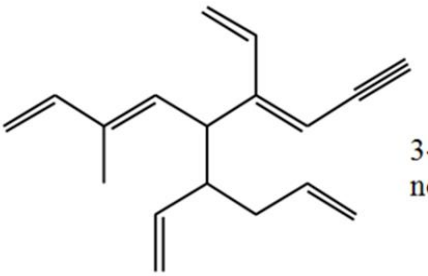




Solution



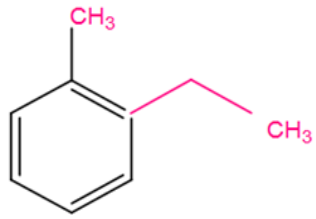
4-méthyl-5-(1-méthylprop-2-ényl) undéca- 6,9-dién-1-yne



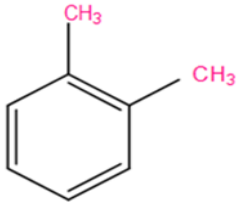
3-méthyl-6-vinyl-5-(1-vinylbut-3-ényl) nona-1,3,6-trién-8-yne

B. **Hydrocarbures benzéniques ou aromatiques:**

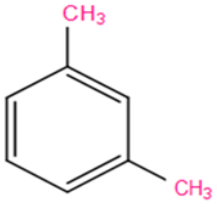
Les hydrocarbures aromatiques, appelés aussi « arènes » sont des dérivés du benzène. Lorsque le cycle benzénique représente la chaine principale, les groupements alkyls liés au benzen sont nommés en préfixe. Exemples :



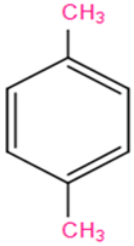
1-éthyl-2-méthylbenzène



1,2-diméthylbenzène
o-diméthylbenzène

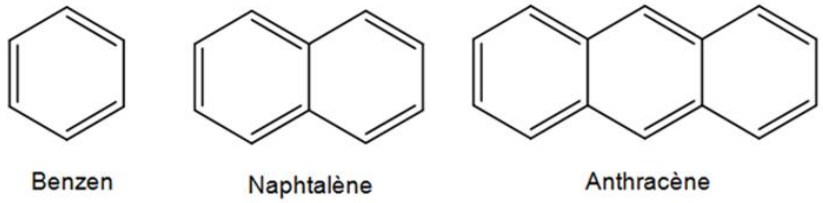


1,3-diméthylbenzène
m-diméthylbenzène



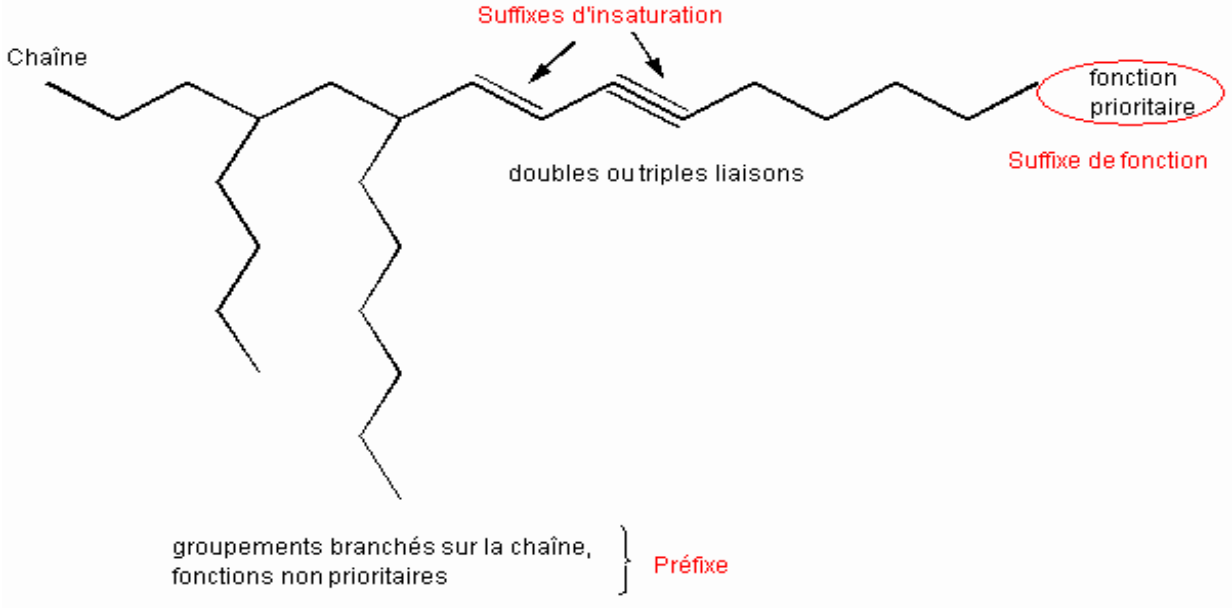
1,4-diméthylbenzène
p-methylbenzen

Certains composés aromatiques possèdent des noms usuels :



II-3. Les fonctions chimiques

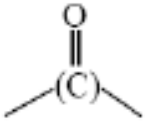
La présence d'hétéroatomes sur une chaine carbonée, tel que l'oxygène, l'azote, le soufre...etc, crée une certaine polarité plus ou moins élevée d'après l'électronégativité des atomes liés à l'hydrocarbure. La réactivité des composés organiques est la conséquence de cette polarité, Ce groupe d'atomes responsable de cette réactivité est appelé groupement fonctionnel. Le carbone d'attachement au groupement fonctionnel est appelé « **carbone fonctionnel ”**. Pour un composé organique contenant une seule fonction, sa nomenclature se fait par ajout du suffixe de la fonction juste après le nom du composé considéré.



préfixes	+	chaîne principale	+	suffixes d'insaturation	+	suffixe de la fonction principale
A		B		C		D

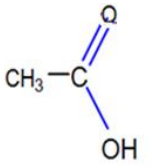
Les principaux groupements fonctionnels sont présentés par ordre de priorité décroissante dans le tableau suivant

Tableau 3 : Principaux groupements fonctionnels

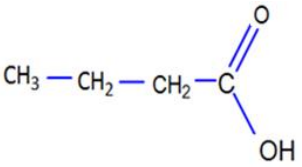
Classe	Formule*	Préfixe : groupe secondaire	Suffixe : groupe principal
Acides carboxyliques	-COOH -(C)OOH	Carboxy-	acide ... carboxylique acide ... oïque
Acides sulfoniques	$-SO_3H$	Sulfo-	acide ... sulfonique
Anhydrides d'acides	R-COOOC-R	-	anhydride d'acide ...
Esters	-COOR -(C)OOR	R-oxycarbonyl-	... carboxylate de R ... oate de R
Halogénures d'acyles	-CO-halogène -(C)O-halogène	Halogénoformyl-	halogénure de ...carbonyle halogénure de ...oyle
Amides	$-CO-NH_2$ $-(C)O-NH_2$	Carbamoyl-	-carboxamide -amide
Amidines	$-C(=NH)-NH_2$ $-(C)(=NH)-NH_2$	Amidino-	-carboxamidine -amidine
Nitriles	-C≡N -(C)≡N	Cyano-	-carbonitrile -nitrile
Aldéhydes	-CHO -(C)HO	Formyl- Oxo-	-carbaldéhyde -al
Cétones		Oxo-	-one
Alcools	-OH	Hydroxy-	-ol
Phénols	(phényl)-OH	Hydroxy-	-
Thiols	-SH	Mercapto-	-thiol
Hydroxyperoxydes	-O-OH	Hydroperoxy-	-
Amines	$-NH_2$	Amino-	-amine
Imines	=NH	Imino-	-imine
Ethers	-OR	R-oxy-	-
Sulfures	-SR	R-thio-	-
Peroxydes	-O-OR	R-dioxy-	-

a) Acide carboxylique :

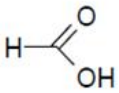
On appelle acide carboxylique tout composé organique contenant un groupement fonctionnel (COOH). Son nom est obtenu par remplacement de la terminaison « ane » des alcanes par « oique ». Le nom du composé est précédé toujours par le mot « acide ». Le carbone fonctionnel porte toujours le numéro 1.Exemples :



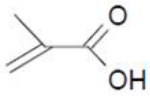
Acide éthanoïque



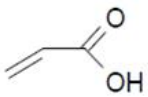
Acide butanoïque



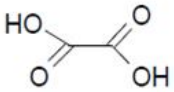
Acide méthanoïque
(acide formique)



Acide 2-Méthylprop-2-énoïque
(acide méthacrylique)



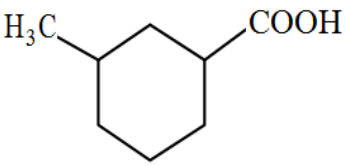
Acide propénoïque
(acide acrylique)



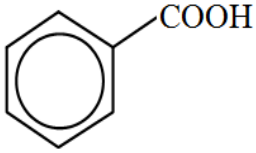
Acide Ethanedioïque
(acide oxalique)

Lorsque la fonction acide est liée à une chaine carbonée cyclique, le nom de l'hydrocarbure correspondant est nommé cycloalcane **carboxylique**. Le carbone du cycle auquel est lié le groupement fonctionnel porte le numéro 1.

- ***Exemples :***



Acide 3-méthylcyclohexane carboxylique



acide benzoïque
est toujours nommé ainsi
bien que son nom systématique
soit également autorisé

Une série d'acides mono etdicarboxylique possède des noms usuels qui sont largement utilisés à la place de leurs noms systématiques. Quelques exemples sont illustrés sur le tableau suivant :

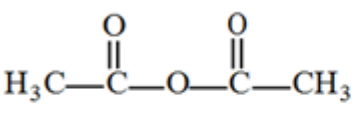
Tableau 4 : Noms usuels de certains acides carboxyliques

Formule	Nom usuel	Nom systématique
H—COOH	acide formique	acide méthanoïque
H_3C—COOH	acide acétique	acide éthanoïque
H_3C—CH_2—COOH H_3C—	acide propionique	acide propanoïque
CH_2—CH_2—COOH	acide butyrique	acide butanoïque
H_2C=CH—COOH	acide acrylique	acide propénoïque
HOOC—COOH	acide oxalique	acide éthanedioïque
HOOC—CH_2—COOH	acide malonique	acide propanedioïque
HOOC—$(CH_2)_2$—COOH	acide succinique	acide butanedioïque
HOOC—$(CH_2)_3$—COOH	acide glutarique	acide pentanedioïque
HOOC—$(CH_2)_4$—COOH	acide adipique	acide hexanedioïque
HOOC—$(CH_2)_5$—COOH	acide pimélique	acide heptanedioïque
HOOC—CH=CH—COOH(Z)	acide maléique	acide (Z)-butènedioïque
HOOC—CH=CH—COOH(E)	acide fumarique	acide (E)-butènedioïque

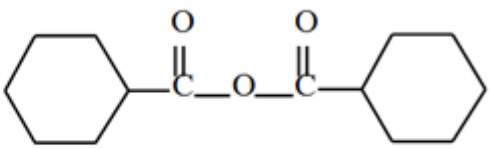
b) Anhydrides d'acide

Se sont des composés obtenus par réaction entre deux acides carboxyliques. Leur nom*est* précédé par le mot **anhydride** et porte la terminaison « oique », « anhydride alcanoique **»**

En voici quelques exemples :



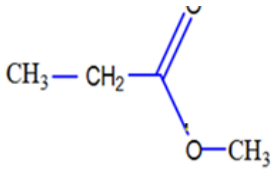
Anhydride éthanoique
(Anhydride acétique)



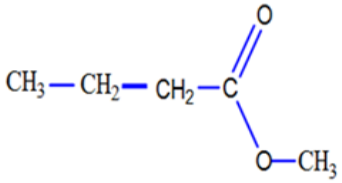
Anhydride cyclohexane carboxylique

c) Esters

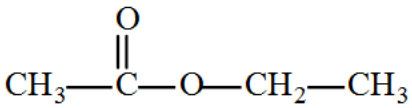
Un ester résulte d'une réaction entre un alcool et un acide carboxylique Les esters sont nommés en faisant remplacer la terminaison de l'acide "oique" par le mot "o***ate***" « alcanoate d'alkyl ».



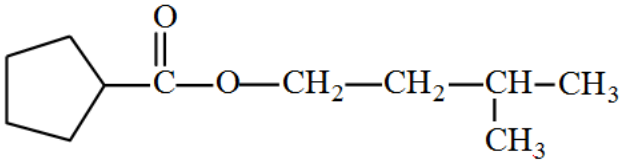
Propanoate de méthyle



Butanoate de méthyle



Éthanoate d'éthyle (Acétate d'éthyle)

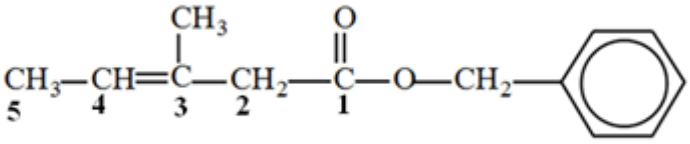


Cyclopentane carboxylate de 3-méthylbutyle

Comme dans le 4ème exemple, quand la fonction ester est liée à un cycle le composé correspondant est nommé **cycloalcane carboxylate d'alkyl.**

La numérotation commence du carbone fonctionnel de la fonction prioritaire ; les substituants sont nommés en préfixe.

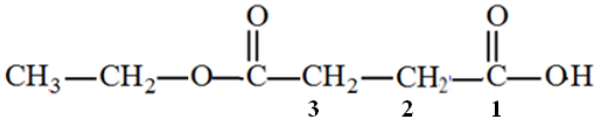
- **Exemple :**



3-méthylpent-3-ènoate de benzyle

Si le groupement ester n'est pas prioritaire, il est nommé en préfixe alkoxycarbonyl.

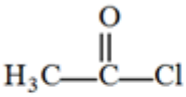
- **Exemple:**



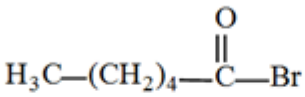
Acide 3- ethoxycarbonylpropanoique

Le carbone porteur de la fonction ester, qui est secondaire dans ce cas, ne doit pas être numérotée.

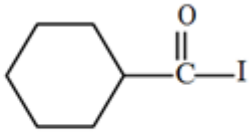
d) Halogénures d'acides ou d'acyles : Se sont des composés auxquels est lié un groupement fonctionnel , X est un halogène (F, Cl, Br, I),. Pour les nommer on fait précéder leurs noms par halogénure (fluorure, chlorure, bromure, iodure) et on remplace la terminaison« e » de l'alcane par « oyle » On obtient le nom « Halogénure d'alcanoyle » Exemples :



Chlorure d'éthanoyle (Chlorure d'acétyle)



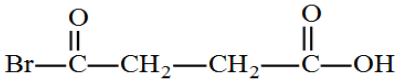
Bromure d'hexanoyle



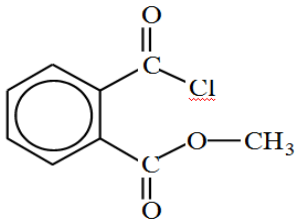
Iodure de cyclohexane carbonyle

- Lorsque la fonction halogénure d'acyle est liée à un cycle (comme dans le dernier exemple); le composé correspondant est nommé **halogénure de cycloalcane carbonyle**.
- Lorsque ce groupement fonctionnel n'est pas prioritaire, il sera nommé en prefixe **halogénoformyle**.

➢ **Exemple :**

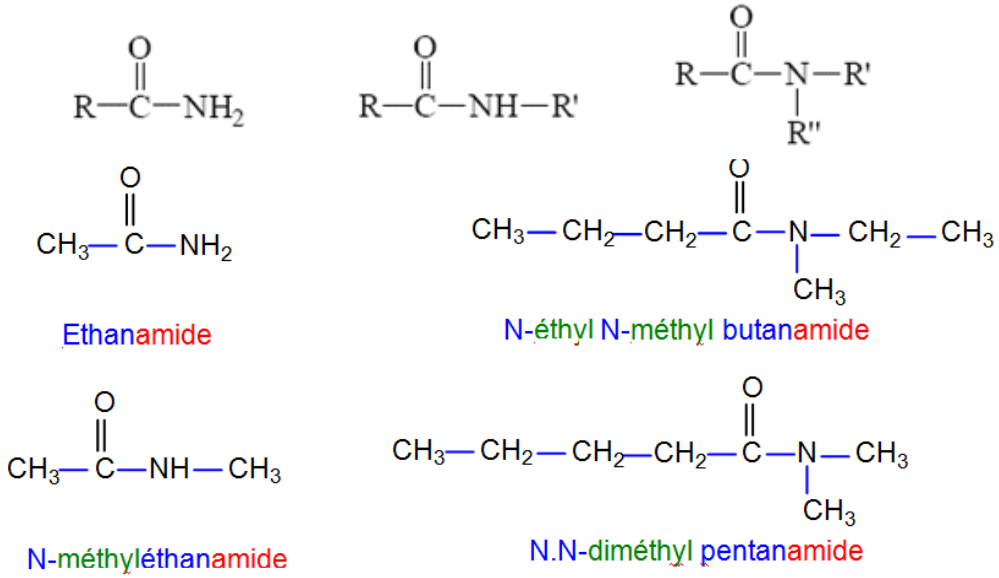


Acide 3-bromoformylpropanoïque



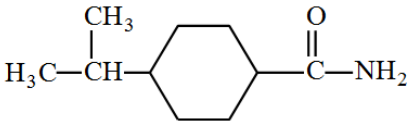
2-Chloroformylbenzoate de méthyl

e) Amide : On appelle amide tout composé de formule R-CO-NRR'. Son nom est obtenu par ajout du mot « amide » après le nom de l'alcane « alcane amide ». On distingue trois classes d'amides : primaire, secondaire et tertiaire.



Lorsque la fonction amide est liée à un cycle le composé correspondant est nommé cycloalcane**carboxamide.**

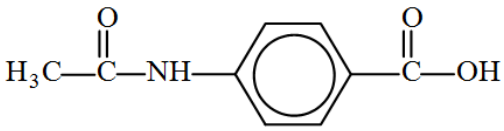
- **Exemple :**



4-isopropylcyclohexanecarboxamide

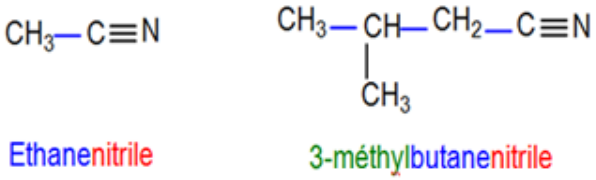
Lorsque la fonction amide n'est pas prioritaire elle est nommée en préfixe ***amido ou carbamoyle***.

- **Exemple**

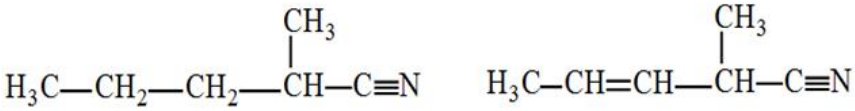


Acide 4-acétamidobenzoïque

f) Nitrile : Le groupement R-CN représente la fonction nitrile. Son nom est obtenu par ajout du mot « nitrile » après le nom de l'alcane correspondant. Voici quelques exemples.

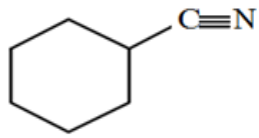


Ethanenitrile 3-méthylbutanenitrile



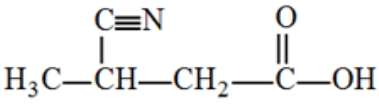
2-méthylpentanenitrile 2-méthylpent-3-ènenitrile

Lorsque la fonction nitrile est attachée à un cycle le composé correspondant est nommé cycloalcanecarbonitrile :

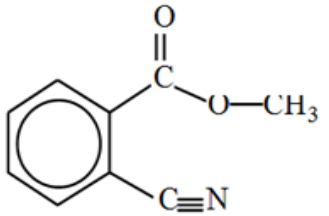


cyclohexane carbonitrile

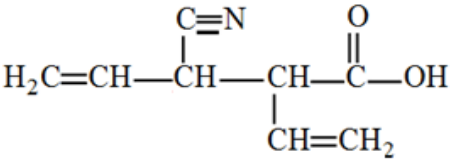
Quand le groupement fonctionnel -C≡N ne représente pas la fonction prioritaire, il est nommé en préfixe « **cyano ».** :



acide 3-cyanobutanoïque



2-cyanobenzoate de méthyle

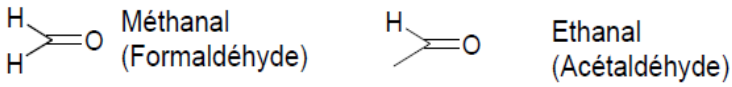


acide 3-cyano-2-vinylpent-4-énoïque

g) Aldéhyde :

Un composé organique est appelé Aldehyde s'il contient une fonction carbonyle (CHO) qui se trouve nécessairement à l'extrémité de la chaine carbonée. Sa nomenclature se fait par

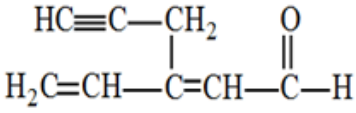
remplacement de la terminaison des alcanes « ane » par « al ». Il est important de noter que le la numérotation de la chaine se fait à partir du carbone fonctionnel.





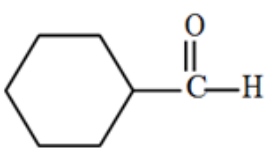
butanal

3-méthylpent-3-énal

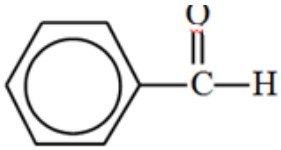


3-vinylhex-2-én-5-ynal

Un hydrocarbure cyclique, auquel une fonction aldéhyde est liée, est nommé cycloalcane **carbaldéhyde**.

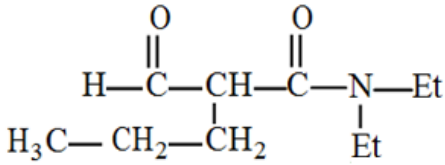


Cyclohexanecarbaldéhyde



Benzaldéhyde

Si la fonction aldéhyde n'est pas principale elle est nommée en préfixe « formyl » :

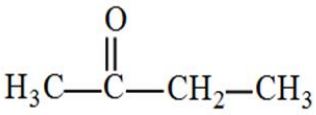


2-formyl-N,N-diéthylpentanamide

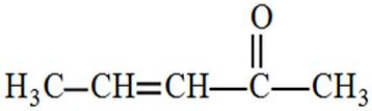
h) Cétones:

Un hydrocarbure est appelé cétone s'il contient un groupe fonctionnel (C=O) se trouvant entre 2 atomes de carbone (ou groupes alkyls). Pour sa nomenclature, on remplace la terminaison

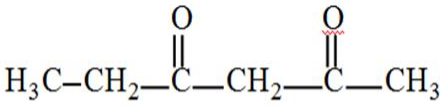
« ane » de l'alcane correspondant par « one ». La numérotation de la chaine carbonée commence par l'extrémité la plus proche du carbonyle.



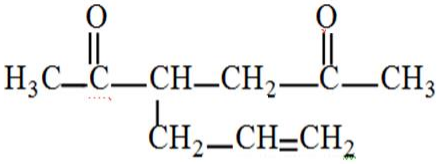
butan-2-one



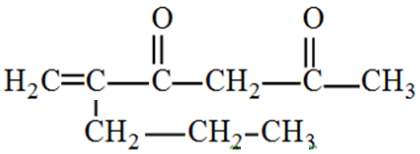
pent-3-én-2-one



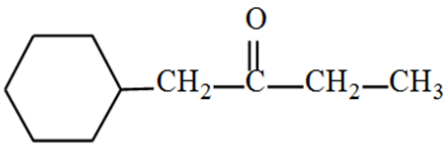
hexane-2,4-dione



3-allylhexane-2,5-dione

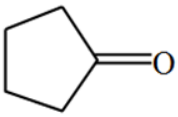


5-propylhex-5-ène-2,4-dione



1-cyclohexylbutan-2-one

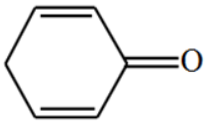
Un composé cyclique comportant une fonction carbonyle porte le nom cycloalcanone



cyclopentanone

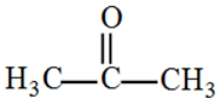


cyclohexane-1,4-dione

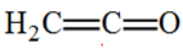


cyclohexa-2,5-dién-1-one

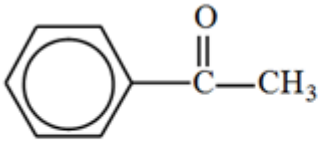
Des noms usuels sont attribués à quelques composés cétones. On donne comme exemple :



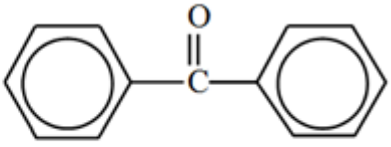
acétone



cétène

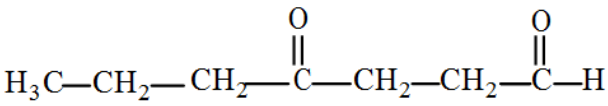


Méthyl phényl cétone
ou acétophénone

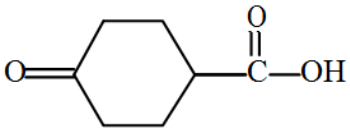


Diphényl cétone
ou benzophénone

La fonction cétone est appelée en préfixe « OXO » lorsqu'elle ne présente pas la fonction principale :



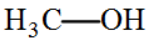
4-oxoheptanal



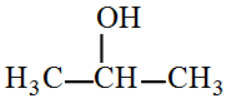
Acide 4-oxocyclohexane carboxylique

i) Alcool:

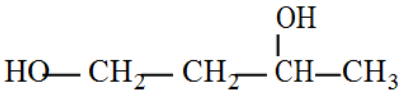
Un alcool est caractérisé par la présence d'un groupement hydroxyle (OH) sur une chaine carbonée non aromatique. Il est nommé par remplacement de la terminaison « e » des alcanes par « ol ». Exemples :



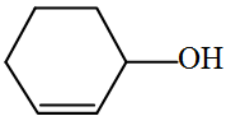
Méthanol



Propan-2-ol

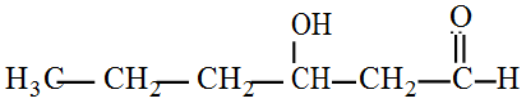


Butane-1,3-diol

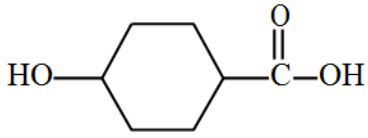


cyclohex-2-én-1-ol

Quand le groupement hydroxyle n'est pas prioritaire, il est nommé en préfixe « hydroxy » ::



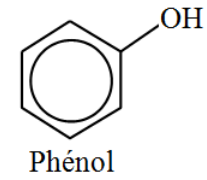
3-hydroxyhexanal

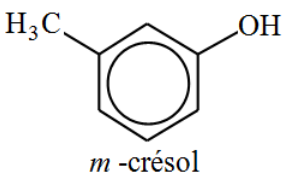


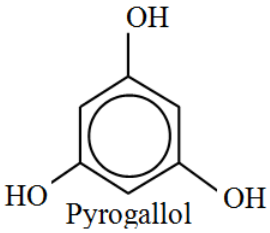
Acide 4-hydroxycyclohexane-1-carboxylique

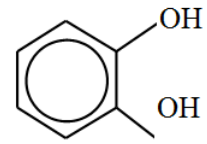
j) Phénol

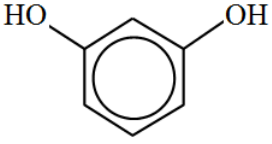
Lorsque le groupement hydroxyle est porté par un cycle benzénique, le composé correspondant est appelé « phénol ». Dans les exemples suivants, on présente quelques phénols qui possèdent des noms usuels.

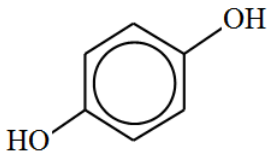

Phénol


m -crésol

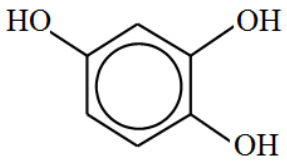

Pyrogallol

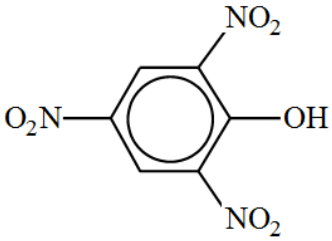

Pyrocatéchol


Résorcinol


Hydroquinone

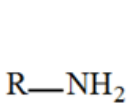
La nomenclature d'un phénol auquel d'autres substituants sont liés se fait comme suit :

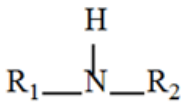

Benzène 1,2,4-triol

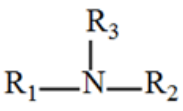

2,4,6-trinitrophénol
(Acide picrique)

k) Amines

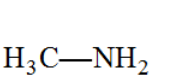
Les amines sont des composés dans lesquels un atome d'azote est directement lié à un ou plusieurs atomes de carbone. Elles sont aussi considérées comme des dérivés de l'ammoniac. Leurs nomenclature se fait par ajout du mot « amine » après le nom de l'alcane correspondant. On distingue trois classes :

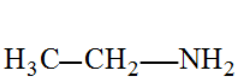

Amine primaire

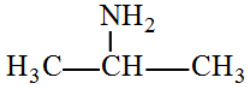

Amine secondaire

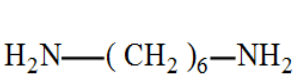

Amine tertiaire

Exemples :


Méthanamine


Ethanamine

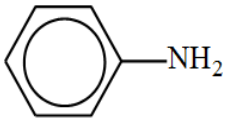

Propan-2-amine



Hexane-1,6-diamine

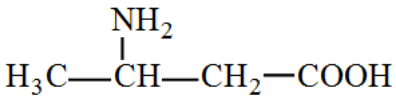


4-méthylcyclohexan-1-amine

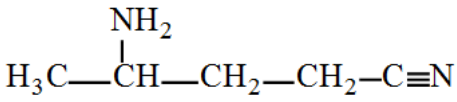


ce composé est toujours appelé par son nom usuel: **Aniline**

La fonction amine est nommée en prefixe « amino » lorsqu'elle n'est pas prioritaire :



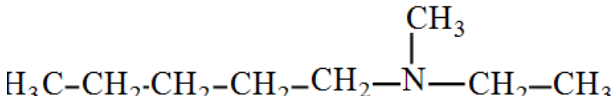
Acide 3-aminobutanoïque
(Acide 3-aminobutyrique)



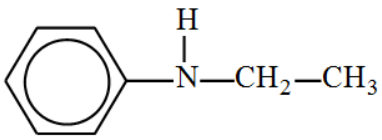
4-aminopentanenitrile

La nomenclature d'une amine tertiaire ou secondaire se fait en considérant les groupements alkyls liés à l'azote comme substituants, nommés en préfixe, en respectant l'ordre alphabétique et en ajoutant une lettre (N) avant chaque substituant attaché à l'azote.

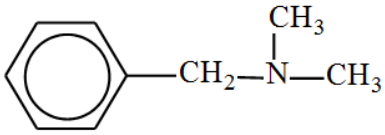
Exemples :



N-Ethyl-N-méthylpentanamine



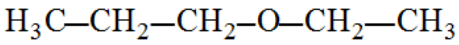
N-éthylaniline



N, N-diméthylbenzylamine

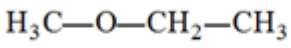
l) Ethers-oxydes

Se sont des hydrocarbures comportant un atome d'oxygène lié à deux atomes de carbone. Leur formule générale est (R-O-R'). On nomme les groupements alkyls liés à l'oxygène par ordre alphabétique et on précède leurs noms par le mot « oxyde ». Exemple :

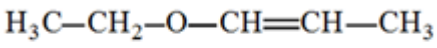


: Oxyde d'éthyl et de propyl

Une autre façon de nommer les éthers consiste à considérer le groupement RO- (Alkoxy), correspondant à l'alkyl de chaine carbonée inférieure, comme substituant. Exemples :



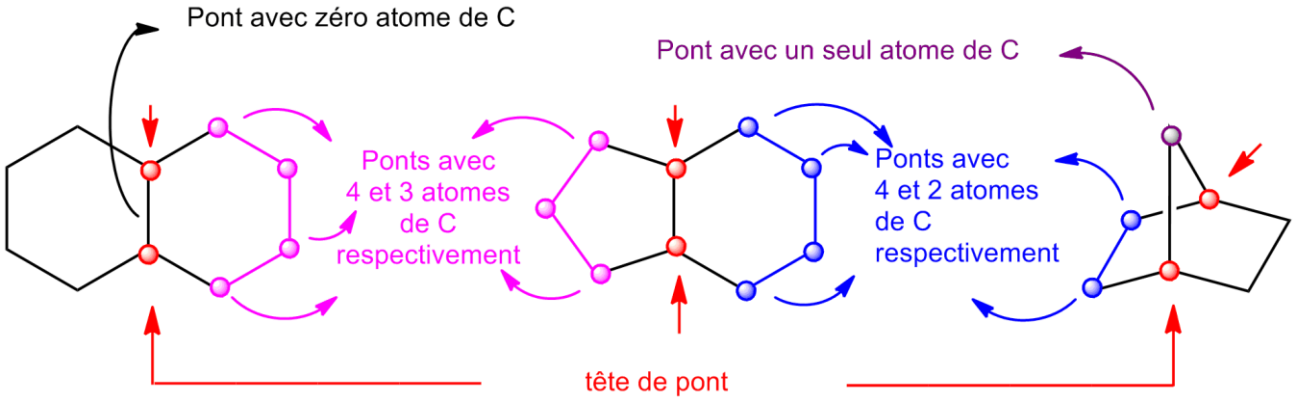
Méthoxyéthane



Ethoxyprop-1-ène

II-4. Nomenclature des composés bicycliques

Dans les composés bicycliques deux atomes de carbones, appelés « tête de pont »,sont en commun à deux cycles. Il sont nommés en comptant le nombre total d'atomes de carbone formant les cycles et en précédant ce nom par le mot » bicyclo ». On indique, entre crochets, le nombre d'atomes de chaque chaine acyclique « pont » par ordre décroissant. Les hétéroatomes liés sont nommés par remplacement en utilisant des termes en "a".



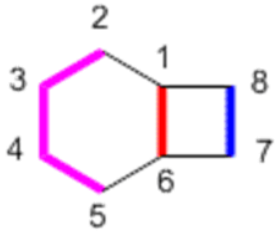
La numérotation commence par un atome "tête de pont" suivant la branche la plus longue. Elle se poursuit vers la deuxième branche en passant par la 2ème tête de pont pour terminer vers le pont principal.



Bicyclo[2.2.1]heptane

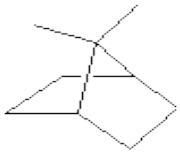


Bicyclo[1.1.0]butane

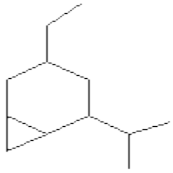


Bicyclo[4.2.0]octane

A. Bicycloalcanes substitués



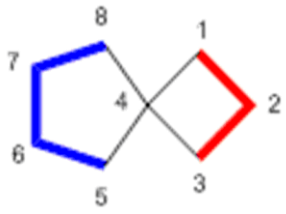
7,7-diméthylbicyclo [2.2.1]heptane



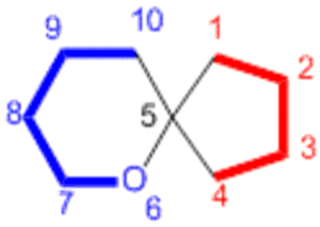
4-éthyl-2-isopropylbicyclo [4.1.0] heptane.

B. Nomenclature des composés spiraniques

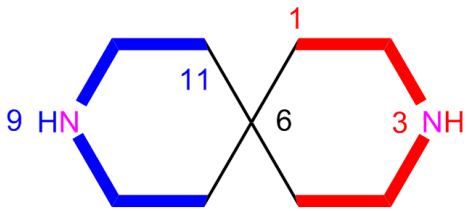
Les composés spiraniques sont des cycles liés entre eux par un seul atome de carbone; un atome en commun à deux cycles appelé atome spiranique. La numérotation se fait à partir de l'atome adjacent à l'atome spiranique et se poursuit le long du cycle le plus petit afin d'attribuer l'indice le plus bas aux atomes spiraniques. Ils sont nommés en plaçant le mot « spiro » avant le nom du composé obtenu en comptant le nombre total d'atomes de carbone. Le nombre d'atome de chaque cycle est mentionné entre crochet en commençant par le cycle le plus petit. Les hétéroatomes sont désignés par prefixe (N: Aza, O : Oxa). Exemples :



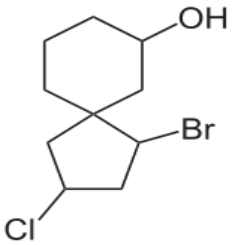
Spiro[3,4] octane



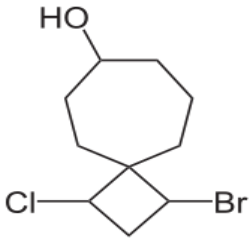
6-oxaspiro[4,5]décane



3,9-diazaspiro[5.5]undécane



A



B

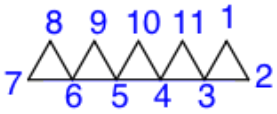
A est appelé 1-bromo-3-chloro-spiro[4.5]décan-7-ol

Et le composé **B** 1-bromo-3-chloro-spiro[3.6]décan-7-ol

C. Les composés polyspiro

Les polyspiro se composent de plusieurs cycles attachés entre eux par des atomes spiraniques, c'est-à-dire chaque deux cycles possèdent en commun un atome de carbone. Leur nomenclature se fait en précédant leurs noms par « dispiro, trispiro, tétraspiro....etc» et en comptant le nombre total de carbones formant les cycles.

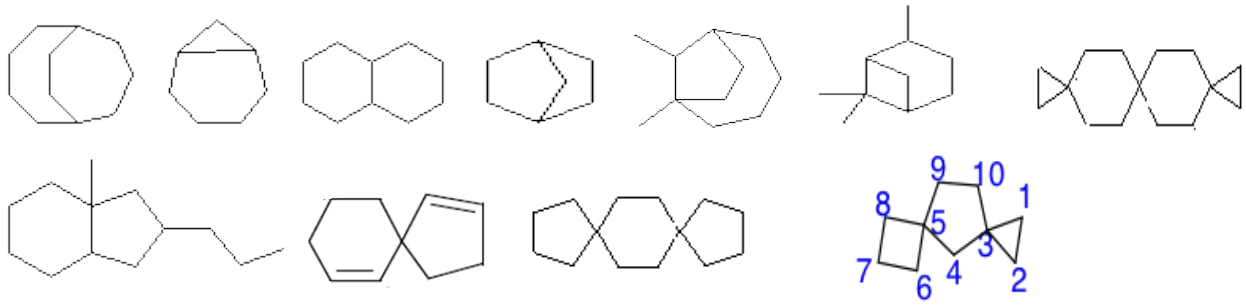
Exemple Comment nommer le composé suivant ?



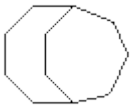
Pour nommer un composé polyspiranique on doit numéroter à partir de l'extrémité correspondante au cycle le plus petit afin d'attribuer les indices les plus faibles aux atomes spiraniques. Dans cet exemple on a des cycles identiques des deux cotés. ; Il y a 4 atomes spiraniques ; le nom de ce composé commence donc par tetraspiro. Entre crochet, on indique le nombre d'atome qui se trouvent avant le 1er atome spiranique, ici il y en a 2 ; et entre les atomes 3 et 4, 4 et 5 ainsi que 5 et 6 il n y a pas d'atomes donc on note 0. Selon le chemin de retour, il y en a 2 atomes liés à l'atome spiranique 6, 1 lié à l'atome 5, 1 lié à l'atome 4 et 1 lié à l'atome 3. Donc on note entre crochets [2,0,0,0,2^{6},1^{5}, 1^{4}, 1^{3}]. Le nombre total d'atomes de carbone des cycles est 11 d'où le nom complet du composé :

Tetraspiro [2, 0, 0, 0, 2^6, 1^5, 1^4, 1^3] undécane.

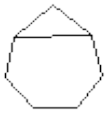
Exercice d'application: Nommer les composés suivants:



Solution



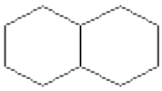
bicyclo[4.3.2]undécane



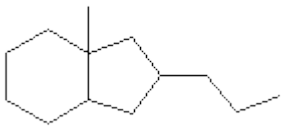
bicyclo [4.1.0] heptane



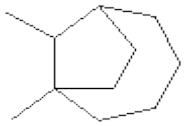
bicyclo[2.2.1]heptane



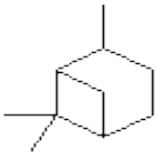
bicyclo [4.4.0] décane,



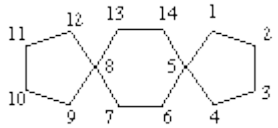
1-méthyl-8-propylbicyclo[4.3.0]nonane.



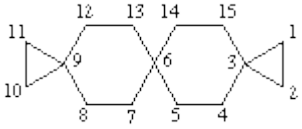
1,9-diméthylbicyclo[4.2.1] nonane



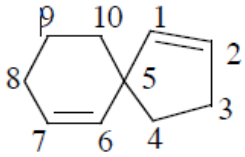
2,6,6-triméthylbicyclo[3.1.1]heptane



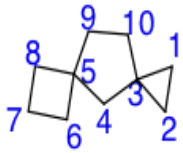
dispiro[4.2.4.2]tetradecane



trispiro[2.2.2.2^9.2^6.2^3]pentadécane



spiro [4,5] déca-1,6-diène



Dispiro[2,1, 3^5, 2^3]décane

Tableau 5: Noms de quelques chaînes carbonées contenants plus de 9 atomes de carbones

Nombre d'atomes de carbone	Composé		Nombre d'atomes de carbone	Composé	
10	Décane	$C_{10}H_{22}$	18	Octadécane	$C_{18}H_{38}$
11	Undécane	$C_{11}H_{24}$	19	Nonadécane	$C_{19}H_{40}$
12	Dodécane	$C_{12}H_{26}$	20	Icosane	$C_{20}H_{42}$
13	Tridécane	$C_{13}H_{28}$	30	Triacontane	$C_{30}H_{62}$
14	Tétradécane	$C_{14}H_{30}$	40	Tétracontane	$C_{40}H_{82}$
15	Pentadécane	$C_{15}H_{32}$	50	Pentacontane	$C_{50}H_{102}$
16	Hexadécane	$C_{16}H_{34}$	60	Hexacontane	$C_{60}H_{122}$
17	Heptadécane	$C_{17}H_{36}$	100	Hectane	$C_{100}H_{202}$

Chapitre III:

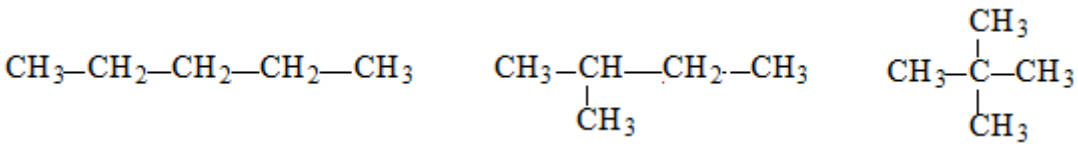
Structure des molécules organiques

Chapitre III : Structure des molécules organiques

III-1. Isomérie plane

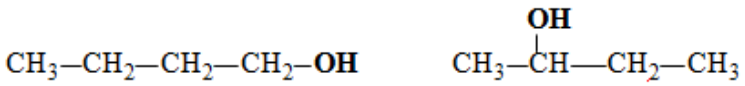
Les isomères sont des composés ayant la même formule brute mais des formules développées différentes. Il existe trois sortes d'isoméries planes:

A. **Isomérie de structure :** Ce sont des composés qui possèdent la même formule brute mais des chaines carbonées différentes. On donne comme exemple la formule brute C_5H_{12} ; il lui correspond plusieurs composés isomères de structure qu'on appelle aussi isomères de chaine :



Pentane Isopentane Néopentane

B. **Isomérie de position**: Les isomères de position ont le même groupement fonctionnel mais ils diffèrent par la position de la fonction chimique. Ces composés ont des propriétés physiques différentes mais des propriétés chimiques semblables. Exemples:



Butan-1-ol Butan-2-ol



But-1-ène But-2-ène

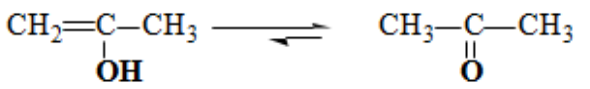
C. **Isomères de fonction :** Ce sont des isomères qui possèdent la même formule brute mais leurs formules développées diffèrent par leurs fonctions.



Ethanol (Alcool) Oxyde de diéthyl (Diméthyléther)

Les isomères de fonction ont des propriétés physico-chimiques différentes.

Un cas distinct de l'isomérie de fonction est la tautomérie dans laquelle deux composés sont en équilibre chimique par migration d'un atome d'hydrogène et transformation d'un groupement fonctionnel (réaction de réarrangement). On donne comme exemple la tautomérie céto-énol :



Prop-1èn-2-ol Propanone

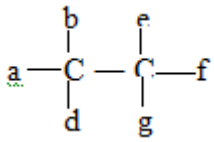
Enol instable Cétone plus stable

III-2. Stéréochimie

A. **Définition** : Elle s'intéresse à l'étude de l'arrangement des atomes d'une molécule dans l'espace (forme réelle).

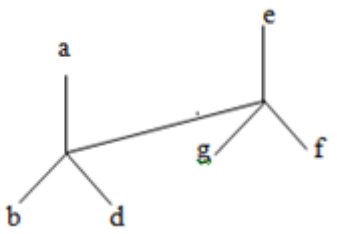
Les formules développées planes ne sont pas une représentation exacte des molécules car elles ne tiennent pas comptes des positions des différents atomes dans l'espace.

B. Représentation des molécules



Cette représentation ne montre pas la disposition des substituants a, b, d, e, f et g dans l'espace. Les 4 types de représentations suivants permettent la description spatiale de la molécule : la représentation perspective, la projection de Cram, de Newman et celle de Fischer.

B.1. Représentation perspective (cavalière)



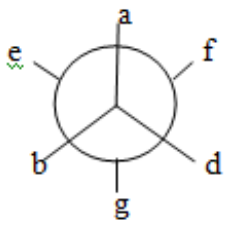
B.2. Projection de Cram

- Trait plein: liaison dans le plan de projection
- En pointillé: liaison en arrière du plan
- Trait épais: liaison en avant du plan de projection



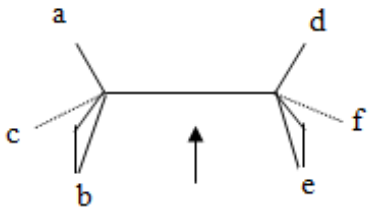
B.3.Représentationde Newman

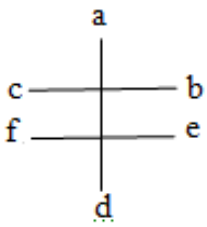
Elle s'obtient en se basant sur la représentation de Cram en regardant la molécule dans l'axe : C_1 ———C_2



Explication : L'observateur voit l'atome C_1 (figuré par le centre d'un cercle), l'atome C_2 lui est caché par C_1 alors il est figuré par un cercle.

B.4.Représentation de Fischer :



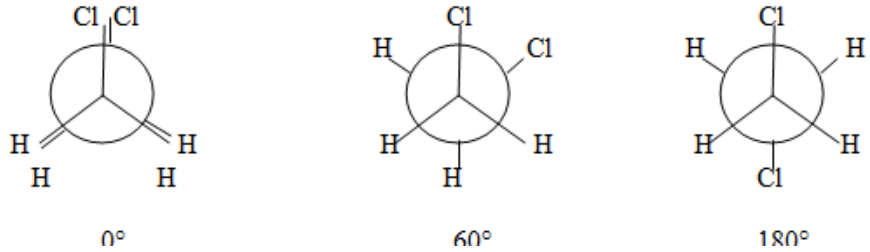


La molécule représentée en projection de Cram est regardée par l'observateur dans le sens de la flèche. La chaine principale est représentée sur la verticale, le carbone le plus oxydé est placé en haut.

C. La stéréoisomérie: Les hydrocarbures qui possèdent la même formule brute et même formule développée plane mais qui diffèrent par la disposition des atomes dans l'espace sont appelés « stéréoisomères ». On distingue 2 types : stéréoisomères de conformation et de configuration.

C.1.Isomères de conformation :

Soit la molécule de 1,2-dichloroéthane représentée en projection de Newman. On maintient le 1er carbone fixe et on fait tourner le second d'angle α, on obtient une infinité de conformations.

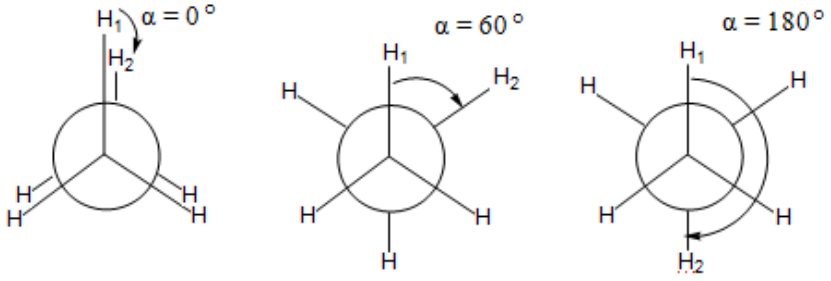


Conformation éclipsée Conformation décalée

La conformation décalée est plus stable que la conformation éclipsée. Elle exige moins d'énergie et il y a moins de répulsion. Ces isomères sont appelés les conformères ou rotamères. Avec la rotation on peut avoir 2 composés superposables.

- **Diagramme d'énergie**

Considérant la molécule d'éthane :



Conformation Eclipsée Conformation décalée gauche Conformation décalée anti

.En traçant le graphe donnant la variation d'énergie en fonction de l'angle de rotation autour de la liaison centrale carbone-carbone, on obtient le diagramme de la figure II-1. Dans la conformation éclipsée, les atomes liés aux carbones centrales sont plus proches les

uns des autres, il y a force de répulsion qui fait augmenter l'énergie interne de la molécule à l'inverse de la conformation décalée là où les substituants sont plus loin les uns des autres. La conformation décalée est plus stable que la conformation éclipsée.

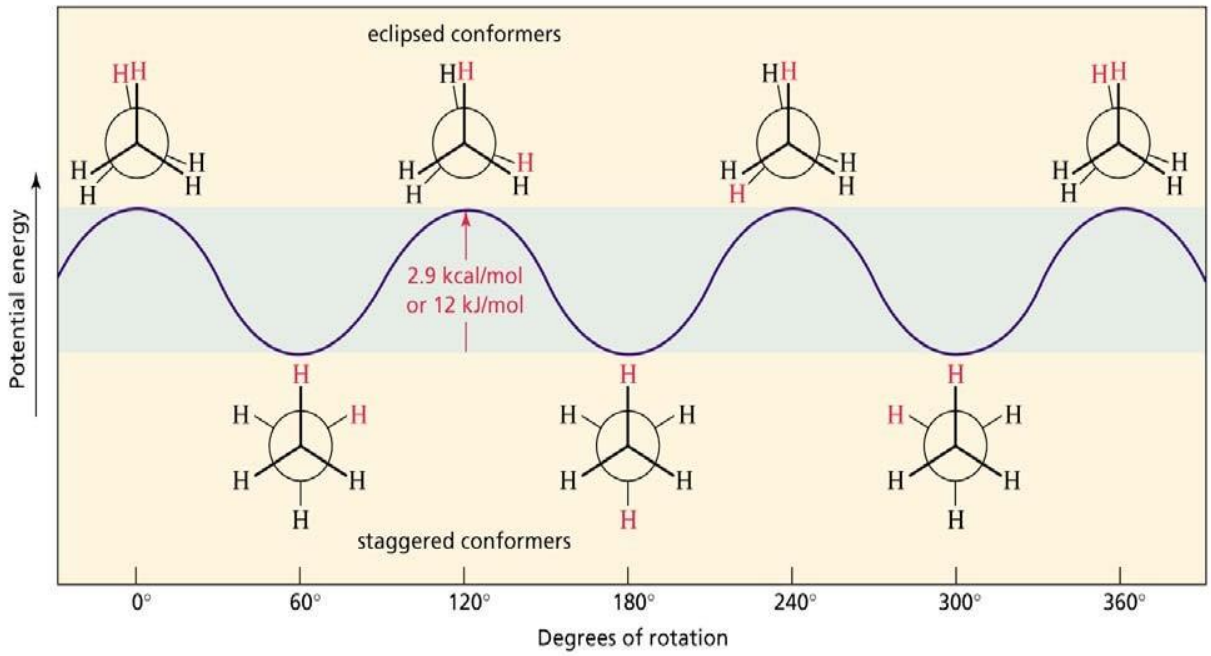


Figure III-1: Diagramme d'énergie de l'éthane en fonction de l'angle de rotation

L'énergie nécessaire pour passer d'une conformation stable à une conformation instable est appelée « barrière d'énergie ». Elle correspond à la différence d'énergie ΔE entre les deux conformations décalée et éclipsée.

- **Les conformations cycliques**

Dans les cycloalcanes on a 2 sortes de cycles : cycles tendus et non tendus.

Les cycles tendus sont ceux qui ont moins de 5 atomes de carbones comme le cyclopropane et le cyclobutane. Les cycles non tendus sont ceux dont le nombre d'atomes de carbones est supérieur ou égal à 5, Ces cycles possèdent deux principaux isomères de conformation: chaise et bateau, tandis que les cycles tendus ne peuvent pas présenter ce type de conformation. Sur la figure III-2 sont présentés les isomères de conformation chaise et bateau du cyclohexane.

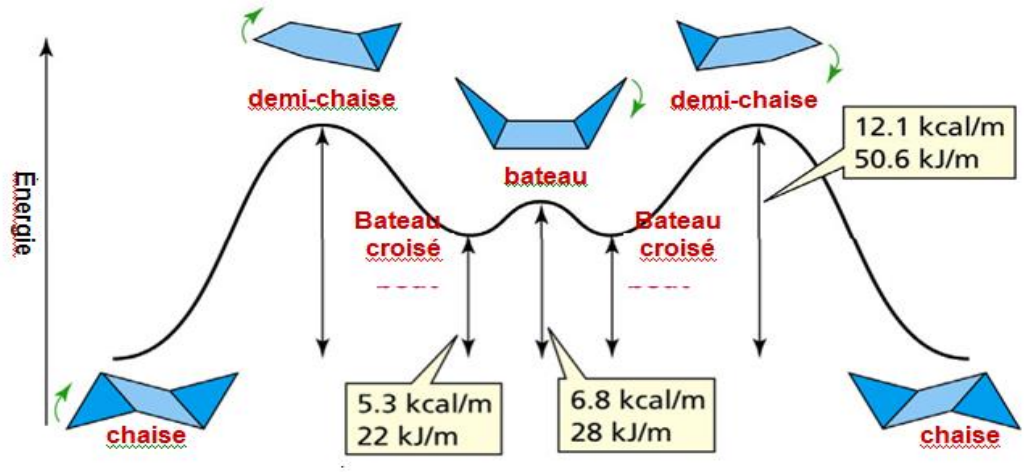


Figure III-2 : Conformères du cyclohexane

L'état le plus stable correspond à la conformation chaise en comparaison à la conformation bateau. Cela est bien illustré par la représentation de Newman (Figure III-3).

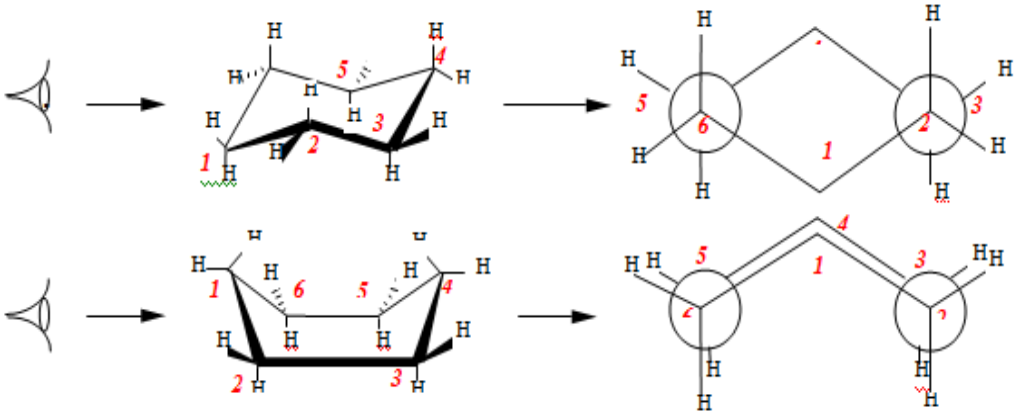


Figure III-3 : Représentation de Newman des deux conformations chaise et bateau.

C.2.Isomérie de configuration

Ce sont des molécules de même formule brute et même formule développée plane mais qui ne sont pas identiques quelque soit leur conformation. On distingue : l'isomérie optique et l'isomérie géométrique.

C.2.1.Isomérie optique

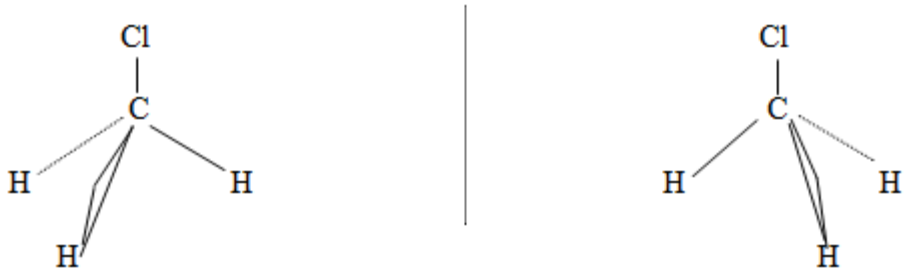
Si on compare un corps et son image dans un miroir 2 cas peuvent se présenter :

a) L'image est superposable à l'objet

b) L'image n'est pas superposable à l'objet.

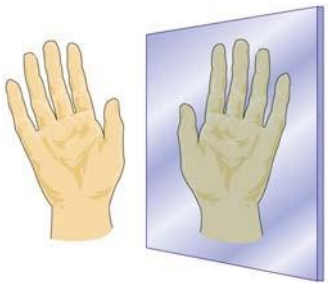
Exemple d'image superposable à l'objet

Une chaise, une molécule de chlorométhane.

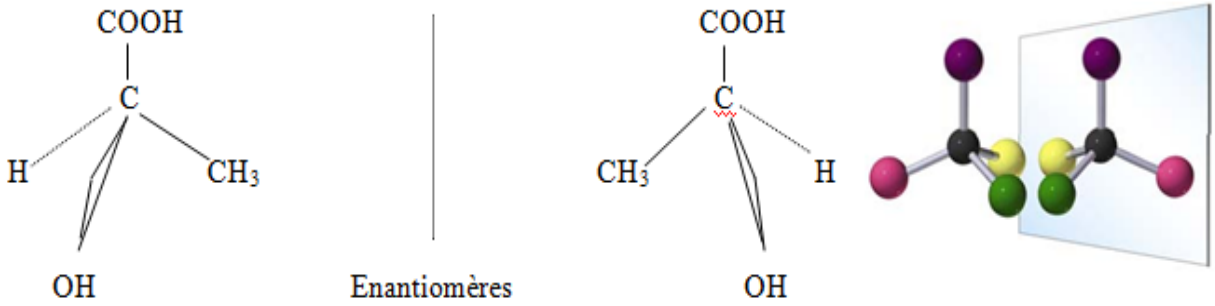


Exemple d'image non superposable à l'objet :

Le cas des deux mains gauche et droite.



La molécule d'acide lactique

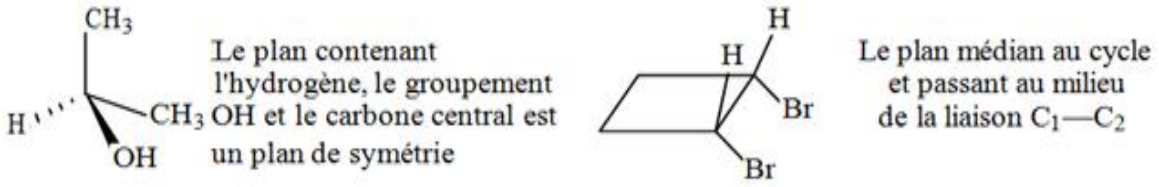


Dans le 2ème exemple, les corps ne présentent pas de plans ou centres de symétrie, alors le corps et son image ne sont pas identiques (superposables). Un carbone lié à 4 substituants tous différents est un carbone **asymétrique** ; la molécule correspondante est dite chirale. Tout corps non superposable à son image dans un miroir est **chiral.**

- **Conclusion** : Une molécule possédant un ou plusieurs carbones asymétriques est appelée molécule **chirale**, dans le cas contraire, elle est dite **achirale**. La chiralité est la

caractéristique que possède un composé ou un corps non superposable à son image dans un miroir.

Molécules achirales



Lorsqu'une molécule est chirale, elle existe sous deux formes stéréoisomères non superposables, l'une présente l'image de l'autre dans un miroir. On les appelle **énantiomères.**

- **Propriétés des énantiomères**

Généralement, les énantiomères possèdent les mêmes propriétés physico-chimiques. La seule propriété qui permet de les différencier est l'activité optique.

Activité optique

Soit une substance chirale traversée par la lumière polarisée selon :

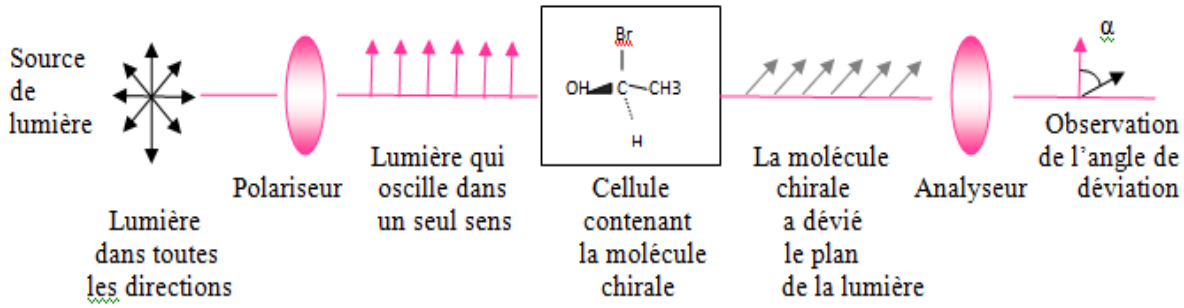


Figure III-4. L'activité optique de la molécule chirale

La molécule chirale a une **activité optique**.

a) Observation: La molécule chirale a fait tourner le plan de la lumière polarisée d'un angle α.

b) Conclusion: Si un rayonnement de lumière polarisée traverse une substance chirale, son plan de polarisation tourne d'un angle α. Toute molécule faisant tourner le plan de la lumière polarisée est **optiquement active**.

c) Condition annoncée par pasteur en 1850 : Pour qu'un composé soit optiquement actif, il faut et il suffit que sa molécule soit chirale.

- **Loi de BIOT :**

Pour caractériser une molécule optiquement active, on définit son pouvoir rotatoire spécifique par la loi de BIOT :

$$[\alpha]_{\lambda}^{t} = \frac{\alpha}{l \cdot c}$$

$[\alpha]$: Pouvoir rotatoire spécifique

α : Angle de déviation observée (donné par l'appareil).

l : Longueur de la cellule contenant la molécule chirale et qui est traversée par la lumière polarisée (en cm)

C: Concentration de la solution en gramme par cm^3.

Remarques

- Deux énantiomères ont des pouvoirs rotatoires identiques en valeur absolue, mais opposés.
- L'énantiomère qui fait tourner le plan de lumière polarisée dans le sens des aiguilles d'une montre est dit dextrogyre, son nom est précédé par (+), et l'autre qui le fait tourner dans le sens opposé est dit lévogyre, son nom est précédé du signe (-).

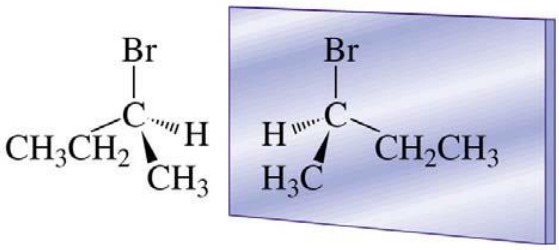
Par conséquent 2 énantiomères sont appelés inverses optiques ou **antipodes optiques**, c'est-à-dire les opposés par rapport à la lumière.

- Le mélange équimolaire de 2 énantiomères est appelée mélange racémique et son pouvoir rotatoire est nul.

- **Molécule contenant un seul carbone asymétrique**

Un carbone asymétrique est celui contenant quatre substituants tous différents. Il est repéré par un astérisque.

Exemple 1: 2-bromobutane

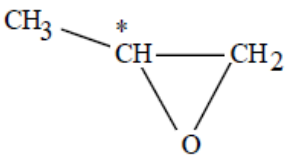


Exercice d'application : Les molécules suivantes sont-elles chirales ou achirales

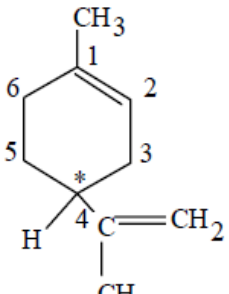
2-bromopentane, 3-bromopentane, 1-bromo-2-méthylbutane, 2-bromo-2-méthylbutane

Un carbone appartenant à un cycle présente un centre asymétrique si deux conditions sont réunies :

- 1ère condition : qu'il porte deux substituants différents
- 2ème condition : la voie parcourue le long du cycle à partir de ce carbone soit différente de celle parcourue dans l'autre sens. Exemple ;



méthyloxirane



Limonène ou
1-méthyl-4-méthylvinylcyclohex-1-ène

Exercice d'application : Les molécules suivantes possèdent- elles un carbone asymétrique ?

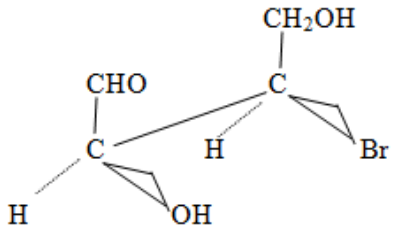
Cyclopent-2-ène-1-ol, Cyclopent-3-ène-1-ol

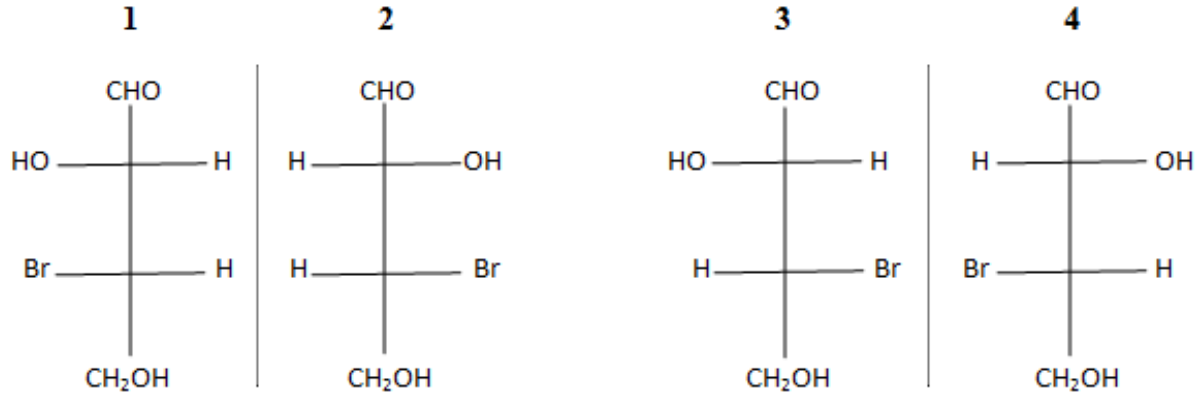
1,1,2-triméthylcyclobutane, 1,1,3-triméthylcyclobutane

- **Molécule contenant 2 carbones asymétriques**

Une molécule comportant 2 carbones asymétriques possède 2 pairs d'énantiomères.

Exemple: CHO-CHOH – CHBr – CH_2OH

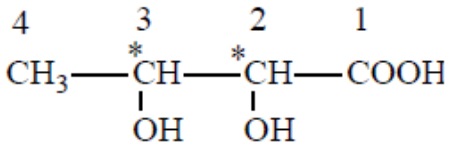




1 et 2 Enantiomères **3 et 4** Enantiomères

1 et 3
1 et 4
2 et 3
2 et 4 } **Diastéréoisomères**

Comme 2ème exemple on prend l'acide 2,3-dihydroxybutanoïque,



Il y a deux carbones asymétriques. Il leurs correspond quatre stéréoisomères :

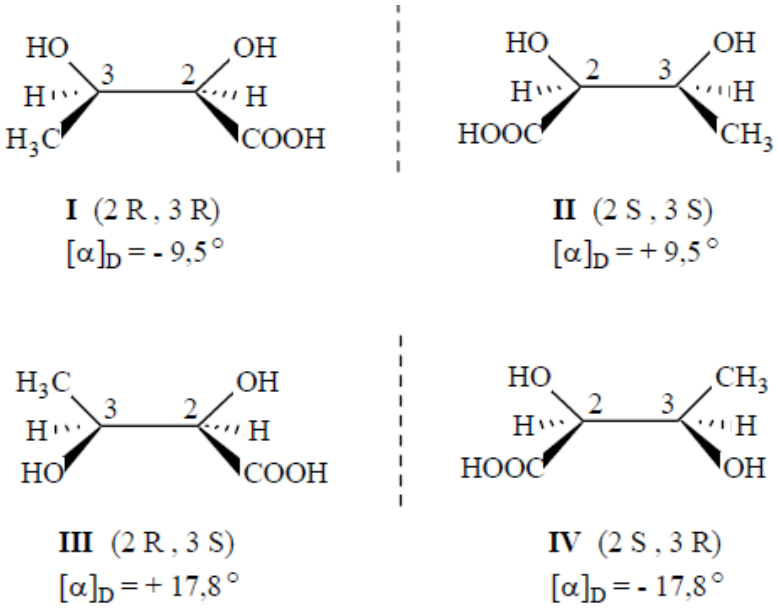
(2 R, 3 R) stéréoisomère I

(2 S, 3 S) stéréoisomère II

(2 R, 3 S) stéréoisomère III

(2 S, 3 R) stéréoisomère IV

Les couples « R, 3R » et « 2S, 3S » sont énantiomères. Il est de même pour les 2 couples « « 2R, 3S » et « 2S, 3R ».



I (2 R , 3 R)
$[\alpha]_D = -9,5°$

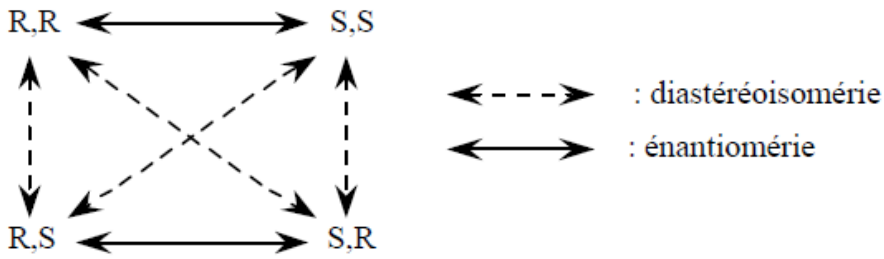
II (2 S , 3 S)
$[\alpha]_D = +9,5°$

III (2 R , 3 S)
$[\alpha]_D = +17,8°$

IV (2 S , 3 R)
$[\alpha]_D = -17,8°$

Les couples I et III ne sont pas superposables ni énantiomères, ils sont diastéréoisomères. Il est de même pour les couples I et IV, II et III ainsi que II et IV.

L'obtention du diastéréoisomère à partir de l'un des deux énantiomères nécessite l'inversement de la configuration de l'un des deux carbones asymétriques.

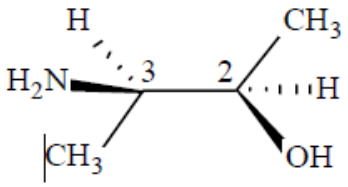


- Les énantiomères possèdent une activité optique identique en valeur absolue mais de signes opposés c'est pour cela qu'on les appelle antipodes optique ou les inverses optiques.

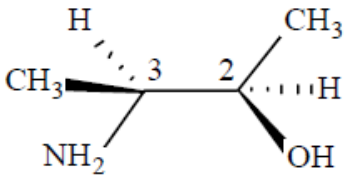
- La rotation autour des liaisons sigma ne modifie pas la configuration du carbone asymétrique.

- Les diastéréoisomères possèdent des propriétés physico-chimiques différentes.

Exemple : le stéréoisomère (2R,3R) du 3-aminobutan-2-ol est liquide, alors que son diastéréoisomère (2R,3S) est un solide cristalisé



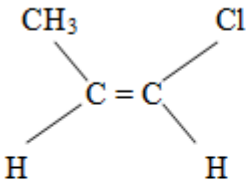
(2 R , 3 R)
liquide



(2 R , 3 S)
solide, $T_f = 49°C$

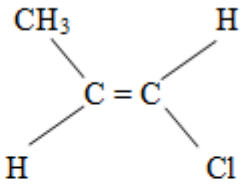
C.2.2.Isomérie géométrique

L'isomérie géométrique est liée à l'existence de la double liaison. La double liaison ne permet pas la rotation des deux carbones éthyléniques. Il vient que si chaque carbone éthylénique porte deux substituants différents cela peut engendrer l'existence de deux stéréoisomères géométriques (Cis et Trans) ou (Z et E).



Cis "Z"

Cis -1-Chloro prop-1-ène



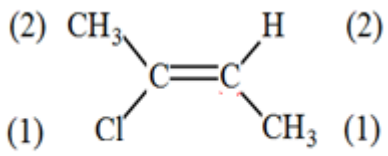
Trans "E"

Trans -1-Chloro prop-1-ène

Règle séquentielle

Les substituants liés aux carbones éthyléniques sont classés par ordre de priorité des numéros atomiques.

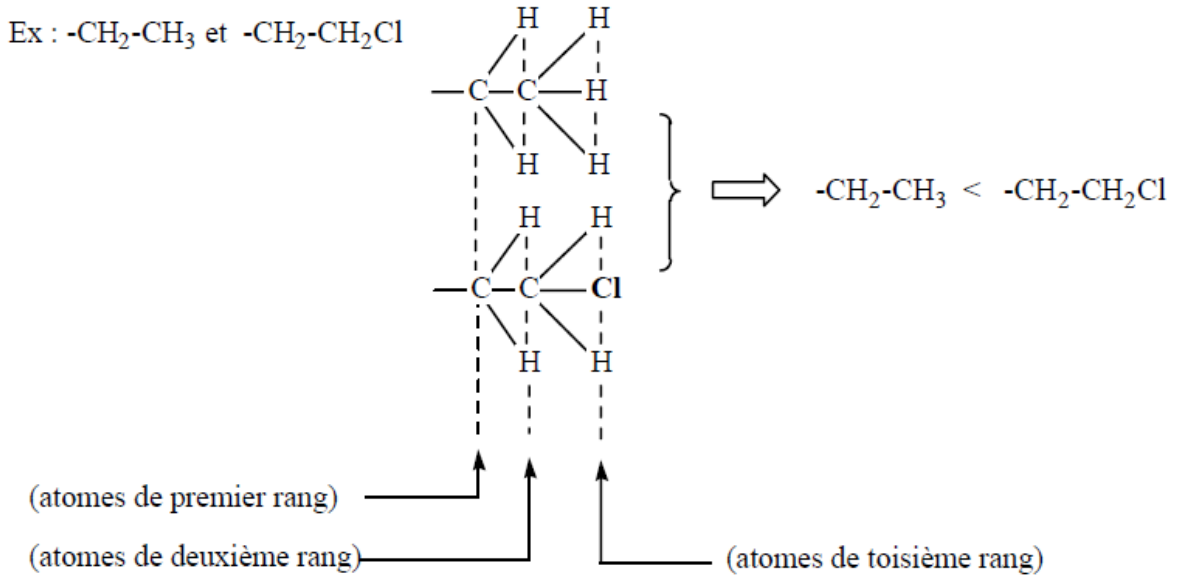
Ex : —Cl (Z=17) > —OH (Z=8) > —NH2 (Z=7) > —CH3 (Z=6) > —H (Z=1) > : (doublet libre)

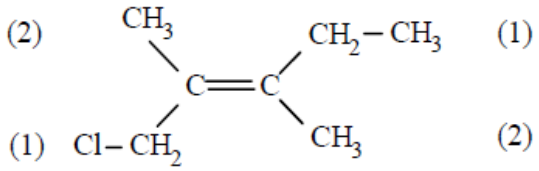


(**Z**) -2-chlorobut-2-ène

2) en cas d'égalité pour l'atome directement lié, on applique la même règle avec les atomes adjacents (atomes de deuxième rang), s'il y a encore ambiguïté on passe aux atomes de troisième rang.

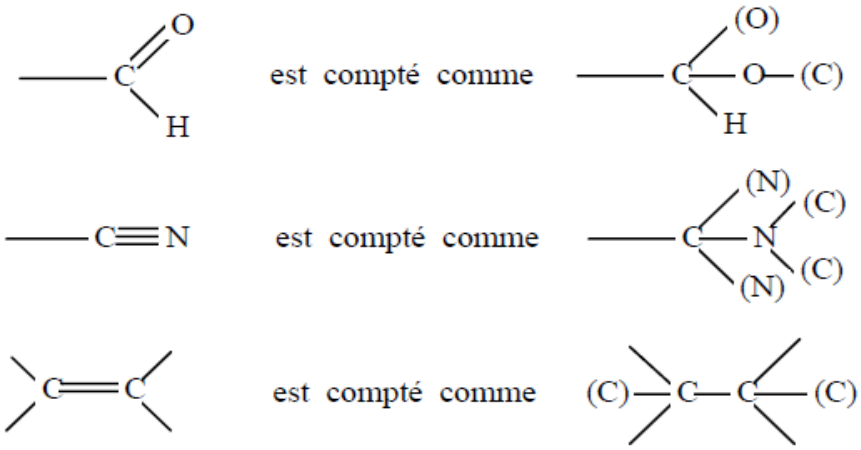
Ex : $-CH_2-CH_3$ et $-CH_2-CH_2Cl$





(E) -1-chloro-2,3-diméthylpent-2-ène

3) une liaison multiple équivaut à plusieurs liaisons simples avec le même atome :

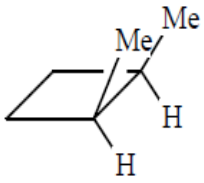


Remarques :

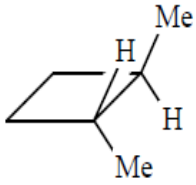
- la valence d'un atome réel est toujours respectée
- le comptage s'arrête toujours à un atome fictif

Pour les composés cycliques, si 2 substituants se trouvent du même côté d'un plan défini par le cycle on les appelle " Cis ", s' ils se trouvent de part et d'autre, on les appelle " Trans ".

Exemple 1 :

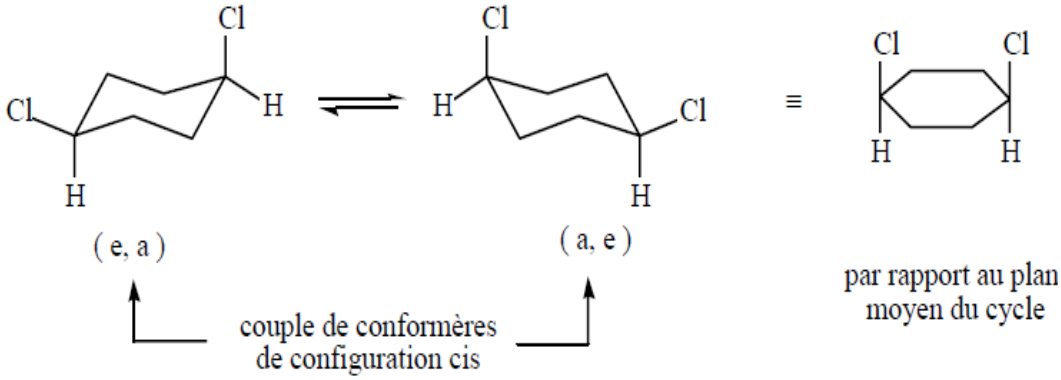


(cis)-1,2-diméthylcyclobutane

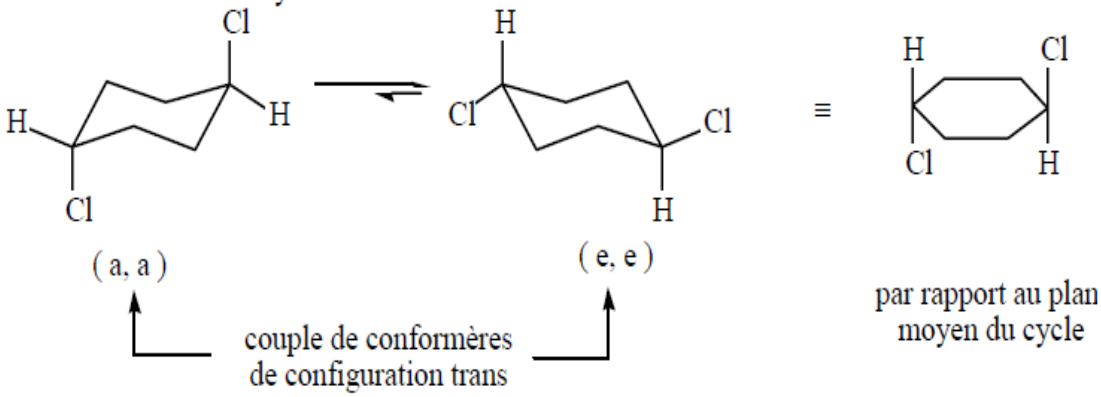


(trans)-1,2-diméthylcyclobutane

Exemple 2 : cas du cyclohexane



On définit le plan moyen du cyclohexane comme étant le plan passant par le centre de toutes les liaisons C—C formant le cycle.

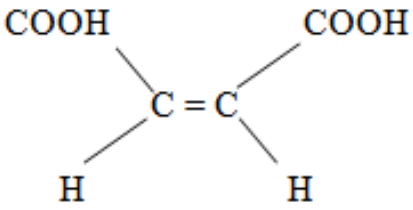


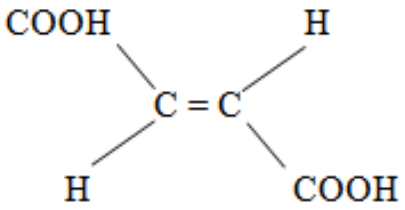
Remarques :

* la molécule change de conformation mais ne change pas de configuration,

Les isomères géométriques présentent parfois des caractéristiques physico-chimiques différentes.

- **Exemple**





Acide **Cis** but-2-ène dioique

Acide maleique

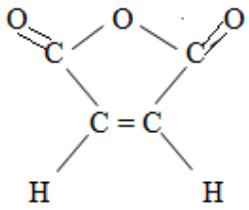
Tb= 139°C

Acide **Trans** but-2-ène dioique

Acide fumarique

Tb= 300°C

Pour l'acide maléique, les groupements COOH peuvent réagir entre eux donnant l'anhydride maléique.



Anhydride maléique

D. <u>Nomenclature des configurations des molécules chirales</u>

Règles de Cahn, Ingold et Prelog

<u>D.1 Définition</u> : La configuration d'une molécule contenant un carbone asymétrique est indiquée par les lettres **R** ou **S**, placés avant le nom systématique de la molécule.

<u>D.2 Nomenclature R et S</u> : Pour distinguer les deux configurations possibles R et S on applique les règles séquentielles de Cahn, Ingold et Prelog.

Règle 1 : Les 4 substituants portés par un carbone asymétrique sont classés par ordre de numéro atomique décroissant.

Ex : — Cl (Z=17) > — OH (Z=8) > — NH_2 (Z=7) > — CH_3 (Z=6) > — H (Z=1)

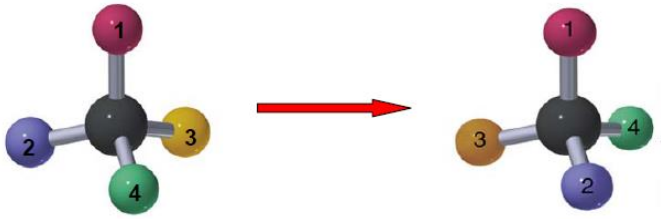
Le signe " > " veut dire : « est prioritaire à »

En cas d'égalité pour l'atome directement lié, on applique la même règle avec les atomes adjacents (2ème rang), s'il y a encore ambiguïté on passe aux atomes de 3ème rang:

Ex : — OCH_3> — OH ou encore — CH_2Cl > — CH_2-CH_3> — CH_3

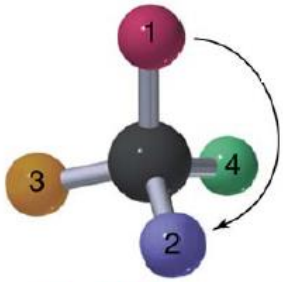
Une liaison multiple équivaut à plusieurs liaisons simples avec le même atome

Règle 2 : La molécule est observée de telle façon que le groupe le moins prioritaire (dernier classé) soit le plus loin de l'observateur. Les 3 autres groupes sont alors face à cet observateur.



Règle 3 : Si le sens de rotation 1-2-3 est le sens des aiguilles d'une montre, la configuration de la molécule est dite **R**.

Si le sens de rotation 1-2-3 est le sens inverse aux aiguilles d'une montre, la configuration de la molécule est dite **S.**



sens des aiguilles d'une montre :
configuration R

Règle 4 **:** La configuration de la molécule est indiquée en faisant précéder son nom par R ou S.

R: Rectus (droit) **S:**Sinister (gauche)

Remarques

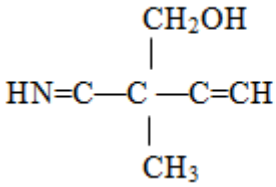
C=C est compté comme si on a C—C(C) **C≡C** est compté comme si on a C—C(C)(C)

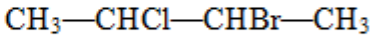
C≡N est compté comme si on a C(—N)(—N) **C=O** est compté comme si on a C(—O)(—O)

Le moins prioritaire doit être le plus loin de l'observateur.

Exercice d'application

Représenter les molécules suivantes selon Cram et donner la configuration absolue des différents stéréoisomères.





Remarques

Une molécule à **n** carbones asymétrique présente $\mathbf{2^n}$stéréoisomères et $\mathbf{2^{n-1}}$ couples d'énantiomères. .Les stéréoisomères ne sont ni superposables ni énantiomères sont des diastéréoisomères.

Les diastéréoisomères possèdent des propriétés physico-chimiques différentes (Température d'ébullition, température de fusion, solubilités dans les solvants…etc).

D.3 Détermination de la configuration absolue d'une molécule représentée selon Fischer

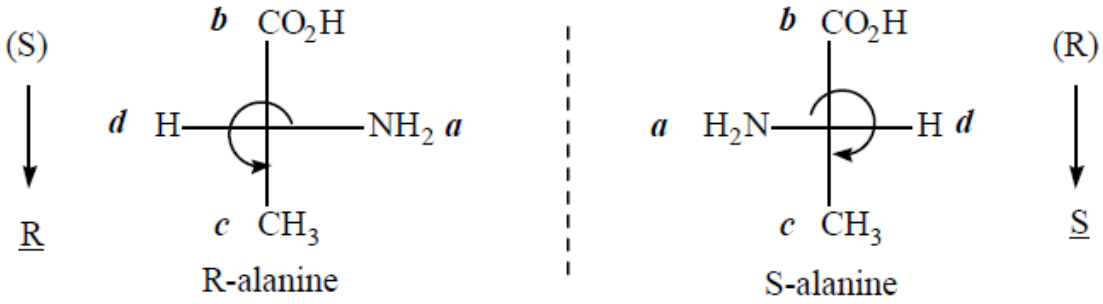
La configuration absolue R et S est facilement déterminée en utilisant la représentation de Fischer. En suivant les règles ci-dessous :

Soit l'ordre de priorité des substituants : A > B > C > D

- Si D se trouve sur la verticale, le sens A ⟶ B ⟶ C donnant la configuration absolue est maintenu
- Si D se trouve sur l'horizontale, le sens A ⟶ B ⟶ C donne l'inverse de la configuration absolue.

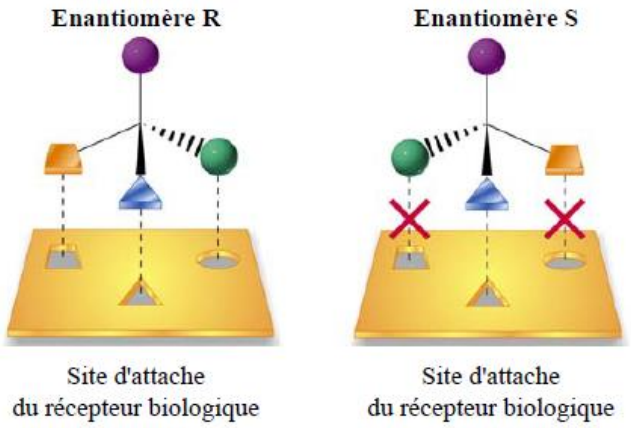
Donc si le dernier classé est sur la vertical, le sens lu est maintenu ; et si le dernier classé est sur l'horizontal, la configuration absolue sera l'inverse.

Exemple :



➢ **Enantiomères et sites biologiques**

Les sites biologiques peuvent différencier entre deux énantiomères d'une même molécule. Dans certains cas, il arrive qu'un seul énantiomère puisse agir comme médicament (par exemple) et non pas les deux.



D.4 Les composés méso :

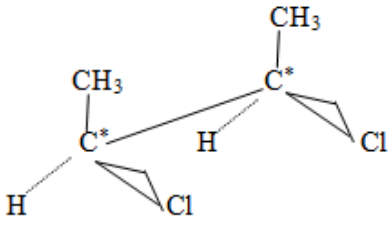
Soit le composé 2,3- dichloro butane

Repérer les carbones asymétriques. Combien y a-t-il de stéréoisomères possibles lesquels ?

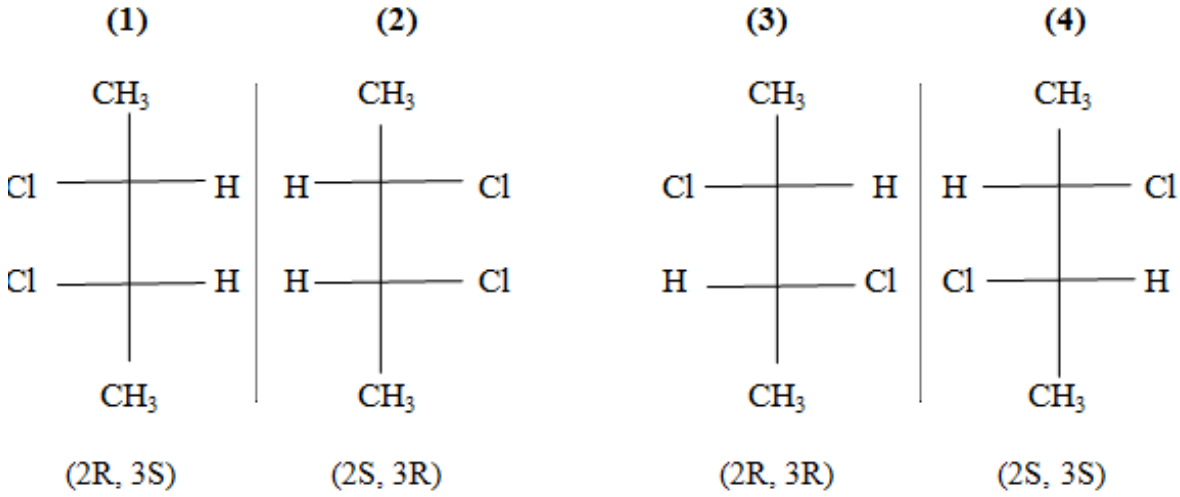
Indiquer les pairs d'énantiomères. Que remarque-t-on ?

Réponse

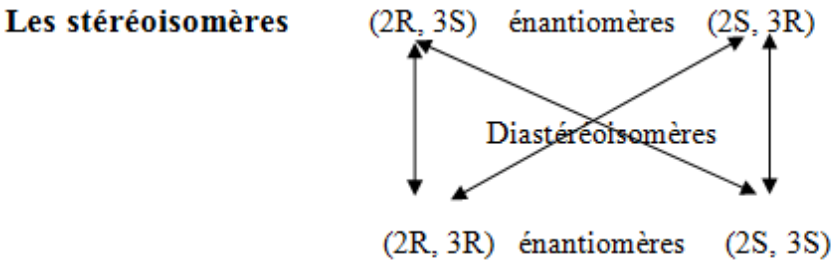
$CH_3—CHCl—CHCl—CH_3$



Dans ces projections le dernier classé (H) est sur l'horizontal donc on prend l'inverse (Cad si on trouve S donc c'est R et si on trouve R donc c'est S).



$Cl > CHClCH_3 > CH_3 > H$



Remarque

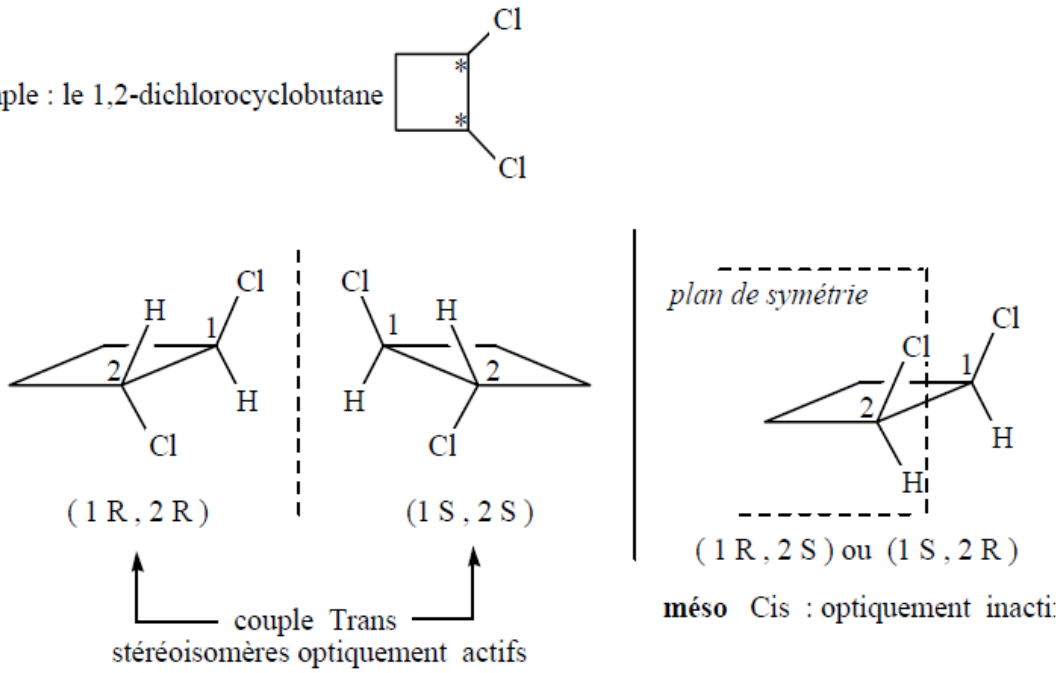
On remarque que les molécules (1) et (2) ne représentent qu'un seul stéréoisomère, il suffit de tourner l'un des deux de 180° et on trouve qu'ils sont superposables. Il s'agit donc de la même molécule.

(1) et **(2)** possèdent un plan de symétrie, donc ces deux représentations sont achirales et optiquement inactives qu'on appelle la forme **« méso »** mésoforme qui est **un racémique interne.**

Donc on a 3 stéréoisomères : 2 énantimères et une forme méso inactive et achirale.

Cas des molécules cycliques

Exemple : le 1,2-dichlorocyclobutane



Cette formule développée plane représente donc trois stéréoisomères : 1 couple d'énantiomères (Trans) et une forme méso (Cis).

Remarques

- Une molécule à n carbones asymétriques présente 2^n stéréoisomères et 2^{n-1} énantiomères.
- Lorsque les carbones asymétriques d'une même molécule portent les mêmes substituants, l'un des stéréoisomères présente un plan de symétrie et constitue la forme méso (achirale). Dans ce cas le nombre total de stéréoisomères est inférieure à 2^n.

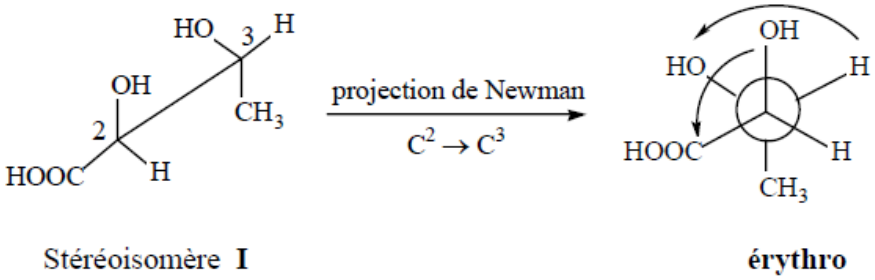
D.5.Nomenclature Erythro-Thréo

Pour désigner les diastéréoisomères, les chimistes emploient souvent une nomenclature particulière qui, bien ne faisant pas partie de la nomenclature internationale, elle est universellement utilisée.

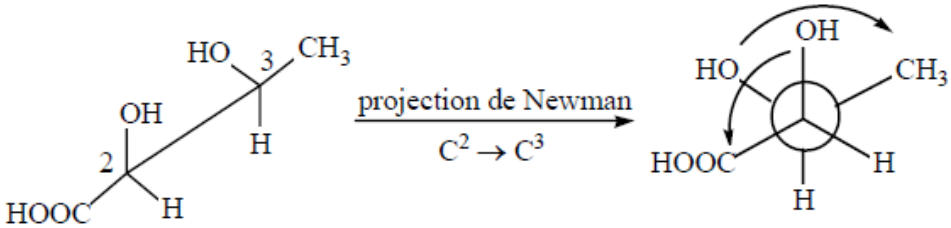
- En projection de Newman : On voie la molécule selon l'axe C*n → C*n+1. On classe sur chaque atome de carbone asymétrique les substituants par ordre décroissant de priorité.

Si les sens de rotation sont les mêmes sur chaque carbone asymétrique, la molécule est dite érythro, s'ils sont opposés la molécule est dite thréo.

Exemple :



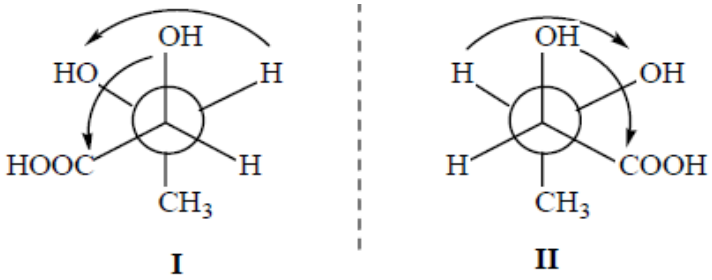
Stéréoisomère **I** **érythro**



Stéréoisomère **III** **thréo**

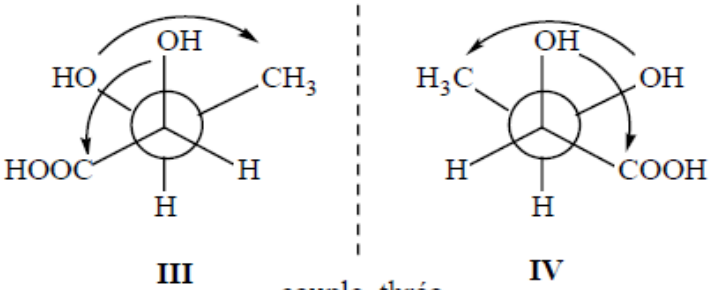
Les composés érythro et thréo sont 2 diastéréoisomères, chacun dédoublable en 2 énantiomères.

L'énantiomère du thréo est thréo, et l'énantiomère de l'érythro est érythro.



I **II**

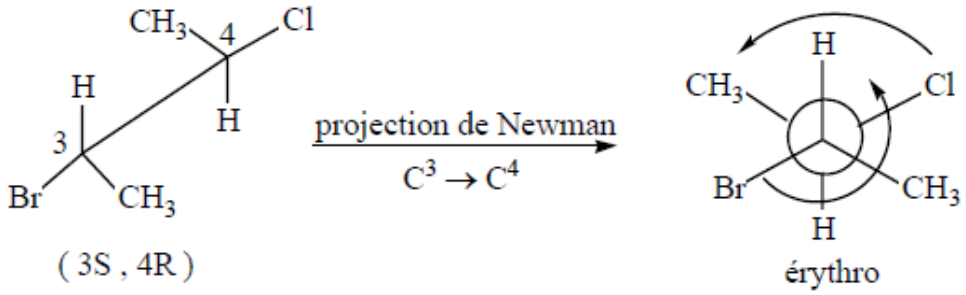
couple érythro



III **IV**

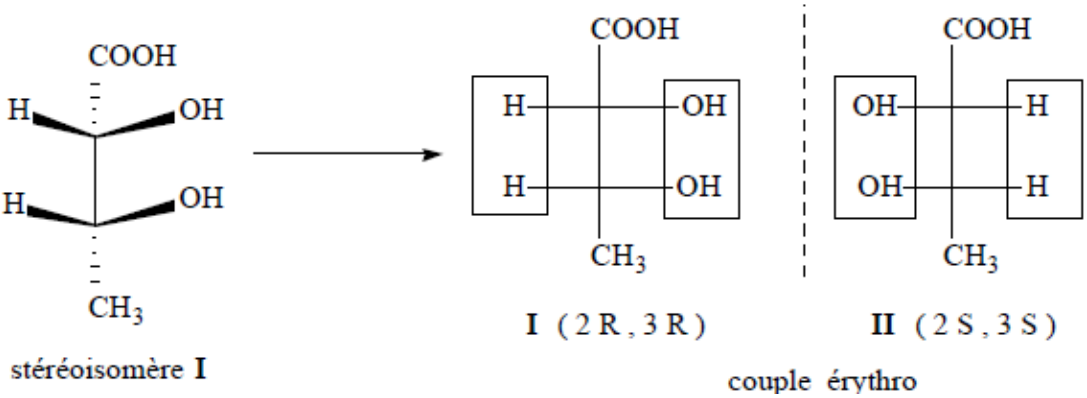
couple thréo

- La nomenclature érythro et thréo est indépendante des configurations absolues ; c'est-à-dire il est incorrect de préjuger que l'érythro correspond forcément au couple (R,R) ou (S,S), les deux conventions sont indépendantes.



(3S , 4R) érythro

- Selon la représentation de Fischer

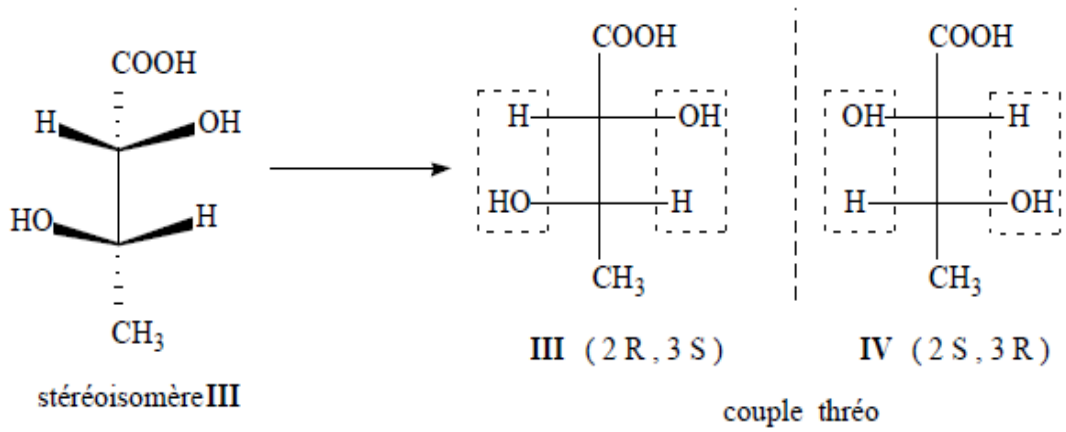


stéréoisomère **I**

I (2 R , 3 R) **II** (2 S , 3 S)

couple érythro

Lorsque les groupements identiques se trouvent du même côté de la chaîne carbonée, les composés sont dits érythro, si par contre ces substituants se trouvent de part et d'autre de la chaîne carbonée, ils sont dits thréo.



stéréoisomère **III**

III (2 R , 3 S) **IV** (2 S , 3 R)

couple thréo

Exercices d'application

Exercice 1

a) Un composé de formule brute $C_5H_{13}N$ est optiquement actif

a1- Donner sa formule développée plane

a2-Représenter ses énantiomères selon Cram

a3-Donner la configuration absolue R et S des énantiomères

b) Soit le composé : CH_3-CHBr-CH_2-CHBr-CH_3

b1- Combien d'énantiomères présente-t-il ?

b2- Représenter les en projection de Fisher en donnant leur configuration absolues

b3- Sont-ils tous optiquement actifs ? Justifier votre réponse.

c) Représenter tous les stéréoisomères géométriques cis et trans du 1-Bromopenta-1,3-dièn-2-ol

Exercice 2

On considère le composé organique de formule semi developpée suivante

CH_2OH-CHOH-CHCl-CHOH-CHO

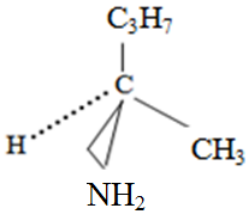
1- Quel est le nombre de stéréoisomères correspondants à cette formule

2- Représenter l'isomère de configuration absolue 2R ; 3S ; 4R en utilisant la représentation conventionnelle de Fischer.

Solutions

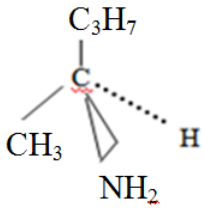
Solution de l'exercice 1

a) $CH_3 - CH_2 - CH_2 - \underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}} - CH_3$



R

R- Pentan-2-amine



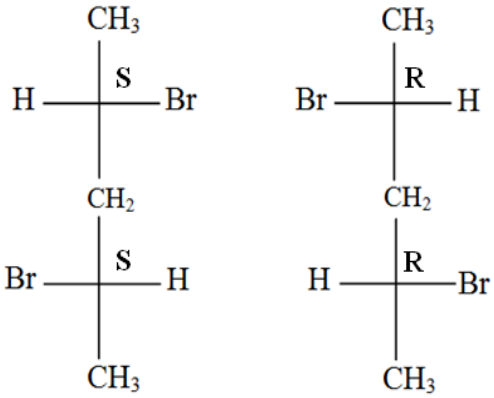
S

S- Pentan-2-amine

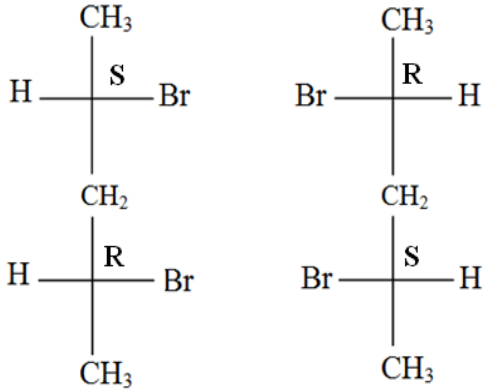
b) CH_3-CHBr-CH_2-CHBr-CH_3

b-1) Il présente 2 couples d'énantiomères

b-2)



Enantiomères



La même molécule

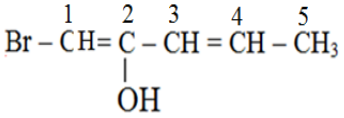
« Forme méso » inactive

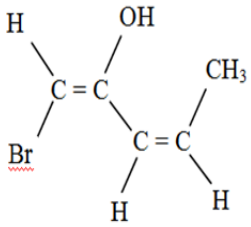
Ce composé présente 3 stéréoisomères : Un couple d'énantiomères et une forme méso inactive sur la lumière polarisée.

Il suffit de tourner la molécule (3) d'un angle 180° et on se retrouve avec la molécule (4).

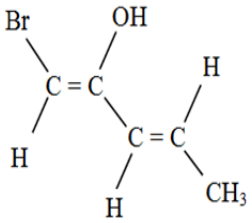
Les molécules (3) et (4) représentent la même molécule.

c) Représentation des stéréoisomères géométriques cis et trans du **1-Bromopenta-1,3-dièn-2-ol**

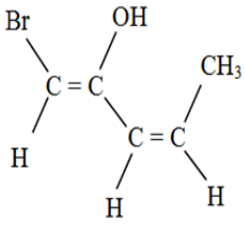




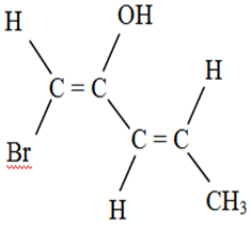
(1-trans, 3-cis)



(1-cis, 3-trans)



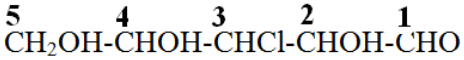
(1-cis, 3-cis)



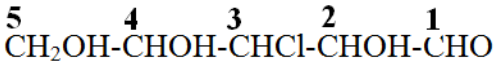
(1-trans, 3-trans)

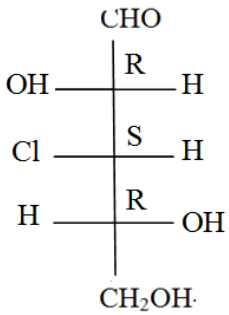
Solution de l'exercice 2

1- Il y a 3 carbones asymétriques (les carbones 2, 3 et 4). Nombre de stéréoisomères $\mathbf{2^n}$ **= 2^3 = 8 stéréoisomères**



2- Représentation de l'isomère de configuration absolue 2R ; 3S ; 4R en utilisant la représentation conventionnelle de Fischer.





(2R,3S,4R) 3-Chloro-2,4,5-trihydroxypentanal

Chapitre IV

Les effets électroniques

Chapitre IV : Les effets électroniques

L'objectif de ce chapitre est l'étude de la répartition des charges dans une molécule et leurs aptitudes à se déplacer.

IV-1. Polarité des liaisons

IV-1-1. Liaison covalente pure

Elle est caractérisée par la symétrie totale de la répartition des électrons entre 2 atomes. Les deux atomes sont d'électronégativité égale ou très proche. Exemple : Cl **:** Cl. H **:** H

IV-1-2. Liaison ionique

Elle se rencontre dans le cas où les deux atomes sont d'électronégativité très différente alors le doublet électronique est pris accaparé par le plus électronégatif.

A: B Les deux électrons sont plus proches de A que B, parce que A est plus électronégatif que B. Exemple : CH_3-COONa

IV-1-3. Liaison covalente polarisée

C'est une liaison intermédiaire (ni covalente ni ionique) entre les liaisons covalente et ionique. Elle se rencontre entre 2 éléments d'électronégativités différentes et par conséquent les 2 atomes portent des charges partielles que l'on note souvent $\boldsymbol{\delta^+}$ et $\boldsymbol{\delta^-}$**.** Exemple : CH_3-O-H et H-Cl

IV-2. Effets inductifs :

- **Définition :** L'effet inductif est la capacité que possède un atome ou groupe d'atomes de créer une polarisation des liaisons dans une molécule.

Exemple :

Considérons la molécule : Cl – C_1– C_2 – C_3 – C_4, la liaison Cl – C est polarisée par l'électronégativité du chlore vis-à-vis du carbone, le doublet est fortement déplacé vers le chlore et la densité électronique sur le carbone 1 est particulièrement faible. Il se produit, par suite, (un appel) sur les électrons de la liaison C_1- C_2 en direction de C_1 et la liaison C_1 – C_2 se

trouve polarisée à son tour. La charge positive sur C_2 polarise de même la liaison C_2- C_3 et ainsi de suite alors il ya un déplacement d'électrons vers le chlore. On dit que le chlore exerce un effet inductif. **L'effet inductif** est la capacité d'un atome de polariser des liaisons sigma.

Remarques

- L'effet inductif qui fait déplacer la densité électronique de l'atome de carbone vers l'hétéroatome est appelé **« effet inductif attractif »** « négatif » noté **« -I »** et le groupe vers lequel migrent les électrons est un électro capteur. Exemple : CH_3Cl
- Au contraire si la densité électronique se déplace vers le carbone, c'est un effet inductif positif ou **répulsif,** noté **« +I »** et le groupe d'où migrent les électrons est un **électro donneur**. Exemple: CH_3-Na.

➢ **Classement des groupements inducteurs**

Les groupements inducteurs sont classés par rapport à l'hydrogène pris comme base de comparaison dont l'effet inductif est nul par convention

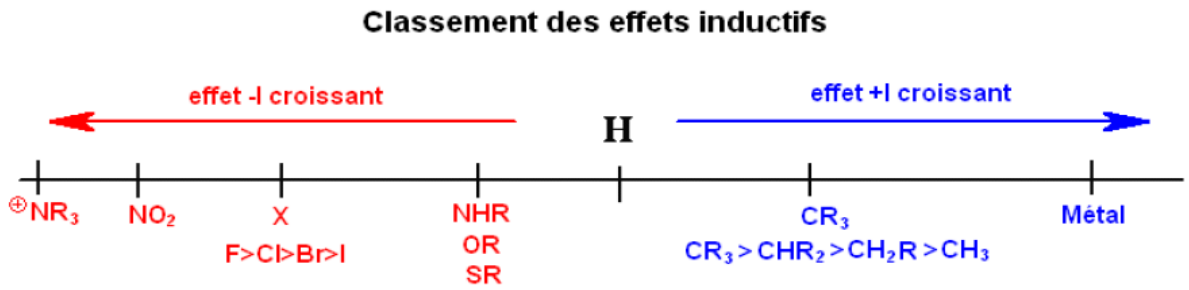


Tableau IV-1. Groupement à éffets inductifs

Donneur (+I)	*Attracteur (-I)*		
CR_3 ; CHR_2 ; CH_2R ; CH_3	NR_3	CO_2H	OR
	SR_2^+	F	COR
	NH_3^+	Cl	SH
	NO_2	Br	SR
	SO_2R	I	OH
	CN	OAr	
	SO_2Ar	CO_2R	Ar

Remarque :

- L'effet inducteur s'atténue et il est pratiquement nul au delà de 3 liaisons sigma.et il peut par contre être transmis plus loin si la chaine contient des liaisons multiples.

Exemple :

X<<< C<< C < C- C- C



➢ **Influence de l'effet inductif sur l'acidité :**

Définition: La force d'un acide se détermine par la facilité avec laquelle il peut donner des ions H_3O^+.

L'acidité est caractérisée par sa constante d'acidité, K_a

$$AH + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + A^- \quad Ka = [H_3O^+]\,[A^-] / [AH]$$

Plus K_A est élevé, plus L'acidité est forte.

$$CH_3COOH + H_2O \longrightarrow CH_3COO^- + H_3O^+ \quad Ka = 1{,}75\times10^{-5}$$

$$CH_2ClCOOH + H_2O \longrightarrow CH_2ClCOO^- + H_3O^+ \quad Ka = 155\times10^{-5}$$

$$CCl_3COOH + H_2O \longrightarrow CCl_3COO^- + H3O^+ \quad Ka = 90000\times10^{-5}$$

Cet écart s'explique par l'effet inductif attractif du chlore qui augmente la polarisation de la liaison OH et favorise donc sa dissociation en solution aqueuse.

Pour l'acide propanoïque dont $Ka=1.34\times10^{-5}$; il est plus faible, cela est due à l'effet inductif répulsif (donneur) de C_2H_5 (CH_3- CH_2- COOH).

Conclusion: L'effet +I diminue la polarisation de la liaison O-H donc diminue l'acidité. En revanche, l'effet –I augmente la polarisation de O-H donc augmente l'acidité.

- **Influence de l'effet inductif sur la basicité :**

Cas des amines : la base est une substance chimique qui peut céder un doublet d'électron. Elle se détermine par la disponibilité d'un doublet électronique.

Exemple : NH_3 $K_b=1.8x10^{-5}$,$CH_3 NH_2$ $K_b = 44x10^{-5}$, $(CH_3)_2NHK_b = 52x10^{-5}$

Les groupes alkyls augmentent le caractère basique des amines par effet inductif répulsif (effet donneur).

Exercice d'application ; Attribuer les valeurs de pKa ci-dessous aux acides carboxyliques suivants :

Br-COOH, F-COOH, H-COOH, I-COOH, CH3COOH, Cl-COOH

pKa= 2,66 ; 2, 85 ; 2,87 ; 3,17 ; 3.77 ; 4,76

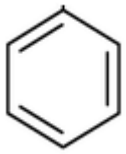
IV-3. Effet Mésomère*: (mobilité des e- Л)*

- **Définition :**

L'effet mésomère est un effet dont l'origine est lié à la mobilité des électrons Л. ou des doublets libres dans une molécule. (Effet lié à la mobilité des e- Л.)

- **Délocalisation des électrons:** Mésomérie (méso : milieu ; mérie : partie).

Considérons la molécule du benzène selon la formule de Kekulé:



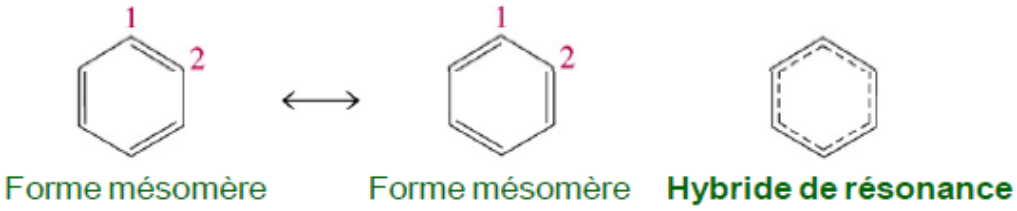
Les doublets ne sont pas localisés.

Cette représentation ne traduit pas exactement ou fidèlement la structure de la molécule, car :

- Un certain nombre de faites expérimentaux indique que les 6 liaisons sont toutes égales à 0,146 nm (nanomètre).
- Or les longueurs des simples liaisons C – C et des doubles liaisons C = C sont respectivement : 0,154 nm et 0,135 nm.

➢ **Conclusion :**

- Les liaisons C – C du benzène ne sont ni simples ni doubles, mais des intermédiaires ou sont partiellement doubles.
- Les 3 trois doublets Л ne sont pas localisés sur 3 liaisons particulières, mais délocalisés sur l'ensemble des 6 liaisons.
- La structure exacte du benzène est la suivante :

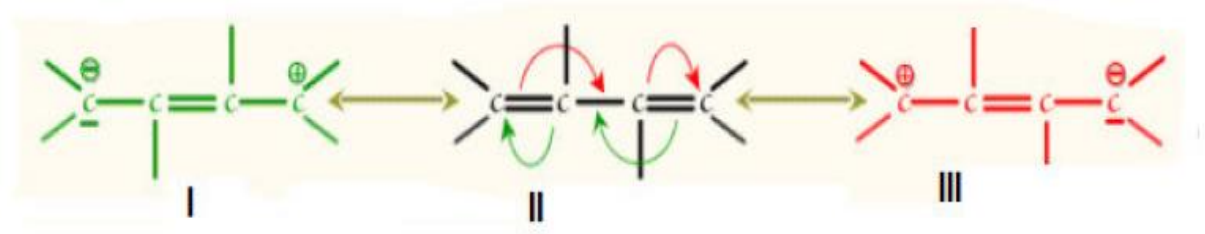


- La délocalisation des électrons abaisse l'énergie de la molécule et augmente sa stabilité.

➢ **Le système conjugué :**

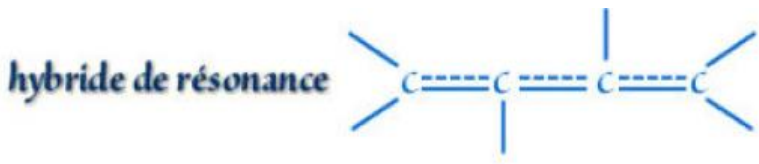
La délocalisation des électrons est liée aux systèmes conjugués dont certains types sont les suivants :

1- **Si deux doubles liaisons sont séparées par une simple liaison ;**

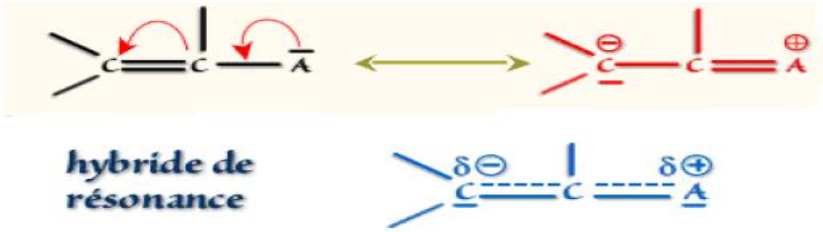


Ses trois structures sont appelées formes mésomères limités ou structures limites de résonance.

Réellement la structure est :



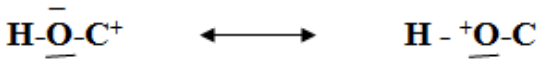
2- **Si une liaison multiple est séparée d'un atome à doublet libre par une simple liaison**



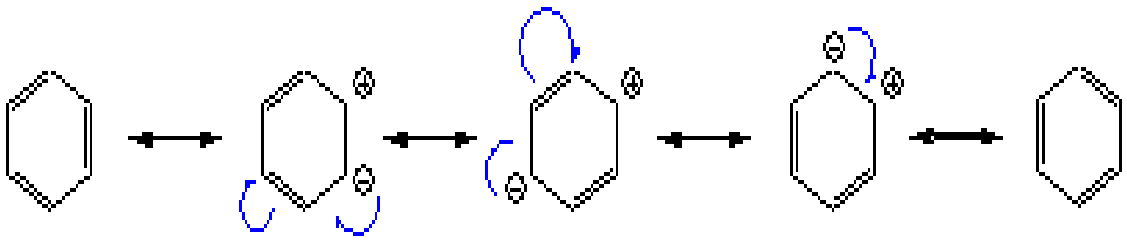
3- **Si une double liaison est séparée d'un atome à orbitale vide par une seule simple liaison**

C=C-C+ ⟷ +C –C=C

4- **Si un atome à doublet libre est séparé d'un atome à orbitale vide par une simple liaison :**



➢ **Cas du benzène**



➢ **Classification des effets mésomères :**

Les atomes et groupes d'atomes suivants sont classés à effet mésomère accepteur (-M) et à effet donneur (+M).L''atome d'hydrogène, dont l'effet mésomère est conventionnellement nul, est pris comme référence.

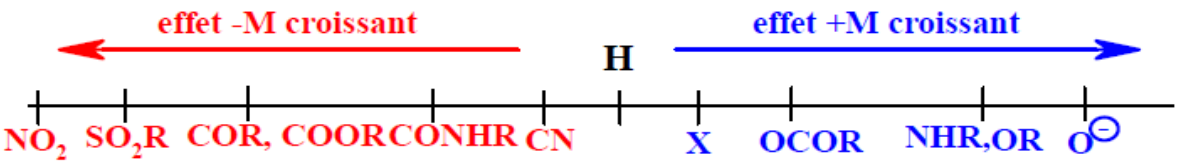


Tableau IV-2 : Groupements à effets mésomères

Donneur (+M)			*Attracteur (-M)*		
O^-	S^-	NR_2	NO_2	CHO	CN
NHR	NH_2	NHCOR	COR	CO_2H	SO_2R
OR	OH	OCOR	CO_2R	SO_2OR	$CONH_2$
SR	SH	Br	NO	CONHR	Ar
I	Cl	F	$CONR_2$		
R	Ar				

Exemple :

L'effet mésomère attracteur (-M) **Le benzaldéhyde**

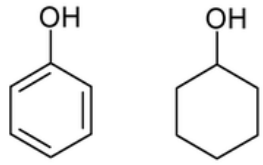
L'effet mésomère (+M)) **l'aniline**

Le composé est plus stable lorsqu'il y a plus de forme limites mésomères.

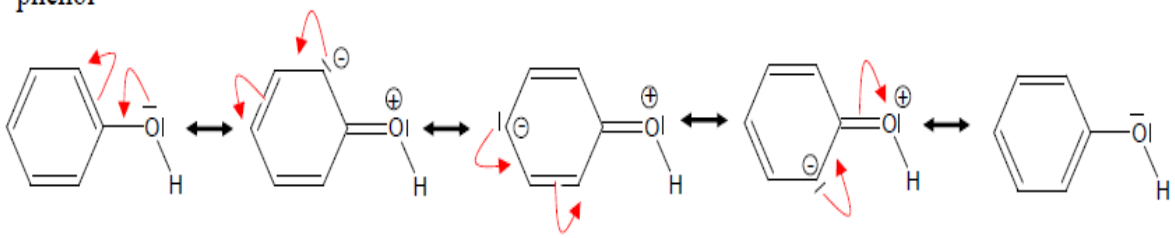
➢ **Influence de l'effet mésomère sur la basicité et l'acidité :**

a) Sur l'acidité :

Exemple : comparer l'acidité du phénol et cyclohexanol.



phénol



❖ L'acidité du phénol est plus forte que celle du cyclohexanol car le doublet de l'oxygène participe à la mésomérie, alors il porte une charge positive donc son électronégativité augmente et la liaison OH est plus polaire, alors la libération de H+ est facile, phénomène qui n'existe pas dans le cyclohexanol.

b) Sur la basicité :

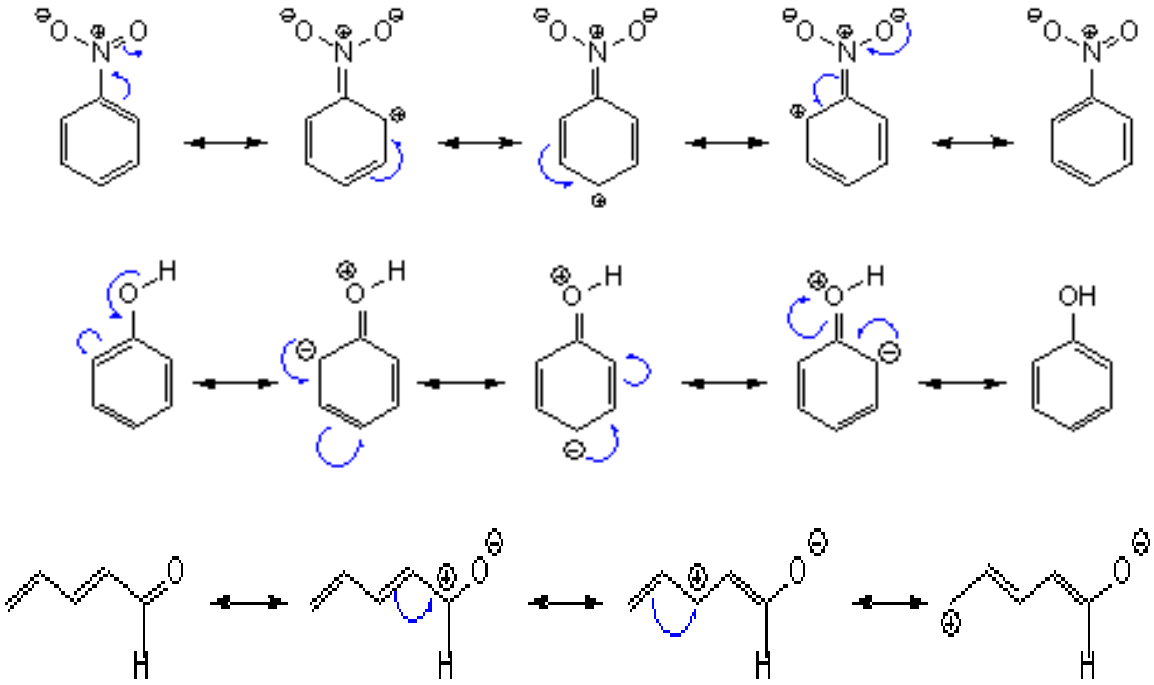
Exemple : comparer la basicité de l'aniline et de du cyclohexanamine.

Le cyclohexanamine est plus basique que l'aniline, parce que dans l'aniline le doublet est moins disponible, car il participe à la mésomérie avec le noyau benzénique.

➢ **Remarques**

a- Dans certaines molécules il ya concurrence entre l'effet inductif et l'effet mésomère, alors l'effet mésomère l'emporte, car les électrons Л sont plus mobiles que les électrons des liaisons sigma δ.

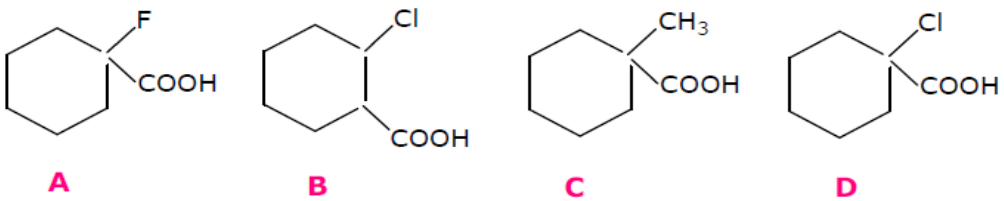
b- L'effet mésomère peut se propager le long d'une chaine si la molécule contient un système conjugué ininterrompu (ne s'arrête pas).



Exercices d'application

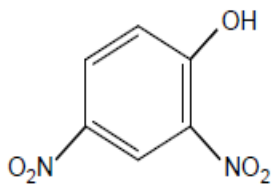
Exercice1

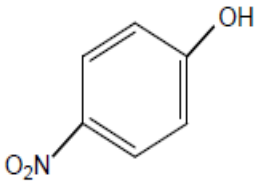
Classer les molécules suivantes par ordre d'acidité croissante:

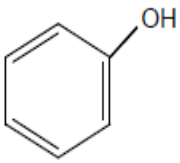


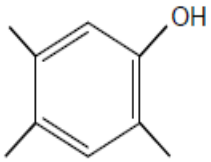
Exercice 2

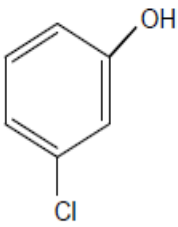
Les valeurs des pKa des phénols représentés ci-dessous sont approximativement : 4, 7, 9, 10 et 11. Attribuer à chaque phénol, le pKa correspondant :











Solutions

Solution de l'exercice 1

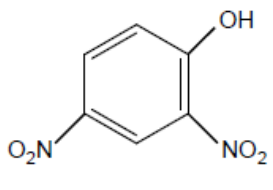
C < B < D < A

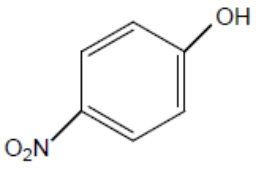
< : Moins acide que

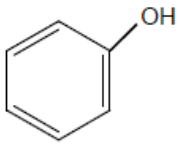
Les halogènes exercent des effets inductifs attractifs « -I » qui augmentent la polarité de la liaison O-H ce qui facilite la libération de H+ et augmentent donc l'acidité. Par contre le groupe alkyle CH_3 qui exerce un effet inductif donneur « +I » diminue la polarité de la liaison O-H ce qui diminue l'acidité.

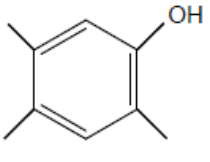
A est le plus acide vu que le Fluor possède un effet « -I « plus fort que le Chlore.

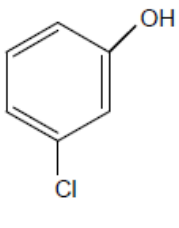
Solution de l'exercice 2











pKa 4 7 10 11 9

Les groupements NO_2 (électroattracteur « -M ») augmentent l'acidité du phénol (augmentent la polarité de la liaison O-H)

Le chlore dans la mésomérie exerce un effet attracteur « -I » qui stabilise la forme anionique phénolate, d'où un caractère plus acide que le phénol.

Les groupements méthyls sont des électrodonneurs qui exercent un effet « +I » et enrichissent le cycle benzénique en électrons, ce qui diminue la polarité de la liaison O-H. Par conséquent le 2,4,5-triméthylphénol est moins acide que le phénol.

Chapitre V

Les intermédiaires fonctionnels

CHAPITRE V : Les intermédiaires fonctionnels

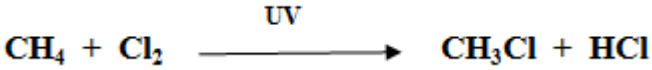
V-1) Introduction :

On appel mécanisme la façon dont se déroule une réaction chimique. Le mécanisme réactionnel décrit toutes les étapes franchies par le système chimique pour passer de l'état initial (réactif) à l'état final (état produit) par rupture et formation de liaisons

V-2) Classification des réactions selon leurs bilans :

Les réactions organiques sont classées en 4 grandes réactions

a- **Réaction de substitution :** Dans une réaction de substitution, il y a remplacement d'un atome ou groupe d'atomes par un autre atome ou groupe d'atomes dans une molécule. Exemple :



Le chlore a remplacé l'hydrogène dans le méthane, l'hydrogène est substitué par le chlore dans le méthane.

b- **Réaction d'addition :** Ce type de réaction est rencontré dans les composés insaturés. Une molécule diatomique se fixe sur la double ou triple liaison après qu'elle soit fragmentée en deux parties.

Exemple:



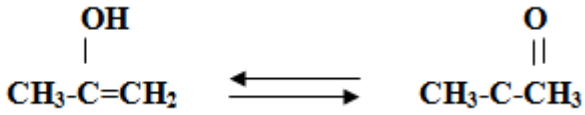
c- **Réaction d'élimination:** Elle correspond à la formation d'une liaison π suite au depart de deux atomes liés au carbone. Cette réaction de déshydratation se fait en milieu acide.

Exemple:



a- Réaction de réarrangement ou transposition : Un ou plusieurs atomes changent de place dans la molécule

Exemple



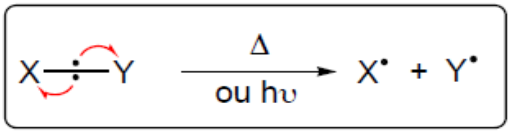
V-3) Aspect électronique d'une réaction chimique :

V-3-1.Mode de rupture des liaisons chimiques :

V-3-1-1 Rupture homolytique ou homopolaire

a- Formation d'un radical libre :

Lorsqu'une liaison est covalente pure ou peu polarisée, la rupture se fait par effet de la chaleur ou de rayonnement lumineux, et chaque fragment emporte un électron du doublet de liaison pour former un radical libre. (homo=même, hypo= différent)

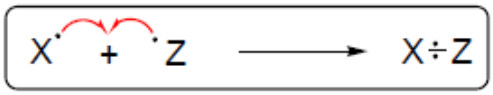


Dans la rupture homolytique d'une liaison (homolyse de liaison) chaque atome participant à la liaison reprend l'e-qu'il avait mis en commun en formant la liaison covalente. La durée de vie d'un radical est très coute.

Formation

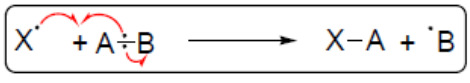
Le radical formé peut réagir de trois manières distinctes :

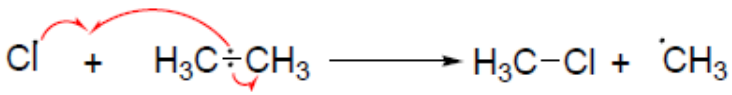
- **Se lier à un autre radical libre**



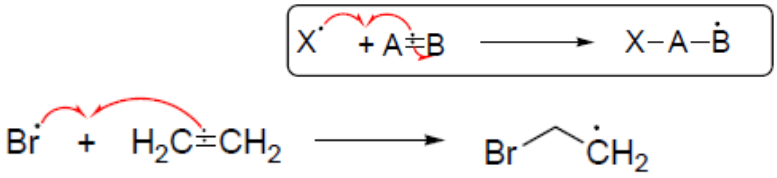


- **Attaquer une liaison covalente**

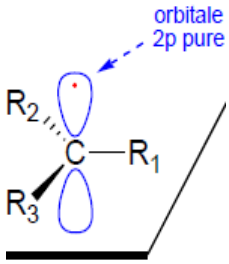




➢ **Attaquer une liaison π d'une molécule neutre**



b- Structure et stabilité du radical libre :



❖ **Structure**

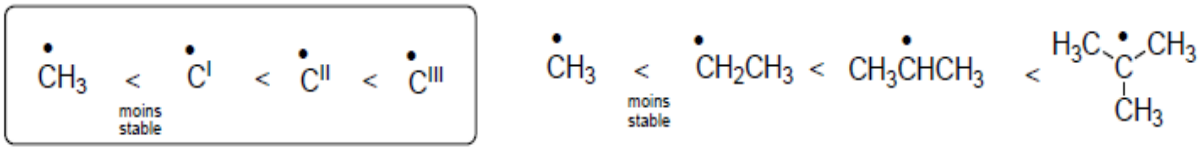
➢ Les radicaux possèdent une structure plane

➢ L'hybridation du carbone fonctionnel est sp^2

➢ L'électron célibataire occupe l'orbitale «2p» qui n'est pas hybridée.

❖ **Stabilité**

Le radical est d'autant plus stable qu'il est plus substitué (protégé). C'est la stabilité par encombrement stérique << le gène stérique >>.



V-3-1-2. Rupture hétérolytique ou hétéropolaire :

a. Formation d'un carbocation :

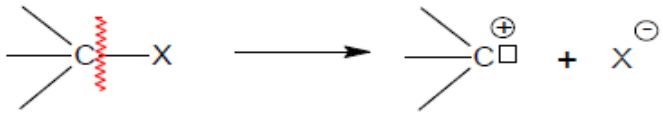
➢ **Géométrie**

Les carbocations possèdent six électrons. Ils disposent d'une géométrie plane ; leurs hybridation est sp^2. Ils possèdent une orbitale vide p.

➢ **Formation**

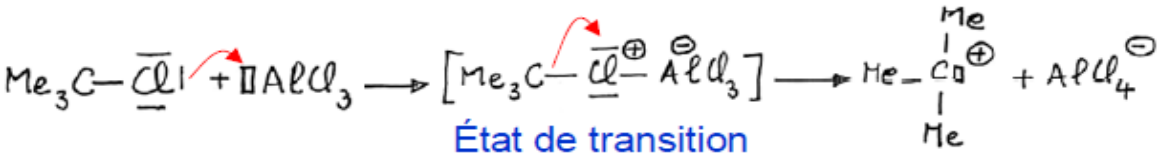
Elle se présente dans une liaison polarisée, le doublet électronique est pris par l'atome le plus électronégatif l'or de la rupture. L'atome de carbone possède alors une orbitale atomique vide (lacune électronique) et se trouve chargé positivement.

Exemple :

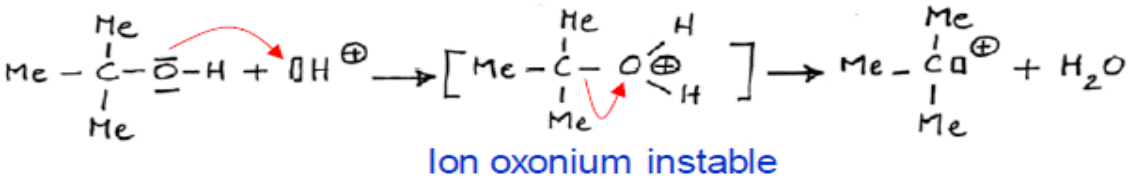


C^+ est appelé **carbocation** ou **carbonium.** Sa structure n'est pas pyramidale (il n'ya pas d'é) : structure trigonale.

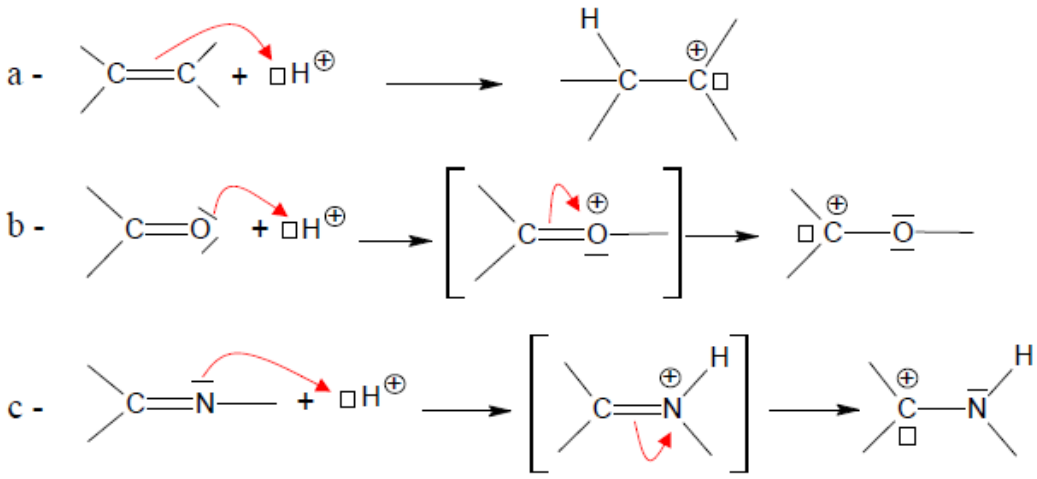
➢ **Action des acides de Lewis sur les alcanes halogénés**



➢ **Action des protons sur les alcools**

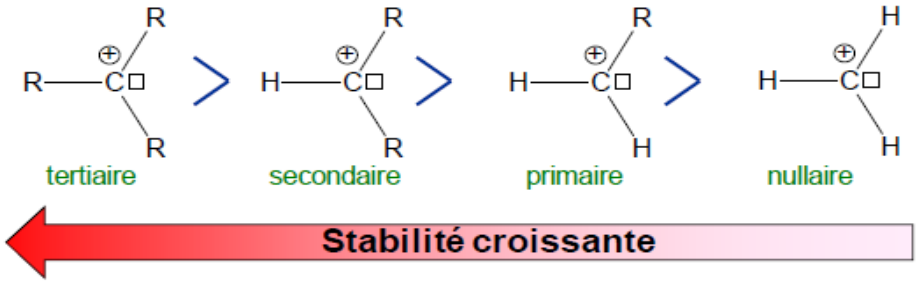


➢ **Action de H^+ sur les doubles liaisons :**

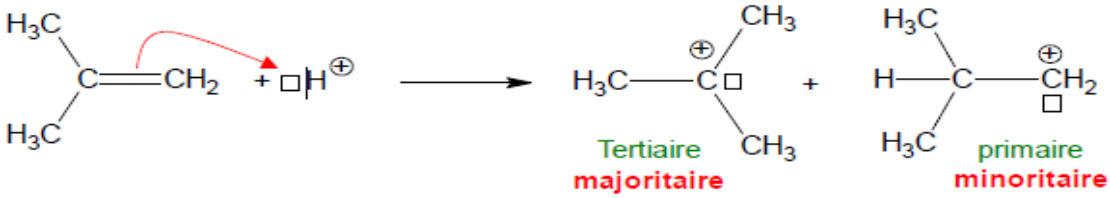


b. Stabilité du carbocation : L'encombrement stérique stabilise le carbocation, l'effet inductif donneur des groupes alkyls stabilise le carbocation car il compense la charge positive (diminue) ce qui diminue sa réactivité.

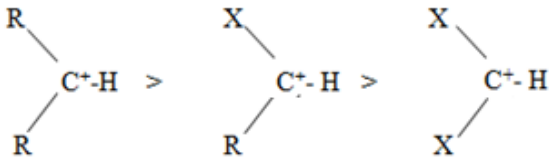
➢ Effet inductif



L'addition de H+ sur une double liaison conduira à formation du carbocation le plus stable (le plus substitué). Exemple :

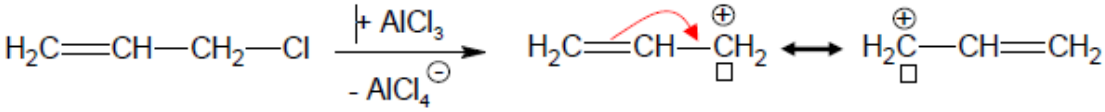


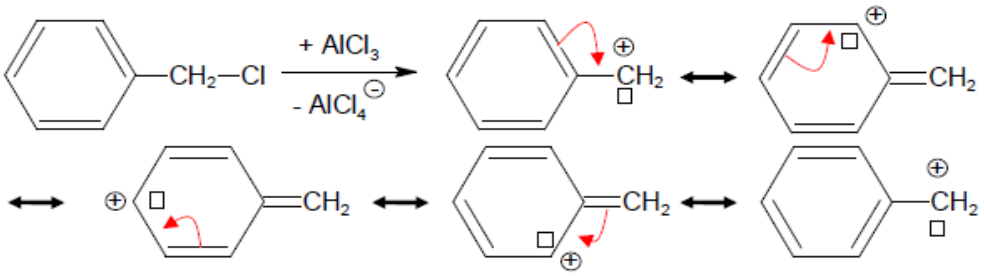
L'effet inductif (-I) déstabilise le carbocation car il augmente sa charge positive ce qui augmente sa réactivité.



➢ **Effet mésomère**

L'existence de plusieurs formes limites mésomères engendre une délocalisation de la charge positive qui se partage entre plusieurs sites, ce qui augmente la stabilité du carbocation. L'effet mésomère +M stabilise donc les carbocations. En voici quelques exemples.





La charge positive est partagée entre 4 sites

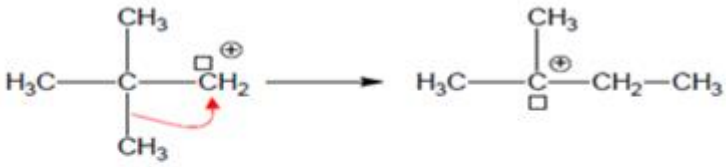
- **Réarrangement des carbocations**

Cette réaction engendre une transposition par déplacement d'un atome d'hydrogène ou d'un groupe alkyl avec leurs électrons sur le carbocation.

Exemple 1:



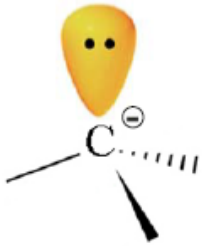
Exemple 2:



Exemple 3:



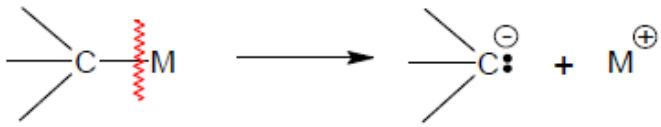
c- Formation d'un carbanion : Si l'atome de carbone est plus électronégatif il prend le doublet électronique et se charge négativement.



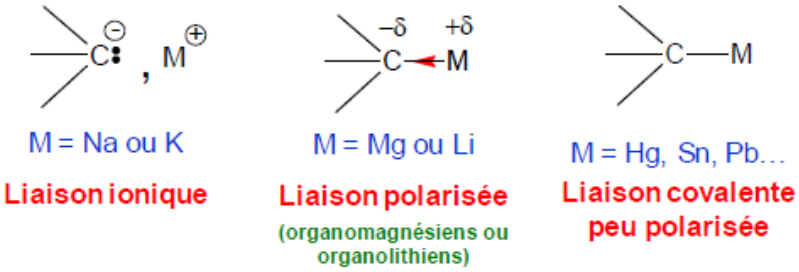
- **Géométrie :** Les carbanions possèdent 8 électrons, leurs géométrie est tétraédrique et sont hybridés sp3:

- **Formation**

Le carbanion se forme suite à une rupture hétéropolaire entre un carbone et un autre atome d'électronégativité inférieure à celle du carbone (métaux alcalins ou alcalino-terreux).

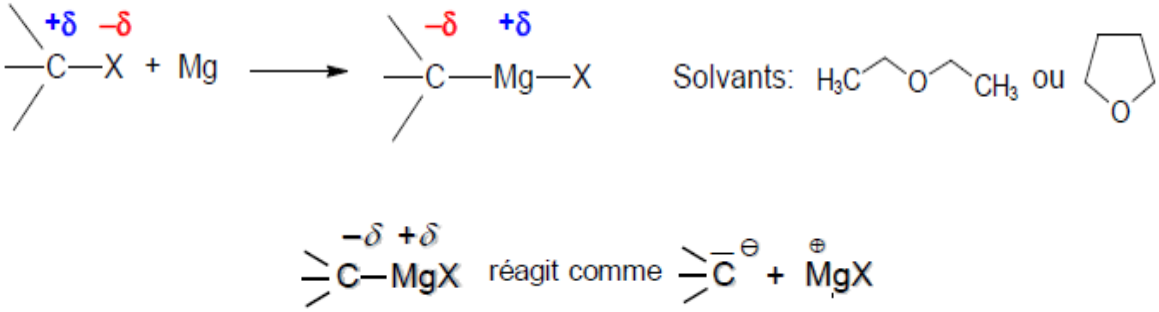


Pour une liaison carbone-métal, plus le métal est électropositif, plus la liaison est polarisée



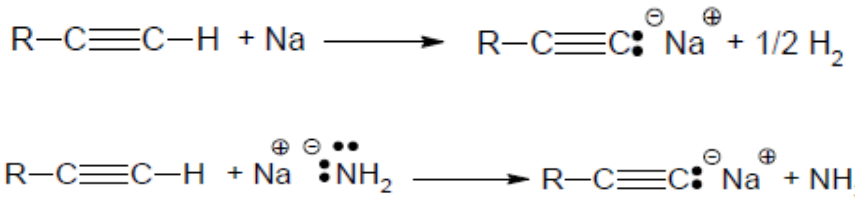
- **Formation du carbanion par l'intermédiaire du réactif de Grignard RMgX :**

Le carbanion peut se former lors de la synthèse des alcanes dans l'étape intermédiaire :



Le doublet est porté par le carbone

- **Formation à partir d'alcynes vrais**

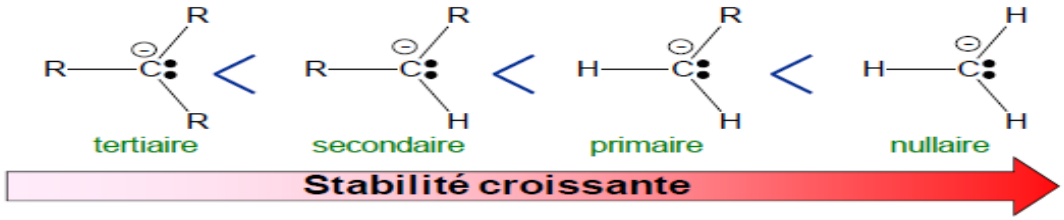


Alcyne vrai est un alcyne monosubstitué.

d- Stabilité du carbanion :

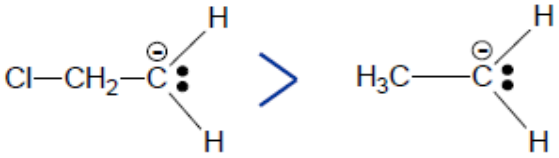
L'effet inductif donneur (+I) et mésomère donneur (+M) déstabilisent les carbanions.

➢ Effet inductif

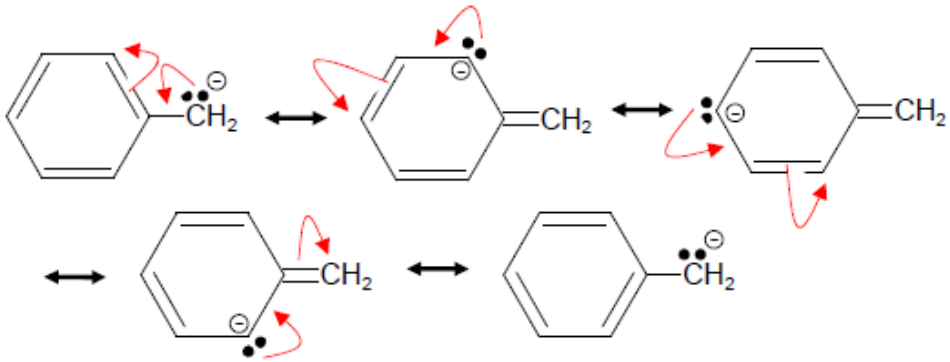


Les électro-donneurs augmentent la charge négative du carbanion donc augmentent sa réactivité et diminuent sa stabilité. Par contre l'effet (-I) et –(M) stabilisent les carbanions.

Exemple 1 : Effet inductif attractif (-I)



Exemple 2 : Effet mésomère attracteur (-M)



La charge négative est partagée entre 4 atomes

➢ **Remarque :** le radical libre, le carbocation et le carbanion sont appelés les intermédiaires de réaction.

première, celle qu'on doit transformer), et un réactif, qui est un intermédiaire qui peut être électrophile (cherche des électrons), nucléophile ou neutre.

A) Réactif électrophile : (exemple : les cations, les X).

Ils présentent une charge positive, localisé soit sur le carbone, soit sur un hétéroatome ou présente une lacune électronique. Ils réagissent avec les carbanions et ils sont appelés réactifs «électrophile » noté $\mathbf{E^+}$, ils sont accepteurs d'électrons ou encore acide de Lewis.

Exemple :

- Les cations ; $\mathbf{H^+}$, $\mathbf{NO_2^+}$, $\mathbf{X^+}$, $\mathbf{R^+}$.
- Les molécules possédants une lacune électronique : □$\mathbf{AlCl_3}$, □$\mathbf{ZnCl_2}$, □$\mathbf{BH_3}$, □$\mathbf{FeBr_3}$, □$\mathbf{FeCl_3}$, □$\mathbf{Fe_3}$, □$\mathbf{BF_3}$ (des électrophile: chercheurs d'électrons)

B) Réactif Nucléophile :

Ils présentent une charge négative sur le carbone ou sur un hétéroatome, ou un doublet d'électron libre, ils attaquent les centres électro défissions (déficit : manque d'électron) : « carbocation », Ils sont appelés réactifs « Nucléophile » noté $\mathbf{N^+}$, ils sont aussi des bases de Lewis.

Exemple :

- Les anions : $\mathbf{OH^-}$, $\mathbf{X^-}$, $\mathbf{RO^-}$, $\mathbf{R^-}$, $\mathbf{CN^-}$.
- Les molécules ayant un doublet libre : $\mathbf{H_2\overline{O}}$, $\mathbf{R\overline{N}H_2}$, $\mathbf{R\overline{O}H}$. (Nucléophile).

C) Principaux mécanismes réactionnels :

C'est la nature du réactif qui détermine le type du mécanisme réactionnel selon lequel une réaction se déroule et on distingue :

1) **Réaction de substitution :** ♣Radicalaire. $\mathbf{S_R}$
   ♣ Electrophile.$\mathbf{S_E}$
   ♣ Nucléophile. $\mathbf{S_N}$
2) **Réaction d'addition :** ♣Radicalaire. $\mathbf{A_R}$
   ♣ Electrophile. $\mathbf{A_E}$
   ♣ Nucléophile $\mathbf{A_N}$
3) **Réaction d'élimination**

4) Réaction de réarrangement : ♣Transposition.

♣ Radicalaire.

1. Réactions de substitution

On distingue 3 classes de réactions de substitution et cela en fonction des réactifs mis en jeu**.**

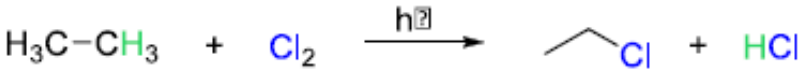
- **Substitution Nucléophile (SN) :** Une réaction est dite SN lorsque le réactif est riche en électrons. Exemple.



- **Substitution Electrophile (SE) :** Une réaction est dite SE lorsque le réactif est pauvre en électrons. Exemple



- **Substitution Radicalaire (SR) :** Une réaction est dite SR lorsque le réactif est un radical. Exemple :



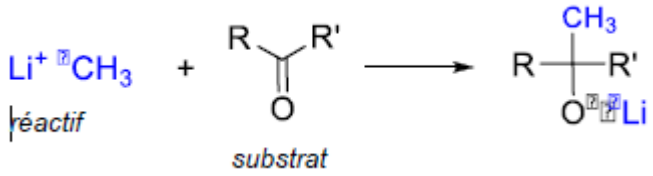
Coupure homolytique de Cl_2 pour former 2 x Cl° (espèce réactive)

2. Réactions d'addition

On distingue l'addition électrophile AE, l'adition nucléophile AN et l'addition radicalaire AR:

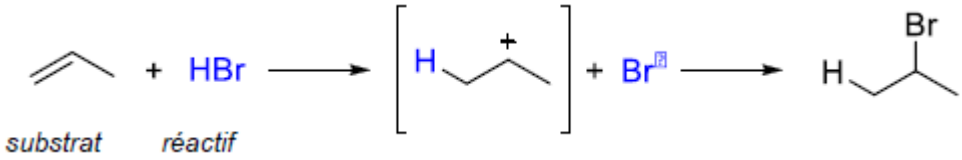
- **Addition Nucléophile (AN)**

La réaction d'addition est dite nucléophile si le premier groupement additionné est nucléophile c'est-à-dire riche en électrons. Exemple :



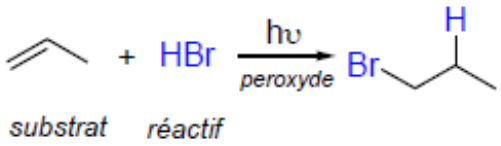
- **Addition Electrophile (AE)**

La réaction d'addition est dite électrophile si le premier groupement additionné est électrophile c'est-à-dire pauvre en électrons. Exemple :



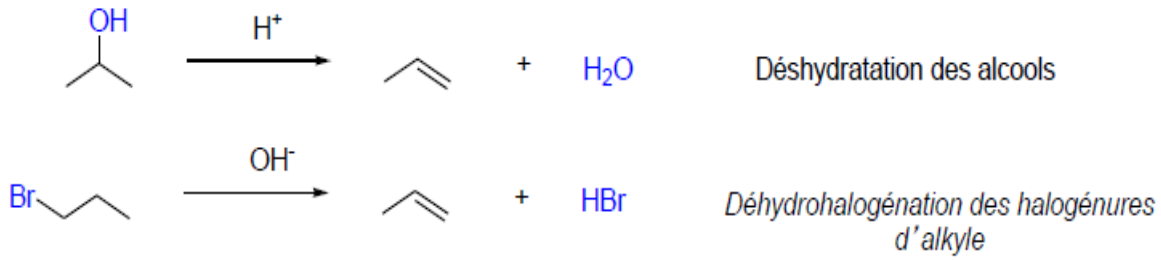
- **Addition radicalaire (AR)**

La réaction d'addition est dite radicalaire(AR) lorsque l'atome ou le groupement additionné est un radical libre. Exemple :

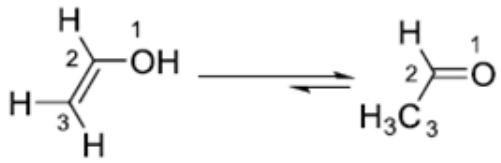


3. Réactions d'élimination

Suite aux réactions d'élimination il y a formation de doubles liaisons. Exemples :



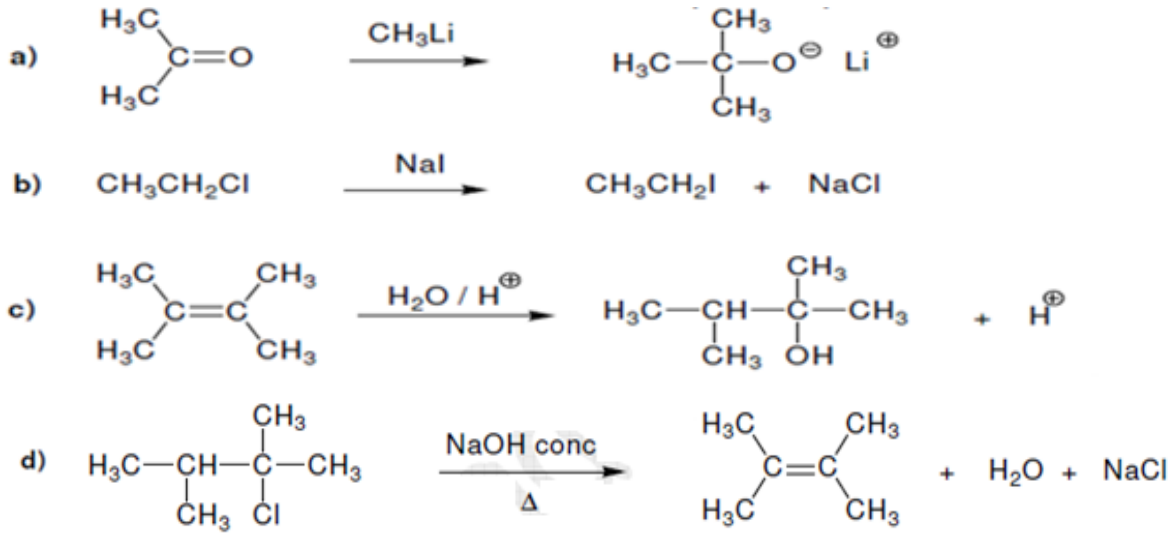
4. Réactions de réarrangement : ou transposition. Exemple :



Exercices d'application

Exercice 1

Indiquer le nom du mécanisme réactionnel dans les réactions suivantes



Solution

a) Addition nucléophile AN

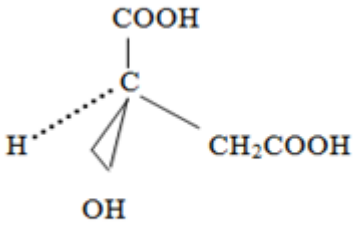
b) Substitution nucléophile SN (carbone primaire SN2)

c) Addition électrophile AE

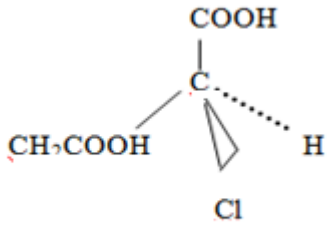
d) Elimination.

Exercice 2

Soit les composes A et B représentés en projection de Cram comme suit:

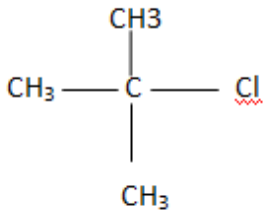


(A)



(B)

1) Donner la configuration absolue des carbones asymétriques
2) Le compose (A) s'obtient par action de KOH dilué sur le compose (B), de quel type de reaction s'agit-il ?
3) Donner le mécanisme ainsi que l'équation de vitesse de cette réaction
4) Dans les mêmes conditions de réaction, KOH diluée réagit avec le compose (C) repésenté ,ci-dessous, en projection de Fischer



(C)

- Donner le composé obtenu.
- Le mécanisme de la réaction est – il le même que précédement.
- Donner l'équation de vitesse de cette reaction

5- L'addition de HBr sur le **3-3-3-trifluoroprop-1-ène** donne un composé D majoritaire plus stable , donner la réaction correspondante, Expliquer.

Références bibliographiques

[1] F. A. Carrey; R. J. Sundberg, Advanced Organic Chemistry part A and B, Kluwer Academics 2000.

[2] G. M. Dumas, Chimie organique, structures et réactivités, Tome 1, Livre, 1990

[3] G .M. Dumas, Chimie organique, fonctions d'intérêt biologique, Tome 2, Livre, 1990

[4] M, J. Kajima, Chimie organique : Mécanismes réactionnels utiles, Livre, 2009.

[5] L. Norman, Chimie organique : Applications : volume 3, Livre, 1997

[6] K. Melania, Chimie organique, Cours et exercices corrigés, Livre, 2006

[7] P. Arnaud, Cours de chimie organique, 15ème Edition Dunod.