

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

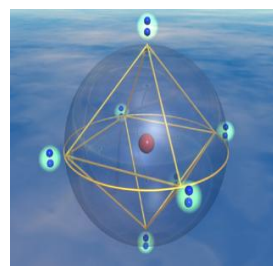
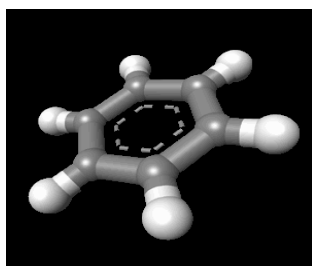
Ecole Nationale  
Supérieure de Biotechnologie  
*Taoufik KHAZNADAR*



المدرسة الوطنية  
العليا في البيوتكنولوجيا  
توفيق خزندار

## Cours de Chimie Organique

Filière : Biotechnologie, Chimie, Médecine, SNV et  
Pharmacie.



Réalisé par :

*Dr. Sara BOUSSAÏA*

Année universitaire : 2018 /2019

# Préface

Le présent polycopié s'adresse principalement aux étudiants de deuxième année du cycle préparatoire en Biotechnologie. Il correspond au programme du module Chimie organique 1 (Chimie organique générale). Cependant, il pourra rendre un service très utile aux étudiants et enseignants des filières : biochimie, chimie, médecine et pharmacie de toutes les années du cycle gradué, licence et master. Son programme regroupe les bases fondamentales de chimie organique les plus utilisées pour caractériser les produits de synthèse organique ou les produits naturels.

Ce polycopié est le fruit des années d'enseignement que j'ai effectuées dans le module Chimie organique. Les cours sont présentés de façon détaillée et simplifiée ; plusieurs exemples sont donnés pour faciliter la compréhension. Une série d'exercices d'application est donnée à la fin du polycopié.

Le cours de Chimie organique est divisé en cinq chapitres :

Le chapitre zéro s'appuie sur les connaissances de notions de base acquises en première année dans le cours de Chimie générale, à savoir : le Modèle de Lewis, la règle de l'octet, la géométrie des molécules, qui sont indispensables et nécessaires pour entamer l'étude de la Chimie organique.

Le premier chapitre est réservé à la définition de la Chimie organique, la théorie d'hybridation, la corrélation de l'hybridation avec la théorie VSEPR, ainsi que les différentes écritures des molécules organiques.

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

Le troisième chapitre traite l'isomérisation des molécules organiques en partant de l'isomérisation plane (isomérisation de constitution et tautomérisation) à la stéréo-isomérisation conformationnelle et la stéréoisomérisation configurationnelle (isomérisation optique et isomérisation géométrique). Il aborde également la représentation des molécules en 3D.

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

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

Ce polycopié contient également des exercices de TD et des sujets de concours pour permettre aux étudiants de mieux assimiler les concepts présentés et de se préparer efficacement aux évaluations. J'espère que ce polycopié sera apprécié par mes collègues et par les étudiants et je serai heureuse de recevoir leurs avis et suggestions afin de l'améliorer.

---

# Table des Matières

---

## Préface

## Chapitre 0 : Structure électronique et géométrie des molécules

I. Modèle de Lewis de la liaison covalente .....	1
I.1. Structure de Lewis des atomes .....	1
I.2. Hypothèse de Lewis : la liaison covalente .....	1
I.3. Formation de la liaison covalente .....	2
II. Règle de l'octet.....	2
II.1. Limites de la règle de l'octet.....	2
II.1.1.Composés déficients en électrons .....	3
II.1.2. Composés hypervalents .....	3
III. Construction des représentations de Lewis .....	5
III.1. Règles d'écriture du diagramme de Lewis .....	5
III.1.1.La charge formelle et les structures de Lewis .....	6
III.2.Insuffisance du modèle de Lewis .....	7
VI. Prédiction de la géométrie des molécules : Théorie de Gillespie (VSEPR) .....	7
VI.1.Introduction .....	7
VI.2. Principe de la méthode VSEPR .....	7
VI.2.1. Règles de Gillespie .....	9
VI.3.Valeurs réelles des angles de liaison .....	18
VI.3.1.Influence du nombre de paires non liantes .....	18
VI.3.2.Influence de l'électronégativité de l'atome central.....	18
VI.3.3. Influence de l'électronégativité des ligands .....	19
VI.3.4.Influence des liaisons multiples .....	19

## Chapitre I: Introduction à la Chimie organique

Partie I : Définition de la Chimie organique.....	20
Partie II : Hybridation.....	22
II.1. Introduction.....	23
II.2. Définition de l'hybridation.....	23
II.3.Types d'hybridation.....	24
II.3.1.L'hybridation $sp^3$ .....	25
II.3.2. L'hybridation $sp^2$ .....	26
II.3.3. L'hybridation $sp^1$ .....	28
II.4. Recouvrement des orbitales atomiques .....	31
II.4.1. Liaison sigma ( $\sigma$ ) .....	32
II.4.1.1.Recouvrement axial.....	32
II.4.2. Liaison pi ( $\pi$ ).....	33
II.4.2.1.Recouvrement latéral.....	33
II.5. Calcul de l'hybridation d'un atome dans une molécule.....	33
II.6.Corrélation avec la théorie VSEPR.....	36
Partie III : Ecriture des molécules organiques.....	37
III.1. La formule brute.....	37
III.2. Formule développée.....	37
III.2.1. Classification des atomes de carbone.....	37
III.3.Formule semi-développée.....	38
III.4.Formule compacte.....	38
III.5. Formule topologique .....	39
III.6. Degré d'insaturation.....	39

## Chapitre II: Nomenclature En Chimie Organique

I. Généralités.....	40
I.1. Hydrocarbures saturés acycliques : les alcanes .....	41
I.1.1. Hydrocarbures saturés ramifiés acycliques.....	42
I.1.1.1. Numérotation de la chaîne.....	42
I.1.1.2. Indices et signes.....	43
I.1.1.3. Ramifications multiples.....	43
I.2 Hydrocarbures insaturés acycliques.....	45

I.2.1. Hydrocarbures à doubles liaisons : les alcènes (les oléfines).....	46
I.2.2. Hydrocarbures à triples liaisons : les alcynes.....	46
I.2.3. Hydrocarbures avec doubles et triples liaisons.....	47
I.3. Hydrocarbures monocycliques saturés et insaturés.....	48
I.3.1. Hydrocarbures monocycliques saturés.....	48
I.3.2. Hydrocarbures monocycliques insaturés.....	49
I.3.3. Hydrocarbures monocycliques aromatiques.....	49
I.4. Hydrocarbures bicycliques.....	52
I.4.1. Les hydrocarbures bicycliques avec un carbone commun.....	52
I.4.2. Hydrocarbures bicycliques avec deux carbones en commun.....	53
I.5. Polyaromatiques condensés.....	55
II. Composés fonctionnels.....	56
II.1. Définition d'une fonction.....	56
II.2. Détermination du nom d'une molécule comportant plusieurs groupements fonctionnels.....	56
II.2.1. Fonction principale (prioritaire).....	58
II.3. Acides carboxyliques RCOOH (acides alcanoïques).....	61
II.4. Anhydrides d'acides R-CO-O-CO-R' .....	62
II.5. Esters RCOOR' .....	63
II.6. Halogénures d'acides ou d'acyles (R-CO-X).....	63
II.7. Amides (alcanamides).....	64
II.8. Les nitriles.....	65
II.9. Les aldéhydes R-CHO.....	66
II.10. Cétones R-CO-R' .....	67
II.11. Alcools R-OH (alcanols).....	67
II.12. Amines (alcanamines).....	68
II.13. Ethers R-O-R' (alkoxyalcanes).....	70
<b>Chapitre III : Isoméries et Stéréoisoméries</b>	
I. Isomérie plane ou de constitution.....	71
I.1 Définition.....	71
I.2. Isomérie de chaîne.....	71
I.3. Isomérie de position.....	71
I.4. Isomérie de fonction.....	72
II. Représentation conventionnelle des molécules organiques.....	73

II.1. Représentation projective ou convention de Cram.....	73
II.2. Représentation perspective (cavalière).....	74
II.3. Représentation de Newman.....	75
II.4. Représentation de Fischer.....	75
III. Stéréoisomérisation de configuration (chiralité).....	84
III.1. Définition de la stéréoisomérisation.....	84
III.2. La chiralité.....	85
III.3. Configuration d'un centre asymétrique.....	89
III.3.1. Notations R et S : Règles de Cahn, Ingold et Prelog (CIP).....	89
III.3.2. Notations L et D.....	93
III.4. Les énantiomères et les diastéréoisomères.....	94
III.4.1. Définitions.....	94
III.4.2. Propriétés comparées d'énantiomères.....	96
III.4.3. Propriétés physiques des énantiomères et diastéréoisomères.....	98
III.4.4. Activité optique.....	98
IV. Stéréoisomérisation de configuration (Z/E et cis/trans).....	103
IV.1. Définition (rappel).....	103
IV.2. La diastéréoisomérisation Z/E.....	104
IV.3. La diastéréoisomérisation cis/trans.....	105
V. Stéréoisomérisation de conformation.....	106
V.1. Définition.....	106
V.2. Les composés acycliques.....	107
V.2.1. Cas de l'éthane.....	107
V.2.2. Cas du butane.....	108
V.3. Les composés cycliques.....	109
V.3.1. Le cyclohexane.....	109
V.3.2. Cyclohexanes substitués.....	112
<b>Chapitre IV : Effets électroniques</b>	
Partie I : Polarité et polarisation des liaisons.....	114
I.1. Répartition électronique dans les molécules organiques.....	114
I.2. Notion d'électronégativité.....	114
Partie II : Effets inductifs et mésomères.....	115
II.1. Introduction.....	115
II.2. Effet inductif.....	117

II.2.1.Effet inductif et longueur de chaîne.....	117
II.3.Effet mésomère.....	117
II.3.1.Les principaux systèmes conjugués.....	120
II.3.2.Poids des formes limites.....	124
Partie III : Acidité et basicité selon Brönsted.....	125
III.2.Acidité et basicité selon Lewis.....	125
III.3.Application des effets électroniques.....	125
III.3.1. L'acidité.....	125
III.3.2.La basicité.....	128

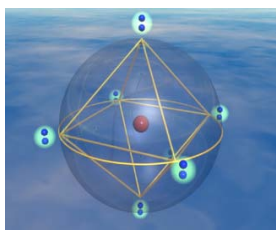
## **Chapitre V : Les réactions organiques et les mécanismes réactionnels**

I. Généralités sur le déroulement des réactions organiques.....	129
I.1. Définitions.....	129
I.2. Réactions concertées et multi-étapes.....	129
I.3. Mécanisme réactionnel.....	131
I.3.1. Introduction.....	131
I.3.2. Les réactifs.....	132
I.3.3. Les intermédiaires réactionnels.....	133
II. Les grands types de réactions organiques.....	136
II.1. Les réactions de substitution nucléophile (SN).....	136
II.1.1. Définition.....	136
II.1.2. Réaction de substitution nucléophile du deuxième ordre (SN2).....	137
II.1.3. Réaction de substitution nucléophile du premier ordre (SN1).....	140
II.2. Les réactions d'élimination (E).....	142
II.2.1. Définition.....	142
II.2.2. Réaction d'élimination du deuxième ordre (E2).....	143
II.2.3. Réaction d'élimination du premier ordre (E1).....	145
II.2.4. Compétition SN/E.....	147
II.3. Les réactions d'addition sur la double liaison.....	147
II.3.1. Généralité.....	147
II.3.2. Addition électrophile.....	148
II.3.3. Hydrogénation.....	151
II.3.4. Addition radicalaire.....	152
II.3.5. Réactions d'oxydation.....	153

III. Les organométalliques.....	155
III.1.Les organomagnésiens (réactifs de Grignard).....	155
III.1.1.Généralités.....	155
III.1.2.Réactions d'addition.....	156
<b>Travaux Dirigés.....</b>	<b>159</b>
<b>Références.....</b>	<b>182</b>

# *Chapitre 0*

## *Structure électronique et géométrie des molécules*



## *Plan du cours*

### **I. Modèle de Lewis de la liaison covalente**

#### **I.1. Structure de Lewis des atomes**

#### **I.2. Hypothèse de Lewis : la liaison covalente**

#### **I.3. Formation de la liaison covalente**

### **II. Règle de l'octet**

#### **II.1. Limites de la règle de l'octet**

##### **II.1.1. Composés déficients en électrons**

##### **II.1.2. Composés hypervalents**

### **III. Construction des représentations de Lewis**

#### **III.1. Règles d'écriture du diagramme de Lewis**

##### **III.1.1. La charge formelle et les structures de Lewis**

#### **III.2. Insuffisance du modèle de Lewis**

### **VI. Prédiction de la géométrie des molécules : Théorie de Gillespie (VSEPR)**

#### **VI.1. Introduction**

#### **VI.2. Principe de la méthode VSEPR**

##### **VI.2.1. Règles de Gillespie**

#### **VI.3. Valeurs réelles des angles de liaison**

##### **VI.3.1. Influence du nombre de paires non liantes**

##### **VI.3.2. Influence de l'électronégativité de l'atome central**

##### **VI.3.3. Influence de l'électronégativité des ligands**

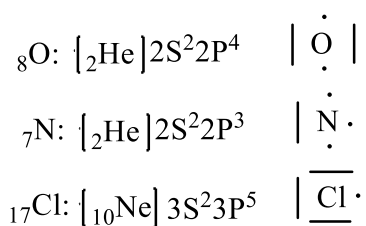
##### **VI.3.4. Influence des liaisons multiples**

## I. Modèle de Lewis de la liaison covalente

### I.1. Structure de Lewis des atomes

- La structure de Lewis d'un atome est une représentation symbolique des électrons de valence de cet atome dans son état fondamental.
- Dans cette représentation, on répartit les électrons sur 4 emplacements comportant chacun au maximum deux électrons en occupant le maximum d'emplacement (sauf pour l'hydrogène et l'hélium).
- Autour du symbole de l'élément, on schématise les électrons de valence «célibataires» par des points et les électrons de valence « appariés » par des tirets formant ainsi un *doublet non liant*.
- Lorsqu'une case est vide, on la représente par un rectangle et on parle de *lacune électronique*.

Dans le cas de l'oxygène, l'azote et le chlore, on obtient :

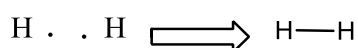


### I.2. Hypothèse de Lewis : la liaison covalente

La liaison covalente simple résulte de la mise en commun de 2 électrons de valence entre 2 atomes. Elle correspond à la formation d'un doublet d'électrons appelé **doublet liant**.



**Exemple :** di-hydrogène H<sub>2</sub>



- Le schéma représentant l'ensemble des doublets liants et non liants ainsi que les éventuelles lacunes électroniques au sein d'une molécule s'appelle schéma de Lewis de cette molécule.

Eau:  $\text{H}_2\text{O}$

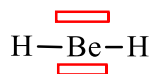
The diagram illustrates the Lewis structure of water ( $\text{H}_2\text{O}$ ). On the left, the text "Eau:  $\text{H}_2\text{O}$ " is shown. To its right is a Lewis structure of water. The oxygen atom (O) is at the center, with two hydrogen atoms (H) bonded to it. The oxygen atom has two lone pairs of electrons, represented by pairs of dots above and to the left of the O. Each hydrogen atom has one lone pair of electrons, represented by a pair of dots below each H. A large arrow points from this structure to another structure on the right. This second structure shows the same water molecule, but with the lone pairs on the oxygen atom represented by two lines (bonds) pointing upwards and to the left. The hydrogen atoms still have their lone pairs represented by dots. To the right of this structure, there are two labels with arrows pointing to the lone pairs on the oxygen atom: "Doublet non liant ou doublet libre" (top) and "Doublet liant" (bottom).

Difluor: F <sub>2</sub>	$\begin{array}{c} \overline{\text{F}} \cdot \\ \cdot \overline{\text{F}} \end{array} \Rightarrow \begin{array}{c} \overline{\text{F}} - \overline{\text{F}} \end{array}$	Liaison simple: 1 liaison $\sigma$
Dioxygène :O <sub>2</sub>	$\begin{array}{c} \cdot \text{O} \cdot \\ \cdot \text{O} \cdot \end{array} \Rightarrow \begin{array}{c} \text{O} = \text{O} \end{array}$	Liaison double: 1 liaison $\sigma$ 1 liaison $\pi$
Diazote: N <sub>2</sub>	$\begin{array}{c} \cdot \text{N} \cdot \\ \cdot \text{N} \cdot \end{array} \Rightarrow \begin{array}{c} \text{N} \equiv \text{N} \end{array}$	Liaison triple: 1 liaison $\sigma$ 2 liaisons $\pi$

## 2

### II.1.1. Composés déficitants en électrons

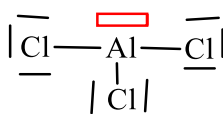
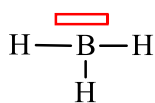
- Hydruure de béryllium  $\text{BeH}_2$  ( $4\text{Be} : [\text{He}] 2s^2$ )



Déficience de 4 électrons (2 paires) par rapport à l'octet.

- L'hydruure de bore ( $5\text{B} : [\text{He}] 2s^2 2p^1$ ) et le chlorure d'aluminium ( $13\text{Al} : [\text{Ne}] 3s^2 3p^1$ ).

Déficience de 2 électrons par rapport à l'octet.



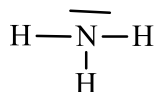
### Rappel

**Acide de Lewis** : Toute molécule possédant une case quantique vide sera appelée acide de Lewis. **Exemple** :  $\text{AlCl}_3$

Les acides de Lewis seront avides d'électrons (pour compléter leur couche de valence) on dira que ce sont des électrophiles.

**Bases de Lewis** : Toute molécule possédant un doublet libre sera appelée base de Lewis.

**Exemple** :  $\text{NH}_3$  ou  $\text{Cl}^-$



Les bases de Lewis seront au contraire des nucléophiles en raison de leur affinité pour les charges positives (noyaux).

### II.1.2. Composés hypervalents

-Pour les éléments de la 3<sup>ème</sup> période « Al, Si, P et S », on observera fréquemment des configurations **ne respectant pas la règle** de l'octet, on parle **d'hypervalence**.

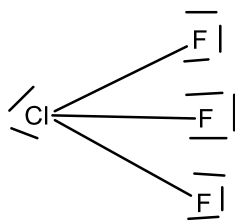
-La valence d'un atome est le nombre de liaisons que peut échanger cet atome (c'est aussi le nombre d'atomes d'hydrogène que l'on peut unir à cet atome).

**Exemple** : H et F sont monovalents, O est divalent dans  $\text{H}_2\text{O}$ , N est trivalent dans  $\text{NH}_3$ , C est tétravalent de  $\text{CH}_4$ .

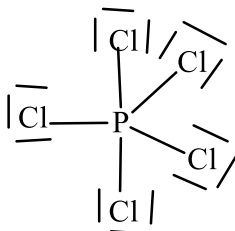
**Éléments de la 3<sup>ème</sup> période et plus  $\longrightarrow$  plus de 4 doublets possible.**

**Exemple** : trifluorure de chlore  $\text{ClF}_3$

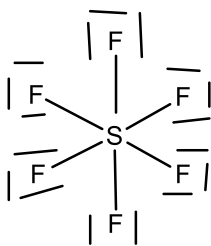
5 doublets pour le chlore

**Autres exemples :**

Pentachlorure de phosphore  $\text{PCl}_5$ , le P forme 5 liaisons avec 5 Cl.

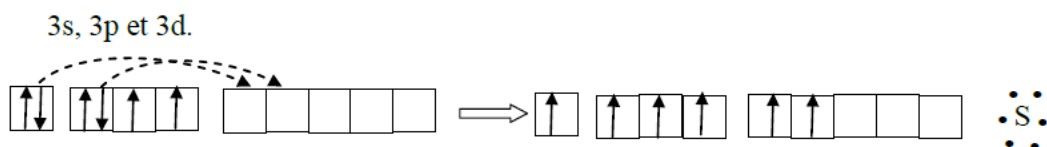


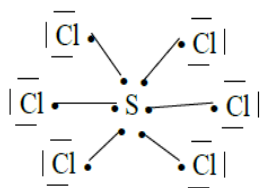
Hexafluorure de soufre  $\text{SF}_6$  : le S forme 6 liaisons avec 6 F

**-Comment expliquer la formation du composé  $\text{SCl}_6$  ?**

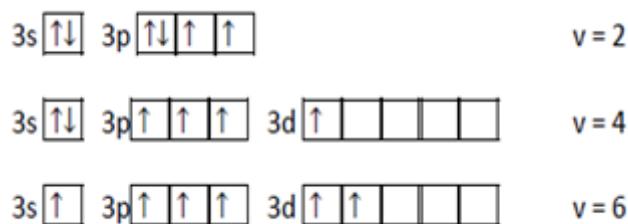
L'atome de chlore ne peut se lier avec l'atome central que par la formation d'une liaison simple formée par deux électrons célibataires (S-Cl). Pour que les 6 atomes de chlore se lient à l'atome de soufre, il faut que ce dernier présente 6 électrons célibataires pour faire 6 liaisons simples. Chose que le soufre à son état fondamental ne possède pas ???

Le soufre doit passer à un état excité pour faire apparaître les 6 électrons célibataires. Cet atome possède trois couches dont la dernière a trois sous-couches :

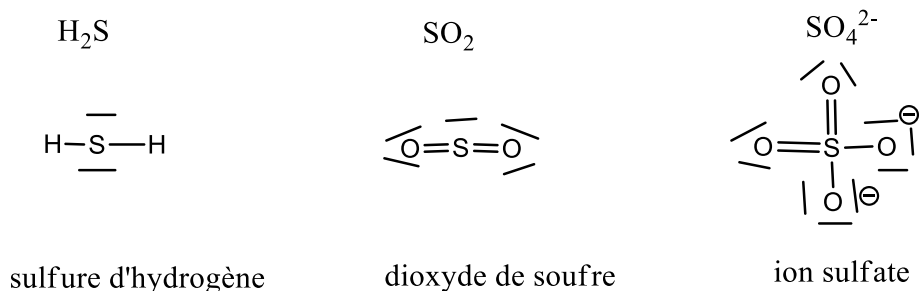




Le soufre ( $Z=16$ ), qui est juste après le phosphore dans la classification périodique, devrait avoir trois valences possibles :



Et cela se vérifie en effet, le soufre donne lieu à des composés où sa valence est 2, 4 ou 6 :



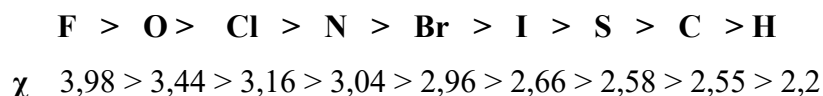
### III. Construction des représentations de Lewis

#### III.1. Règles d'écriture du diagramme de Lewis

**Étape 1** : établir la structure squelettique du composé en utilisant les symboles chimiques et en plaçant côte à côte les atomes liés.

En général, **l'atome le moins électronégatif occupe la position centrale**

Sachant que les éléments les plus électronégatifs sont :



**Étape 2** : Compter le nombre total d'électrons de valence.

- Dans le cas d'un anion (-), ajouter le nombre de charges négatives au total.
- Dans le cas d'un cation (+), soustraire le nombre de charges positives du total.

**Étape 3 :** Tracer une liaison simple covalente entre l'atome central et chacun des atomes qui l'entourent autant que possible, compléter les octets des atomes liés à l'atome central (sauf pour les hydrogènes, qui demandent seulement deux électrons).

Le nombre d'électrons à la fin de cette étape doit être celui qu'on a déterminé dans l'étape 2.

**Étape 4 :** Si la règle de l'octet n'est pas respectée par un atome, essayer de faire des liaisons doubles entre celui-ci et les atomes voisins, en utilisant les doublets libres de ces derniers

**Remarque :**

Dans les oxacides  $H_mXO_n$  ( $HNO_3$ ,  $H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4$ ) chaque « H » doit être lié à un « O ».

### III.1.1. La charge formelle et les structures de Lewis

Pour compléter un diagramme de Lewis, on calcule les charges formelles ( $C_f$ ) de chaque atome. La somme des charges formelles est toujours égale à la charge globale ( $z$ ) de l'édifice.

Une règle simple permet leur calcul à priori :

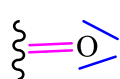
$$C_f = N_v - N_l - 2 \times D_l$$

$N_v$  = nombre d'électrons de la couche de valence de l'atome considéré dans son état fondamental isolé.

$N_l$  = nombre de liaisons formées par l'atome considéré dans la molécule étudiée.

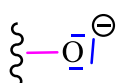
$D_l$  = nombre de doublets libres pour l'atome considéré dans la molécule étudiée.

**Exemples**



O:  $1S^2 2S^2 2P^4$ ; 6 électrons de valence;  $C_f = 6 - 2 - 2 \times 2 = 0$ ;

Dans une molécule l'oxygène divalent est neutre.



O:  $1S^2 2S^2 2P^4$ ; 6 électrons de valence;  $C_f = 6 - 1 - 2 \times 3 = -1$ ;

Dans une molécule l'oxygène monovalent porte une charge formelle -1.

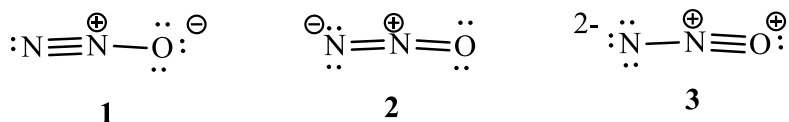
-Si on a plusieurs structures de Lewis qui obéissent la règle de l'octet, on peut utiliser les charges formelles pour déterminer quelle structure est la meilleure.

-Dans le cas d'une molécule **neutre**, une structure de Lewis qui ne comprend **aucune charge formelle est préférable** à une autre qui en comprend.

-Une structure de Lewis qui comprend des charges **formelles élevées** ( $\pm 2$ ,  $\pm 3$ , etc.) est **moins plausible** qu'une autre dans laquelle ces charges **sont plus petites**.

-Si les structures de Lewis ont une distribution **similaire** de charges formelles, la plus plausible est celle dans laquelle **les charges formelles négatives sont placées sur les atomes les plus électronégatifs**.

**Exemple :** Laquelle des structures de Lewis pour  $N_2O$  est la meilleure ?



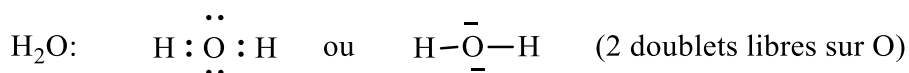
**Solution :** La troisième structure est la pire structure car le N terminal possède une charge de (-2). La première structure est meilleure que la deuxième car l'oxygène est plus électronégatif que le N et la première place la charge formelle négative sur l'oxygène tandis que la deuxième la place sur le N.

### III.2. Insuffisance du modèle de Lewis

La théorie de Lewis et la règle de l'octet **rendent compte du nombre de liaisons dans la molécule**, mais **pas de la géométrie, ni des angles de liaison, ni des énergies de liaison**.

#### Exemple

Le schéma de Lewis de l'eau sera représenté par :



On sait en réalité que la molécule est coudée, avec un angle de 105°.

## VI. Prédiction de la géométrie des molécules : Théorie de Gillespie (VSEPR)

### VI.1. Introduction

La structure d'une molécule permet d'en expliquer en grande partie les propriétés chimiques. Ceci est particulièrement important dans le cas des molécules biologiques. Une légère modification de la structure d'une grosse biomolécule peut la rendre totalement inutile, elle peut même transformer une cellule normale en une cellule cancéreuse.

De nombreuses méthodes permettent de déterminer la structure d'une molécule, mais il est intéressant de pouvoir prédire la structure approximative d'une molécule. La théorie de Lewis et la règle de l'octet rendent compte du nombre de liaisons dans la molécule, mais pas de la géométrie, ni des angles de liaison, ni du magnétisme, ni des énergies de liaison.

### VI.2. Principe de la méthode VSEPR

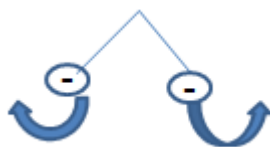
Cette méthode mise au point par Gillespie permet de prévoir très simplement la forme géométrique des molécules à partir de leur schéma de Lewis moléculaire.

Le sigle V.S.E.P.R signifie en anglais " Valence Shell Electronic Pairs Repulsion ", et en français (RPEV) signifie " Répulsion des Paires Electroniques de la Couche de Valence".

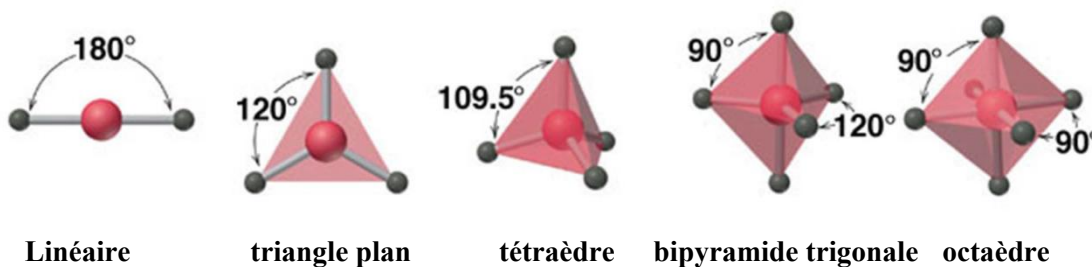
La méthode V.S.E.P.R consiste donc à déterminer la position relative des doublets entourant l'atome central, ces doublets pourront être de deux types :

- Doublets participant à une liaison avec un autre atome. Ces doublets de liaison (**doublets liants**) seront désignés par la lettre **X**.
- Doublets libres ne participant pas à une liaison avec un autre atome. Ces doublets libres (**doublets non liants**) seront désignés par la lettre **E**.

Sachant que les doublets électroniques de la couche de valence se repoussent. On peut alors prévoir, à partir d'un schéma de Lewis, la **géométrie de la molécule** entre eux, la géométrie de l'ensemble sera celle pour laquelle les répulsions sont **minimales**, soit, **les doublets électroniques sont les plus éloignés possibles**.



Selon la théorie VSEPR, les principales figures de répulsion sont les suivants :



Linéaire

triangle plan

tétraèdre

bipyramide trigonale

octaèdre

Source : <https://docplayer.fr/3415586-Chapitre-1-chimie-organique-introduction-marine-peuchmaur.html>

La forme de la figure de répulsion permet alors de déterminer l'arrangement des liaisons autour de chaque atome.

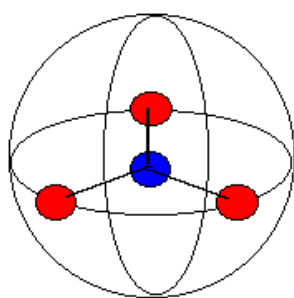
**3 doublets**

Figure de répulsion : Triangle équilatéral  
3 angles de  $120^\circ$

Figure plane

Tous les sommets sont équivalents

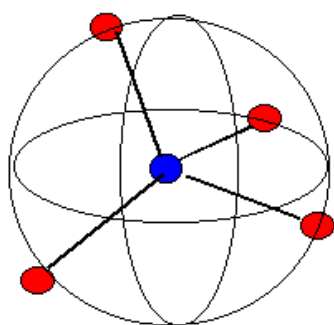
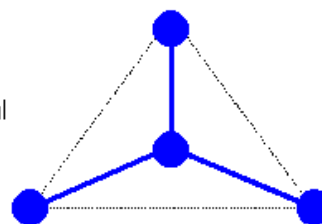
**4 doublets**

Figure de répulsion : Tétraèdre

Angles de  $109^\circ 27'$

Figure inscrite dans un cube

Tous les sommets sont équivalents

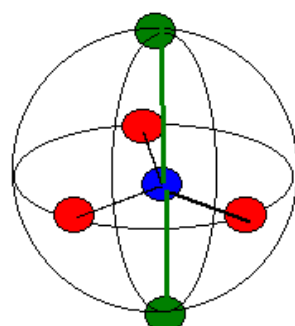
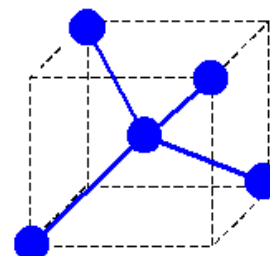
**5 doublets**

Figure de répulsion : bi-pyramide à base triangulaire

Angles de  $120^\circ$  et de  $90^\circ$

Les sommets ne sont pas équivalents :

**Sommets de type équatorial**

**Sommets de type axial**

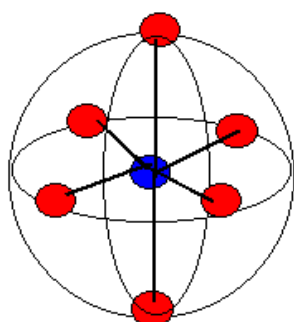
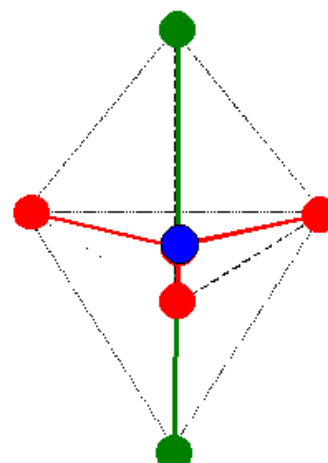
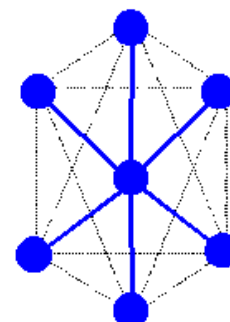
**6 doublets**

Figure de répulsion : Octaèdre

Angles de  $90^\circ$

Tous les sommets sont équivalents



Source : <http://www.chimie-briere.com/cvsepr/vsepr.htm>

### VI.2.1. Règles de Gillespie

#### Règle n°1

La formulation VSEPR d'un composé chimique s'exprime par une expression du type :

**AX<sub>m</sub>E<sub>n</sub>**

**A** : atome central de la molécule étudiée

**X**: représente les atomes liés par liaison de covalence.

**m** : nombre d'atomes X auxquels est lié l'atome central

**E** : doublets libres liés à A

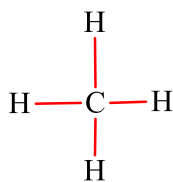
**n** : nombre d'entités non liantes

La somme (**m** + **n**) définit la géométrie de base de la molécule, appelée figure de répulsion.

**Exemple** : H<sub>2</sub>O s'écrit H- $\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{O}}}$ -H d'après le **modèle de Lewis**

H<sub>2</sub>O s'écrit AX<sub>2</sub>E<sub>2</sub> d'après la **méthode VSEPR**

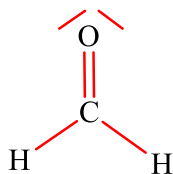
-Dans la molécule de méthane CH<sub>4</sub> est de type AX<sub>4</sub>



#### Règle n°2

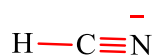
-Une liaison double ou triple étant localisée au même endroit dans l'espace, les deux ou trois doublets de liaison comptent pour **un seul doublet liant**.

-Dans la molécule de formaldéhyde H<sub>2</sub>CO, le carbone est entouré de 3 liaisons ; les deux paires liantes de la liaison C=O comptent pour une seule liaison.



La molécule dans ce cas est de type AX<sub>3</sub>

-Dans la molécule d'acide cyanhydrique HCN, le carbone est entouré de 2 liaisons seulement.



La molécule est de type AX<sub>2</sub>.

**Règle n°3**

La densité électronique d'une double ou d'une triple liaison étant supérieure à celle d'une simple liaison, **l'effet répulsif d'un doublet liant multiple est plus important que celui d'un doublet liant simple** → à cause de l'encombrement plus important de la liaison multiple → **les angles entre les liaisons simples diminuent.**

**Règle n°4**

L'effet répulsif d'un doublet (E) est **supérieur** à celui d'un doublet liant (X).

**Répulsion E-E > répulsion E-X > répulsion X-X**

Ces deux dernières règles entraînent une modification des angles de liaison dans la molécule.

**En résumé**

- Dans la méthode V.S.E.P.R la géométrie est déterminée uniquement par **la répulsion entre les doublets de l'atome central**. Les doublets libres des atomes latéraux n'entrent donc pas en ligne de compte.
- Les liaisons multiples n'interviennent pas dans la détermination du type moléculaire. Elles sont considérées comme des liaisons simples.

**Attention : ne pas confondre figure de répulsion et géométrie de la molécule**

**VI.2.2. Géométrie des molécules****■ Géométrie réelle des molécules**

Distinction entre figure de répulsion et géométrie de la molécule :

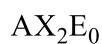
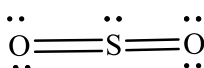
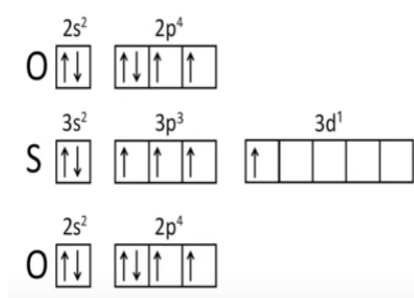
- **Figure de répulsion** : rend compte de la répulsion entre **tous les doublets** (liants ET non-liants). Elle est donc caractérisée par la valeur de **m + n**.
- **Géométrie propre à la molécule** : rend compte de la position des atomes (en ne tenant compte que des **doublets liants**).

La figure de répulsion associée à un atome dans une molécule est déterminée par le nombre total de paires libres et de liaisons, alors que la forme de la molécule résulte de l'arrangement des liaisons uniquement.

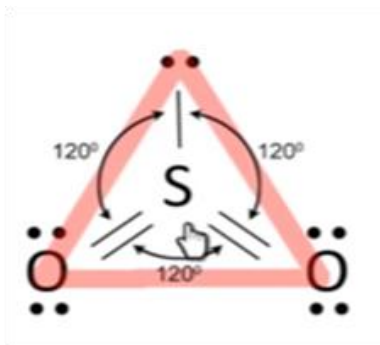
Dans le cas où la molécule ne met en jeu que des paires liantes, la géométrie de la molécule est confondue avec la figure de répulsion. Par contre, s'il y a un ou plusieurs paires non liantes, la géométrie de la molécule ne correspond plus à la figure de répulsion.

- Pour une même figure de répulsion, il existe plusieurs formulations VSEPR conduisant à des géométries réelles différentes.

m+n	Géométrie de base	Formules	Formules dérivées	Angle
2	Linéaire	$AX_2E_0$		$\alpha=180^\circ$
3	Plane triangulaire	$AX_3E_0$	$AX_2E_1$	$\alpha=120^\circ$
4	Tétraèdre	$AX_4E_0$	$AX_3E_1, AX_2E_2$	$\alpha=109^\circ28'$
5	Bipyramide à base triangulaire	$AX_5E_0$	$AX_4E_1, AX_3E_2, AX_2E_3$	$\alpha=90^\circ$ et $\beta=120^\circ$
6	Octaèdre	$AX_6E_0$	$AX_5E_1, AX_4E_2$	$\alpha=90^\circ$

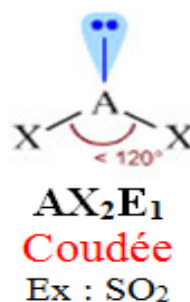
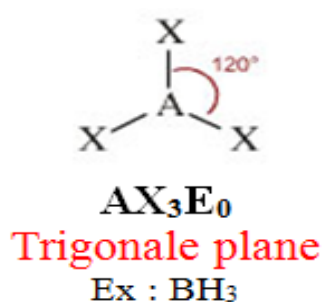
**Exemples :**▪ **m + n = 2 (linéaire)****Linéaire**Ex:  $CO_2$ ▪ **m + n = 3 (trigonale)****Exemple :  $SO_2$** 

S : 2 liaisons doubles  
 + 1 doublet libre  
 = 3 paires d'électrons



géométrie des paires d'électrons (liaisons et doublets libres):  
triangulaire

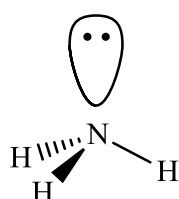
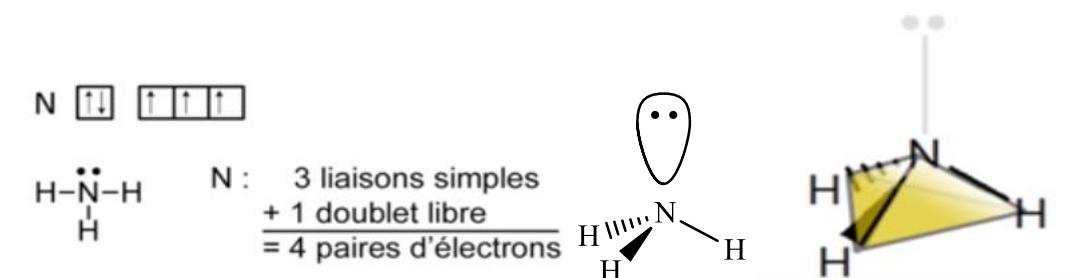
géométrie de la molécule (liaisons seulement):  
angulaire



L'angle XAX devient **inférieur à 120°** en raison de la présence du **doublet non-liant** sur A qui a un effet répulsif plus important qu'un doublet liant.

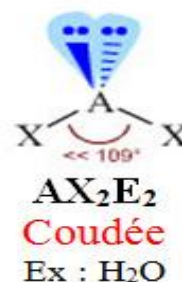
▪ **m + n = 4 (tétraèdre)**

Exemple :NH<sub>3</sub>



géométrie des paires d'électrons (liaisons et doublets libres):  
tétraédrique

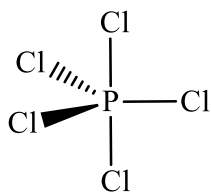
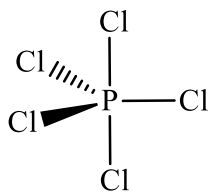
géométrie de la molécule (liaisons seulement):  
pyramide à base triangulaire



Dans un tétraèdre, les sommets sont équivalents : la localisation des doublets liants ou non liants est équivalente dans toutes les directions.

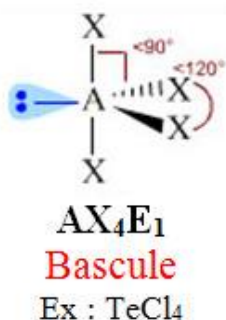
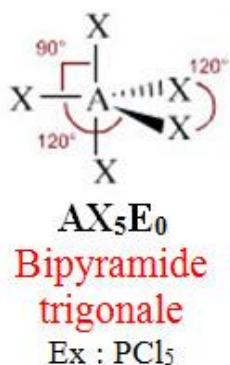
▪ **m + n = 5 (Bipyramide à base triangulaire)**

Exemple : PCl<sub>5</sub>



géométrie des paires d'électrons (liaisons et doublets libres):  
 bipyramide à base triangulaire

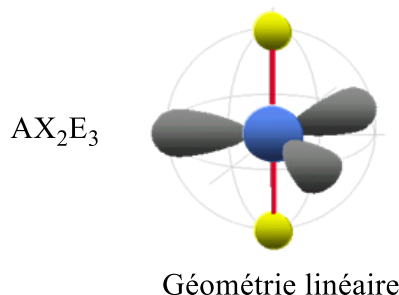
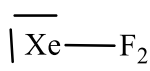
géométrie de la molécule (liaisons seulement):  
 bipyramide à base triangulaire



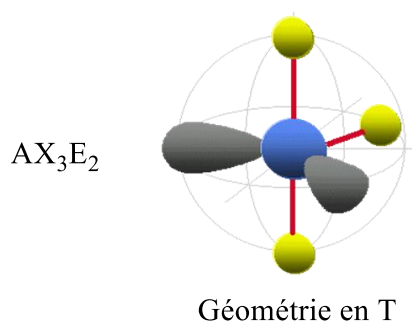
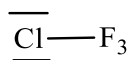
Les doublets non liants étant plus encombrants que les doublets liants, ils forment de plus grands angles avec les directions adjacentes, ou qui les éloignent le plus des autres doublets.

Par exemple dans la bipyramide trigonale, ils occuperont préférentiellement les positions équatoriales plutôt que les positions axiales. En effet, ils forment ainsi entre eux des angles de 120° plutôt que des angles de 90°.

**Exemple :**

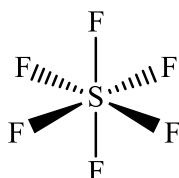
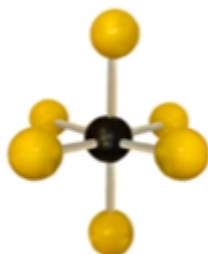


Pour la même raison, dans la bipyramide trigonale, lorsqu'il y a 2 doublets libres, ceux-ci vont occuper des positions équatoriales. Exemple :



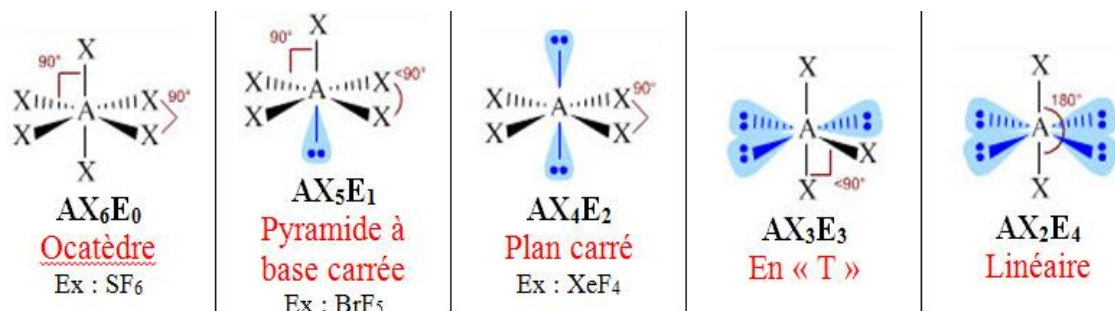
▪ **m + n = 6 (octaèdre)** : SF<sub>6</sub>

Les 6 atomes de F ont des positions équivalentes, les liaisons A-X font un angle de 90° ou 180° avec les autres.



géométrie des paires d'électrons (liaisons et doublets libres):  
octaédrique

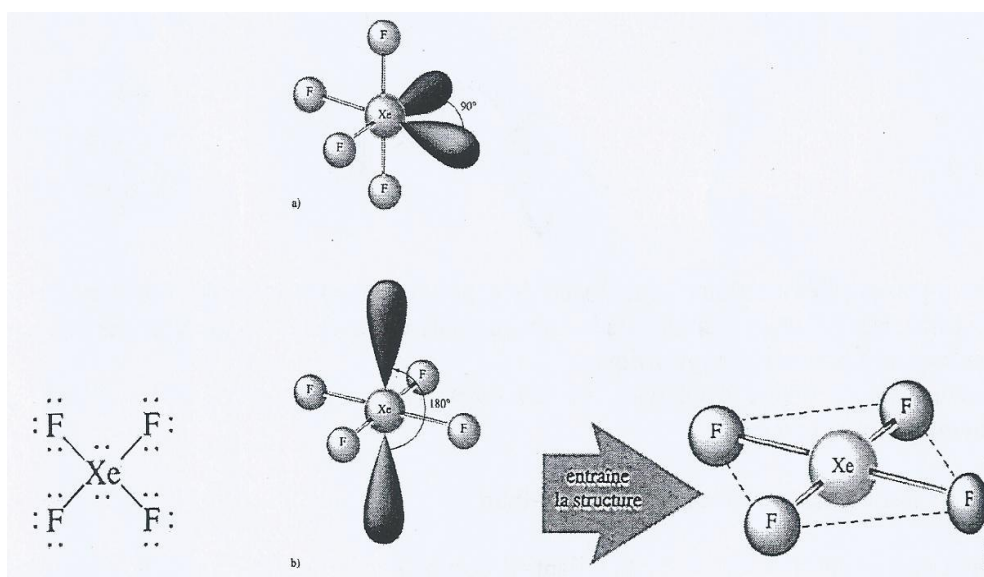
géométrie de la molécule (liaisons seulement):  
octaédrique



Par contre dans la géométrie octaédrique, toutes les positions sont équivalentes et tous les angles sont de 90°, donc 2 doublets E occuperont de préférence des positions opposées.

**Exemple XeF<sub>4</sub> :**

Deux possibilités pour placer les doublets non liants : a) et b). La représentation b) est plus probable car les doublets non-liants sont en position de répulsion minimale. On obtient une structure plan-carré si l'on ne regarde que la représentation des liaisons.



Source : <http://ekldata.com>

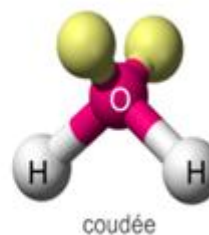
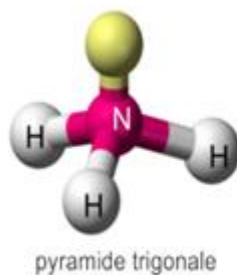
### VI.3. Valeurs réelles des angles de liaison

#### VI.3.1. Influence du nombre de paires non liantes

L'augmentation du nombre de paires libres sur l'atome central contribue à la fermeture de l'angle. Ceci traduit **l'effet répulsif prépondérant des paires libres par rapport aux paires liantes**.

#### Exemple

Molécule	CH <sub>4</sub>	NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O
Type VSEPR	AX <sub>4</sub>	AX <sub>3</sub> E <sub>1</sub>	AX <sub>2</sub> E <sub>2</sub>
Angle de valence	109,5°	107,3°	104,5°

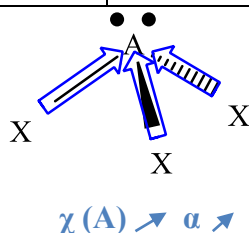


#### VI.3.2. Influence de l'électronégativité de l'atome central

Si l'électronégativité de l'atome central diminue, les paires liantes sont de moins en moins attirées par l'atome central ; elles deviennent plus distantes les unes des autres et se repoussent

alors moins. L'angle de valence est donc d'autant plus grand que l'électronégativité de l'atome central est grande.

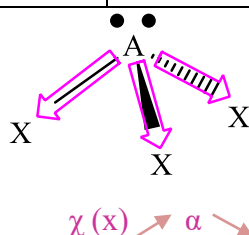
Molécule	Type VSEPR	$\chi (A)$	( $\alpha$ ) H-A-H
NH <sub>3</sub>	AX <sub>3</sub> E	3,0	107,3°
PH <sub>3</sub>	AX <sub>3</sub> E	2,1	93,3°
AsH <sub>3</sub>	AX <sub>3</sub> E	2,0	91,8°
SbH <sub>3</sub>	AX <sub>3</sub> E	1,9	91,3°



### VI.3.3. Influence de l'électronégativité des ligands

Les paires liantes sont plus attirées par les atomes périphériques d'électronégativité croissante. L'angle de valence est donc d'autant plus faible que l'électronégativité des ligands est grande.

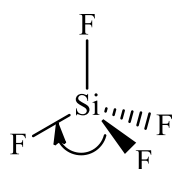
Molécule	Type VSEPR	$\chi (x)$	( $\alpha$ ) X-P-X
PCl <sub>3</sub>	AX <sub>3</sub> E	3,0	100,3°
PBr <sub>3</sub>	AX <sub>3</sub> E	2,8	101,5°
PI <sub>3</sub>	AX <sub>3</sub> E	2,5	102°



### VI.3.4. Influence des liaisons multiples

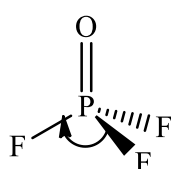
Quand il y a une double ou une triple liaison, l'effet de répulsion est plus important qu'avec une liaison simple, à cause de l'encombrement plus important de ces liaisons : les angles des autres liaisons diminuent.

**AX<sub>4</sub>**



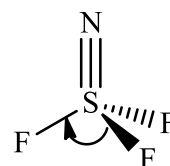
**109,5°**

**AX<sub>4</sub>**



**102°**

**AX<sub>4</sub>**



**94°**

***Chapitre I***  
***Introduction à la Chimie organique***

**Plan du cours**

- **Partie 1** : Définition de la Chimie organique
- **Partie 2** : Hybridation
- **Partie 3** : Ecriture des molécules organiques

## Partie I : Définition de la Chimie organique

### I.1. Qu'est-ce que la Chimie organique ?

La Chimie organique est la Chimie **des composés du carbone**, qu'ils soient d'origine naturelle ou produits par synthèse. Tous les composés organiques contiennent du carbone (et presque tous de l'hydrogène). De plus, on y rencontre souvent de l'oxygène et de l'azote, parfois du soufre et des halogènes, comme le chlore ou le brome... les atomes autres que le carbone et l'hydrogène portent le nom d'**hétéroatomes**.

Sont toutefois exclus de la Chimie organique :

- Le carbone (graphite et diamant)
- Le monoxyde de carbone (CO)
- Le dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>)
- Les carbonates (exemple : le carbonate de calcium CaCO<sub>3</sub>)

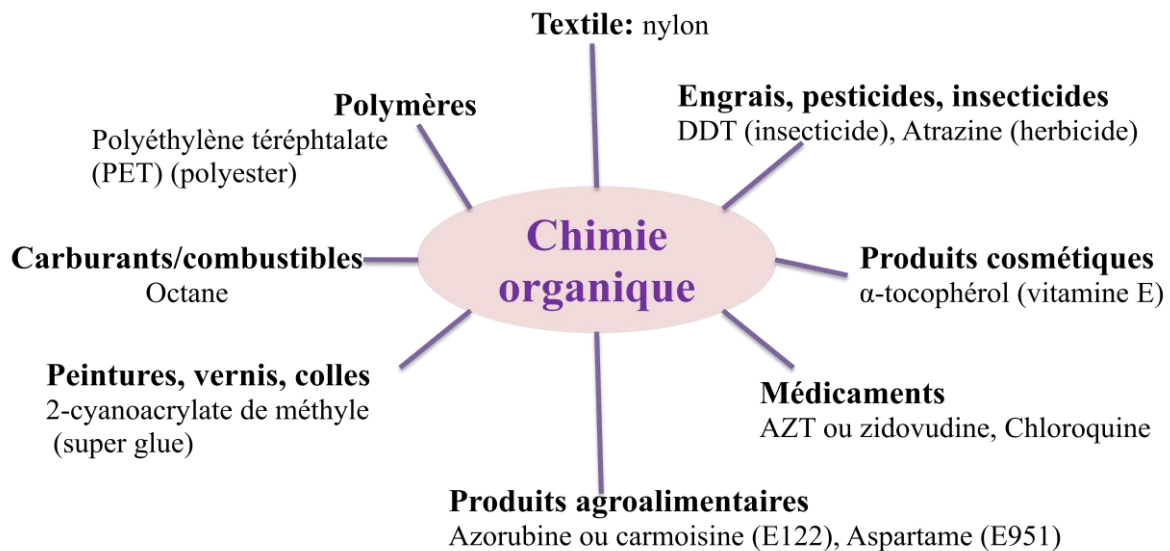
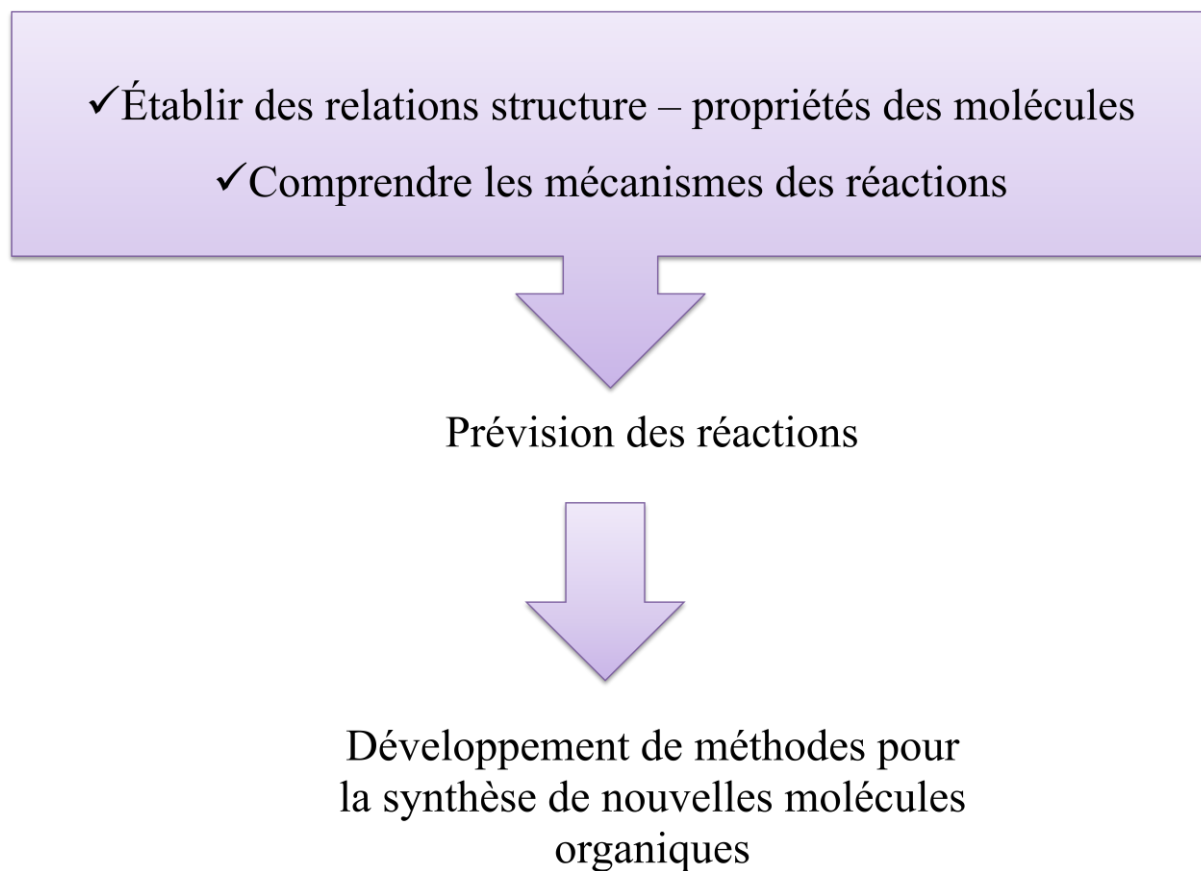
Ces espèces chimiques entrent dans le domaine d'étude de la chimie minérale.

### I.2. Mais pourquoi le carbone est-il spécial ? Pourquoi diffère-t-il des autres éléments du tableau périodique ?

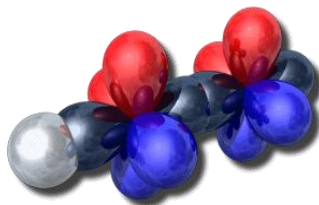
Les réponses à ces questions viennent de la capacité unique de ces atomes de carbone à se lier entre eux pour former des cycles et de longues chaînes). Le carbone, seul parmi tous les éléments, est capable de former une très grande variété de composés, des plus simples aux plus complexes –du méthane, contenant un atome de carbone, à l'ADN, qui peut en contenir des dizaines de milliards.

### I.3. Pourquoi l'étudie-t-on ?

Les réponses se trouvent tout autour de nous. Chaque organisme vivant est constitué de substances organiques. Les aliments, les médicaments, le bois, le papier, les plastiques et les fibres qui rendent possible la vie moderne, sont tous des produits chimiques organiques.

**I.4. Domaines d'application****I.5. Les objectifs fondamentaux**

## Partie II : Hybridation



### Plan du cours

II.1. Introduction

II.2. Définition de l'hybridation

II.3. Types d'hybridation

II.4. Recouvrement des orbitales atomiques

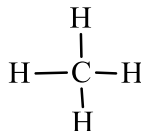
- Liaison  $\sigma$
- Liaison  $\pi$

II.5. Calcul de l'hybridation d'un atome dans une molécule

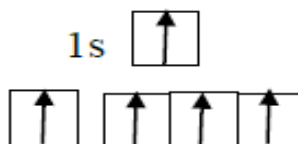
II.6. Corrélation avec la théorie VSEPR

## II.1. Introduction

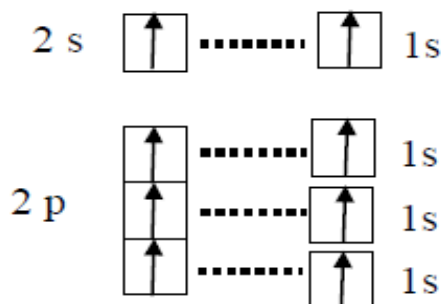
En examinant la molécule de méthane CH<sub>4</sub>



- Les atomes d'hydrogène possèdent chacun 1 électron de type 1s.
- L'atome du carbone possède 4 électrons de valence [2He] 2s<sup>1</sup> 2p<sup>3</sup>.



- Les quatre liaisons qui se forment seront normalement de deux types :



- Trois liaisons qui se forment entre le type 2p du carbone et le type 1s de l'hydrogène
- Une liaison qui se forme entre le type 2s du carbone et le type 1s de l'hydrogène

On s'attend à trouver deux longueurs de liaison différentes !!

Résultat : expérimentalement on trouve une longueur de liaison ! Cela signifie que les quatre liaisons sont identiques !!

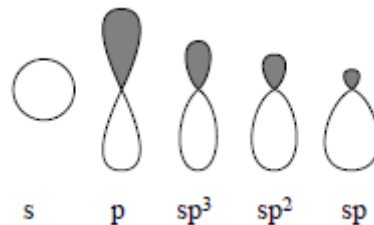
C'est ici que vient la théorie de l'hybridation pour expliquer ce résultat.

## II.2. Définition de l'hybridation

La théorie d'hybridation a été développée au cours des années 1930, notamment par le chimiste américain Linus PAULING, prix NOBEL de Chimie en 1954.

Le mot hybridation signifie qu'on mélange deux espèces différentes pour former une nouvelle espèce différente aussi des deux espèces mélangées.

En chimie, L'hybridation est une **précombinaison d'orbitales atomiques, sur un atome** donné, permettant d'obtenir de nouvelles orbitales atomiques (dites orbitales hybrides  $sp$ ,  $sp^2$  et  $sp^3$ ) présentant une forme plus adéquate pour la description des liaisons associées à une géométrie de l'édifice moléculaire étudié (Figure 1).

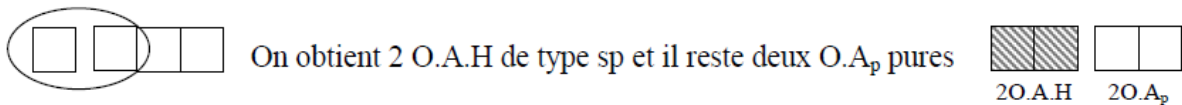


**Figure 1 :** Illustration des formes des O.A hybrides  $sp^3$ ,  $sp^2$  et  $sp$  en comparaison avec les O.A s et p.

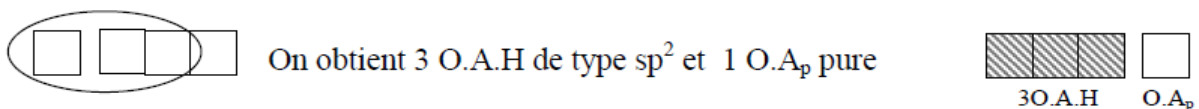
### II.3. Types d'hybridation

Le type d'hybridation dépend des orbitales atomiques mélangées.

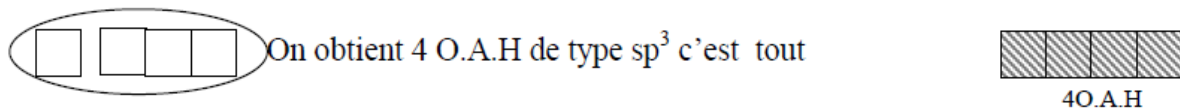
- **Type  $sp$  :** mélanger 1 O.A.s + 1 O.A.p, d'où l'appellation «  $sp$  »



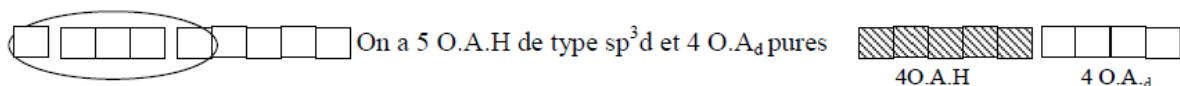
- **Type  $sp^2$  :** mélanger 1 O.A.s + 2 O.A.p, d'où l'appellation «  $sp^2$  »



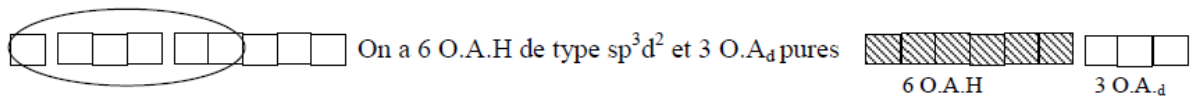
- **Type  $sp^3$  :** mélanger 1 O.A.s et 3 O.A.p, d'où l'appellation «  $sp^3$  »



**Type  $sp^3d$  :** mélanger 1 O.A.s et 3 O.A.p + 1 O.A.d, d'où l'appellation «  $sp^3d$  »



**Type  $sp^3d^2$  :** mélanger 1 O.A.s et 3 O.A.p + 2 O.A.d, d'où l'appellation «  $sp^3d^2$  »



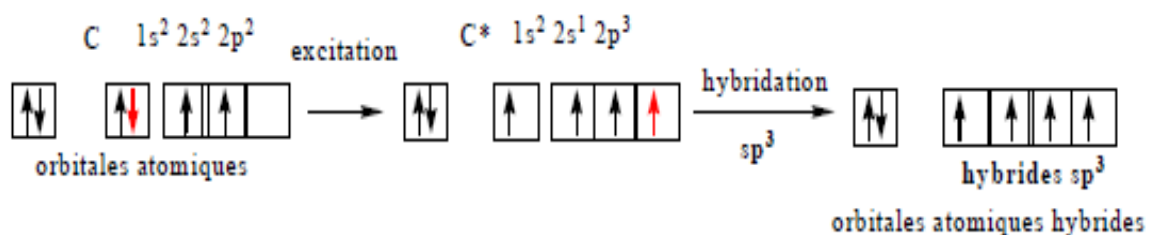
- La forme d'une orbitale hybride est différente des orbitales pures mélangées.

### II.3.1. L'hybridation $sp^3$

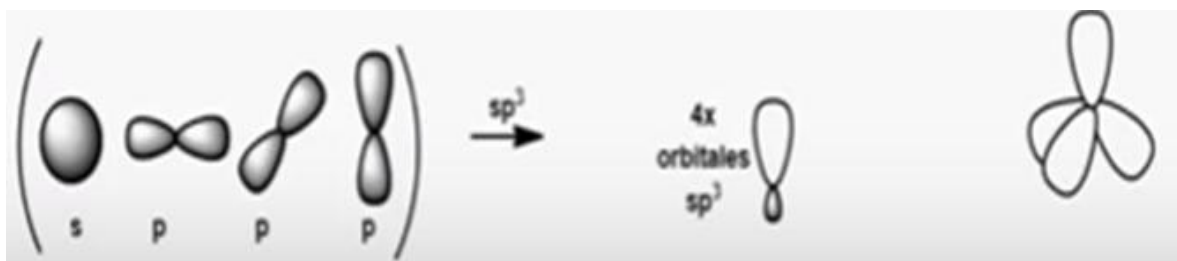
Pour illustrer cette méthode, considérons l'exemple de la molécule de méthane,  $CH_4$ . L'atome de carbone dans son état fondamental se présente sous la forme :



La première étape dans la construction des orbitales hybrides est l'excitation d'un (ou plusieurs) électron (s). Le proton constituant le noyau d'un atome d'hydrogène attire l'un des électrons de valence du carbone. Celui-ci occupe alors un état excité, avec un électron 2s ayant migré vers l'orbitale 2p vide.



Dans le cas de l'atome de carbone lié à quatre atomes d'hydrogène, il se crée quatre nouvelles orbitales. L'orbitale 2s se mélange avec les trois orbitales 2p pour former quatre orbitales hybrides  $sp^3$ , comme l'illustre la Figure 2. Chaque orbitale  $sp^3$  possède, alors, **25% de caractère s et 75% de caractère p**.



**Figure 2 :** Les 4 OA hybrides  $sp^3$  du carbone pour la construction des OM de  $CH_4$ .

Source : <http://enseigneravec.tnt.wordpress.com>

Dans la molécule de méthane  $CH_4$ , ces quatre orbitales atomiques hybrides  $sp^3$ , du carbone central, se recouvrent avec les quatre orbitales atomiques 1s des quatre ligands

(atomes d'hydrogène). Il en résulte quatre liaisons C-H de type  $\sigma$ , notées  $\sigma_{\text{C-H}}$  (Figure 3). Ces quatre liaisons ont la même longueur et la même énergie, ce qui est conforme aux résultats expérimentaux. Il en résulte une géométrie tétraédrique avec des angles H-C-H de  $109^\circ 5'$ , conforme à la formule VSEPR  $\text{AX}_4$ .

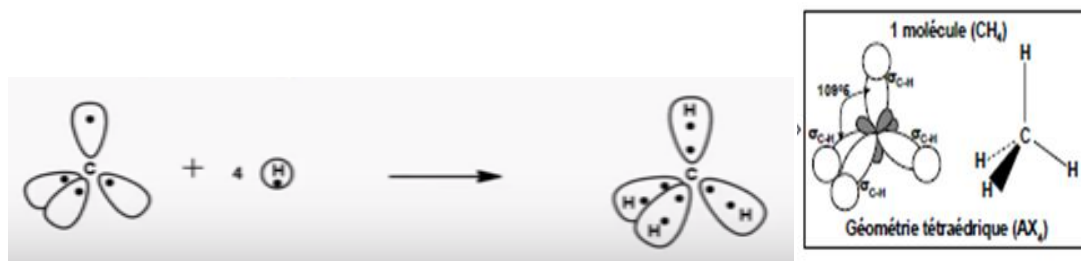
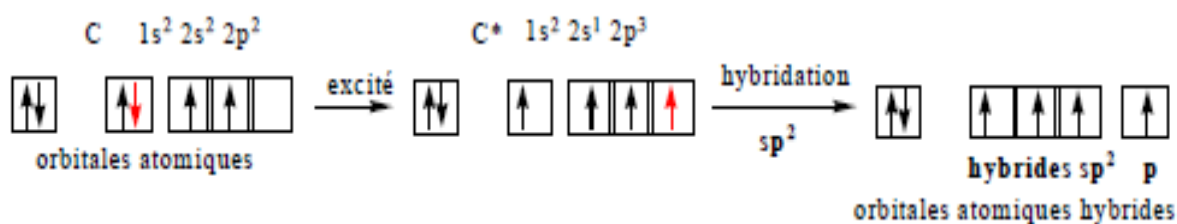


Figure 3 : Construction des OM  $\sigma$  uniquement expliquant la géométrie tétraédrique de  $\text{CH}_4$

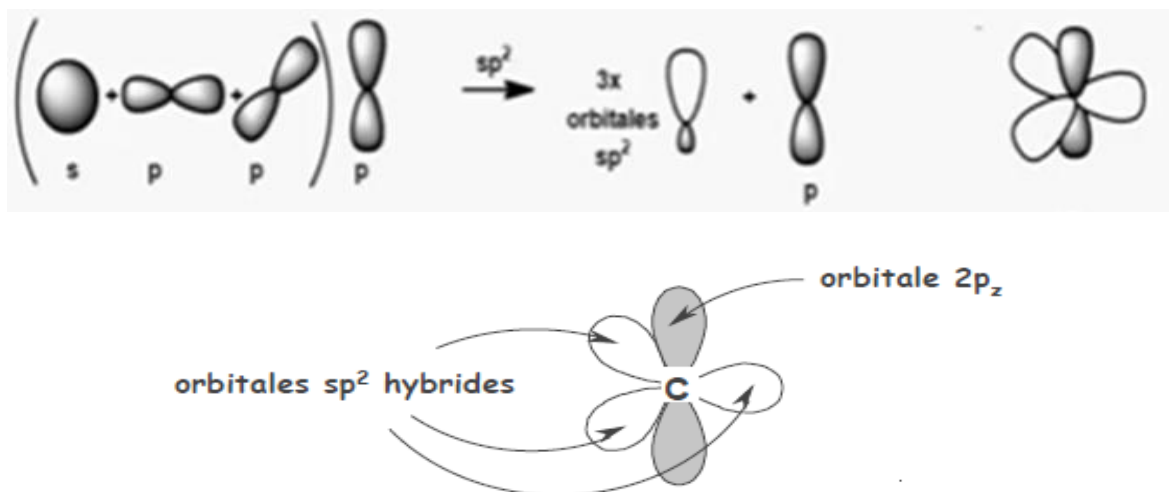
La liaison simple qui unit deux atomes de carbone  $\text{sp}^3$  résulte du recouvrement selon l'axe de deux orbitales atomiques hybrides  $\text{sp}^3$ . L'orbitale moléculaire obtenue conserve une symétrie de révolution autour de l'axe qui joint les deux atomes, ce qui induit à la propriété de « libre rotation » autour de cet axe.

- Quand un atome de carbone est lié à quatre autres atomes, il est dans l'état d'hybridation  $\text{sp}^3$ .

### II.3.2. L'hybridation $\text{sp}^2$



Si l'hybridation se fait entre l'orbitale  $s$  et 2 orbitales  $p$ , la troisième orbitale  $p$  conservant son caractère  $p$  pur, on est dans le cas d'une hybridation  $\text{sp}^2$ . Les trois orbitales hybridées  $\text{sp}^2$  identiques (33% de  $s$  et 67% de  $p$ ) sont disposées dans un plan, faisant entre elles des angles de  $120^\circ$ . L'orbitale  $p$  pure a son axe dans un plan perpendiculaire au plan des 3 orbitales  $\text{sp}^2$ . C'est le cas des carbones doublement liés : les alcènes, les carbonyles, la molécule de dioxygène, etc... C'est la structure trigonale plane (Figure 4).



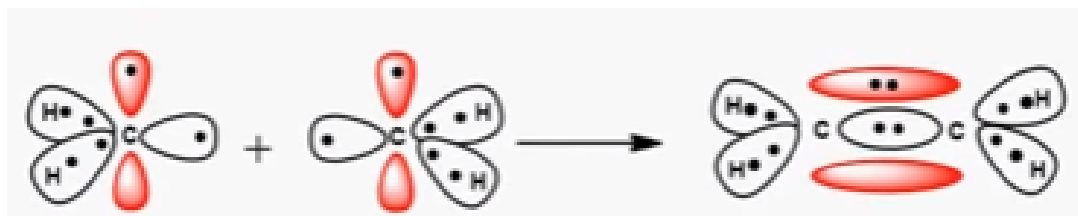
**Figure 4 :** Les orbitales d'un atome de carbone hybridé  $sp^2$

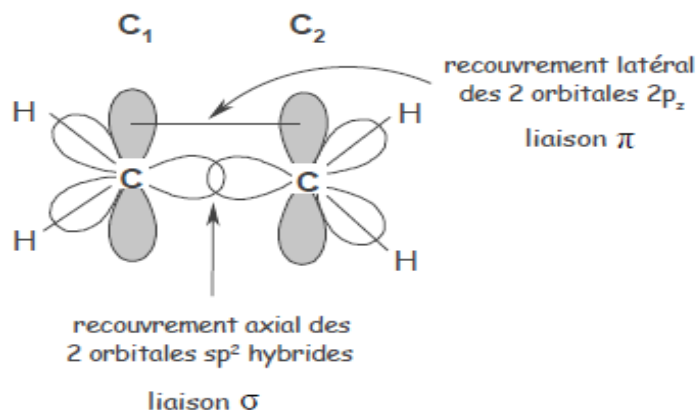
<http://enseigneravectnt.wordpress.com>

Prenons l'exemple de la molécule d'éthylène  $C_2H_4$  ( $CH_2=CH_2$ ) :

Chaque atome de carbone porte deux atomes d'hydrogène. De la même manière, on peut représenter les OM de  $C_2H_4$  en se basant sur la théorie de l'hybridation, comme l'illustrent les Figures 5 et 6. Dans ce cas précis, on a deux atomes de carbone, chacun ayant trois ligands (1 C et 2 H). Autour de chaque carbone, on aura donc 3 liaisons  $\sigma$  ( $2\sigma_{C-H}$  et 1  $\sigma_{C-C}$ ) et une liaison  $\pi$  ( $\pi_{C-C}$ ). Il est important de noter que la géométrie de l'édifice est définie par les liaisons  $\sigma$ . Dans  $C_2H_4$ , chaque carbone étant entouré de 3 liaisons  $\sigma$ , il en résulte une géométrie trigonale plane ( $AX_3$ ), avec un angle H-C-H proche de  $120^\circ$ .

Dans la molécule d'éthylène, on trouvera 5 liaisons  $\sigma$  coplanaires (les 4 liaisons C-H et une liaison C-C). Perpendiculairement à ce plan, on aura une liaison  $\pi$  formée par recouvrement latéral des deux orbitales  $p_z$ . La double liaison, du fait de l'association à l'OM  $\sigma$  d'une OM  $\pi$ , est rigide, ce qui a pour conséquence d'empêcher la libre rotation (blocage des groupements associés à la double liaison dans le plan).

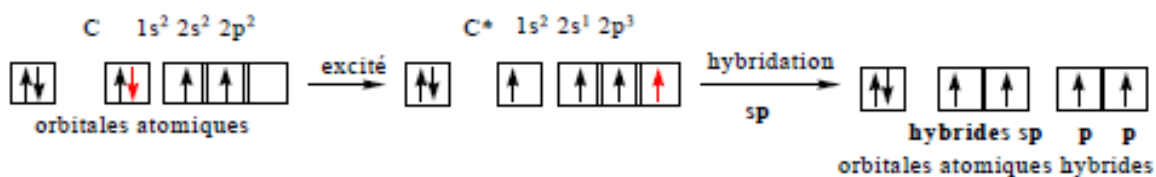




Figures 5 et 6 : Arrangement orbitalaire dans la molécule d'éthylène  $C_2H_4$   
<http://enseigneravecint.wordpress.com>

- La formation de la liaison  $\pi$  interdit la libre rotation, le système est rigide.
- Quand un atome de carbone est lié à trois autres atomes, il est dans l'état d'hybridation  $sp^2$ .

### II.3.3. L'hybridation $sp^1$



Enfin, si l'hybridation se fait entre l'orbitale **s** et **une orbitale p**, les 2 autres conservant leur caractère **p pur**, on a l'hybridation **sp** ou  **$sp^1$**  (**50% de s, 50% de p**). La symétrie est digonale et la **géométrie est linéaire (angle  $180^\circ$ )** avec les **2 orbitales p** à  **$90^\circ$**  l'une par rapport à l'autre dans des plans perpendiculaires à la direction des orbitales hybridées (Figure 7). C'est le cas des atomes triplement liés comme pour les alcynes, les nitriles ou pour la molécule de diazote.

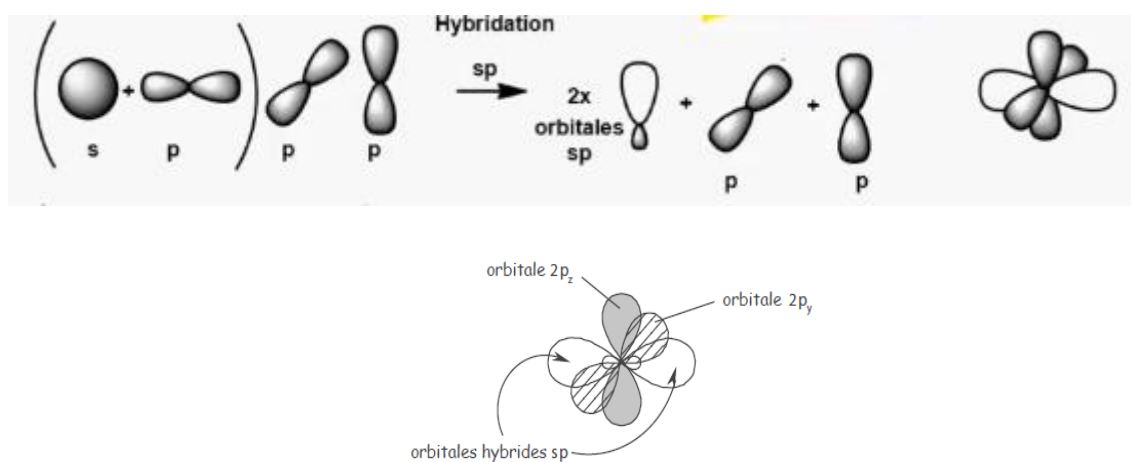


Figure 7 : Les orbitales d'un atome de carbone hybridé  $sp$   
 Source : <http://enseigneravecint.wordpress.com>

Dans l'acétylène (éthyne)  $C_2H_2$ ,  $HC\equiv CH$  (Figure 8), chaque carbone porte un hydrogène et partage une triple liaison avec son voisin. On considère ici la formation de deux orbitales hybrides à partir de l'orbitale  $2s$  et une des trois orbitales  $2p$ , ( $2p_x$  par exemple). Ces deux orbitales hybrides  $sp$  sont dirigées à  $180^\circ$  l'une de l'autre. Elles sont sur l'axe  $x$  qui est perpendiculaire au plan  $y, z$  contenant les deux orbitales  $p_y$  et  $p_z$  non hybridées et perpendiculaires entre elles.

- Le recouvrement latéral des orbitales  $p_y$  de chaque carbone forme une première liaison  $\pi$ , le recouvrement latéral des orbitales  $p_z$  en forme une seconde.

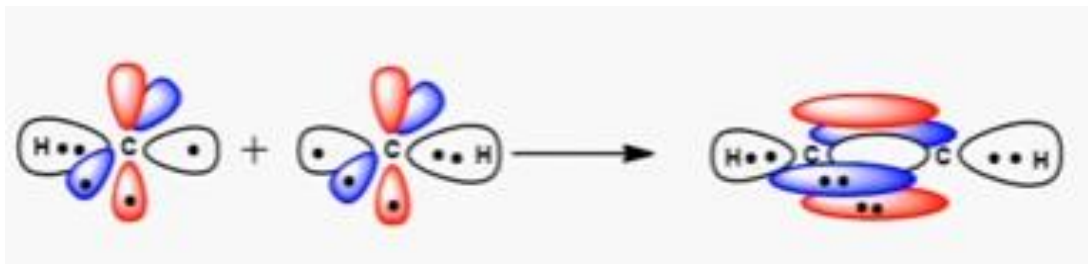


Figure 8 : Arrangement orbitalaire dans la molécule d'acétylène

Source : <http://enseigneravectnt.wordpress.com>

- Quand un atome de carbone est uniquement lié à deux autres atomes, il est hybridé  $sp^1$ .

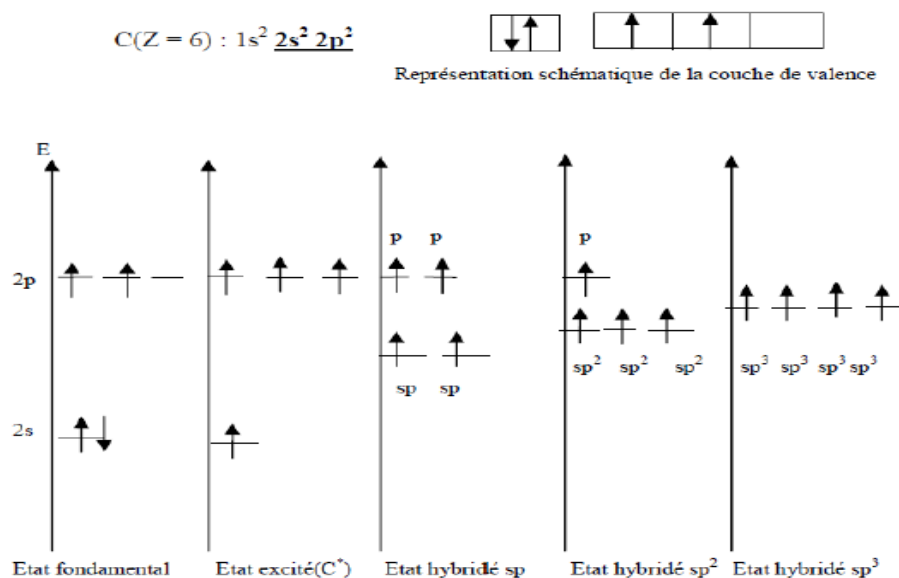
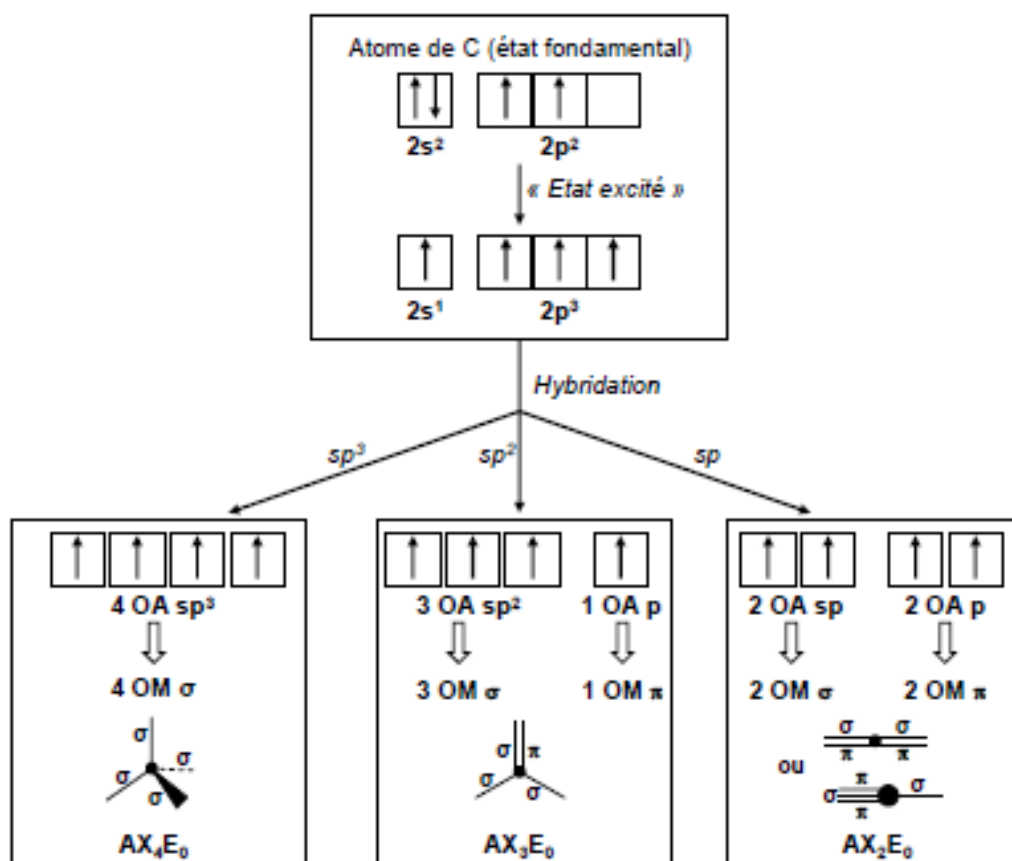


Figure 9 : Niveaux d'énergie des électrons de la dernière couche de l'atome de carbone dans : l'état fondamental, l'état excité et les différents états hybridés.



**Figure 10 :** Diagramme expliquant la formation des orbitales moléculaires et la géométrie correspondante

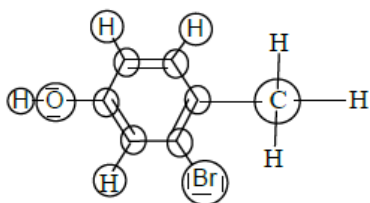
### ❖ Molécule plane

Une molécule est plane si tous ses atomes sont dans un même plan.

Un atome est dans le plan s'il n'est pas lié à un atome hybridé  $sp^3$ .

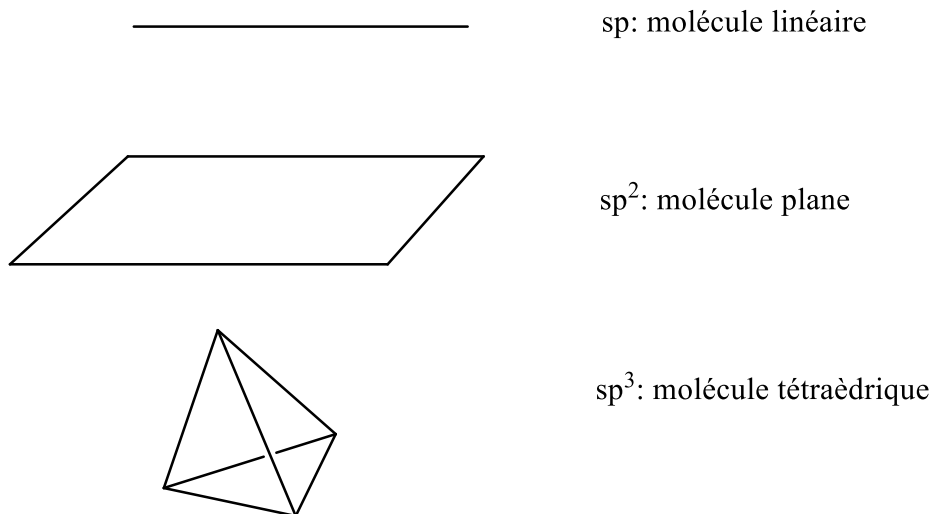
### Exemple

Entourer par un cercle chaque atome qui est dans le plan. Conclure si cette molécule est plane ou non.



Ici tous les atomes sont dans un même plan sauf les trois H du Carbone externe au cycle qui sortent du plan car ils sont liés à un atome hybridé  $sp^3$ .

Conclusion : cette molécule n'est pas plane.



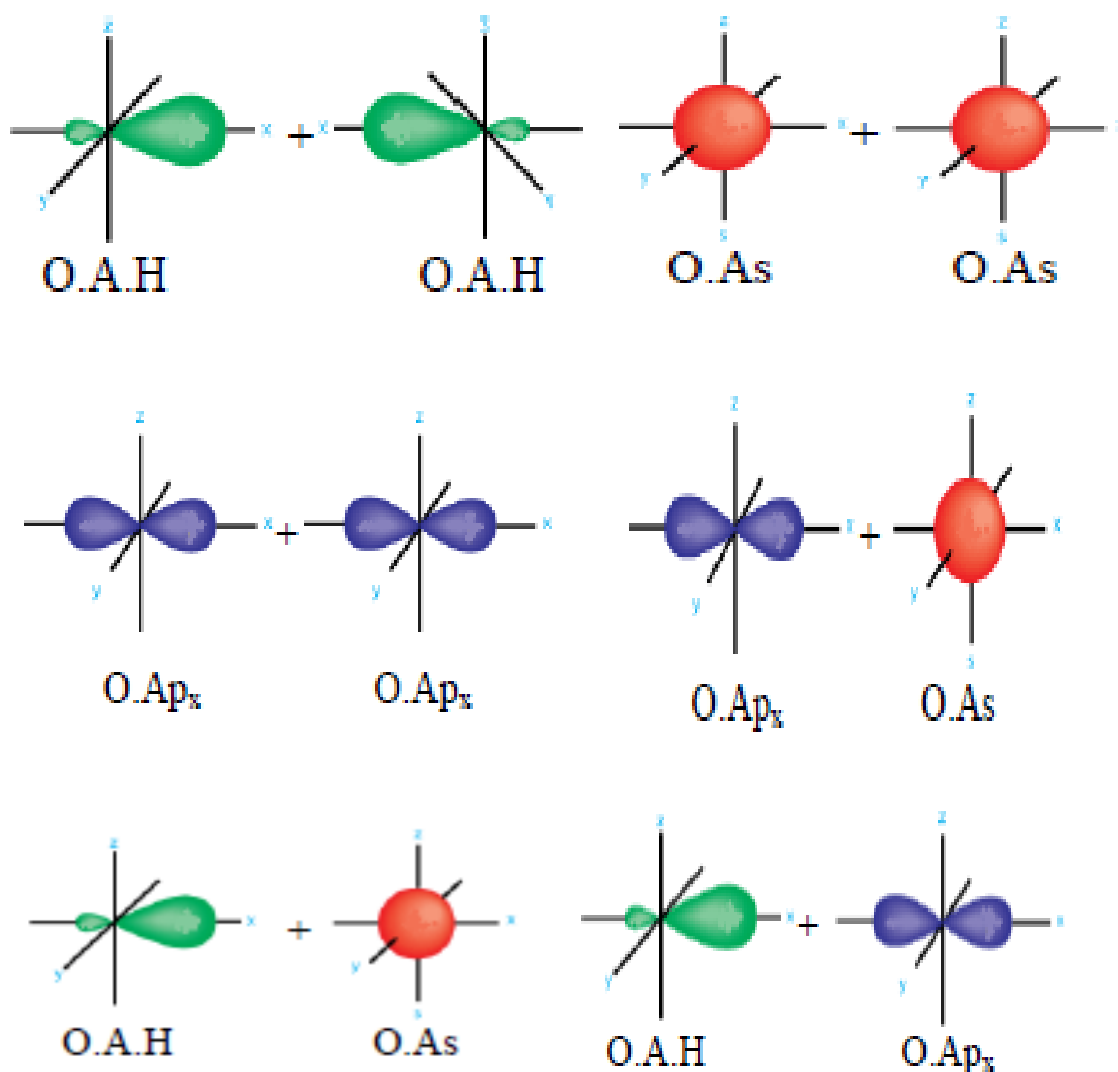
**Figure 11** : Relation entre la planéité de la molécule et l'hybridation

## II.4. Recouvrement des orbitales atomiques

Une liaison formée entre deux atomes est le résultat d'un recouvrement entre deux orbitales atomiques issues des deux atomes. Ce recouvrement peut se faire de deux manières :

### II.4.1. Liaison sigma ( $\sigma$ )

C'est le résultat d'un recouvrement maximal et axial (selon le même axe) qui se fait soit entre des orbitales hybrides (O.A.H) ou orbitales pures ou un mélange des deux. Cette liaison se forme toujours la première entre deux atomes d'une molécule.



#### II.4.1.1. Recouvrement axial

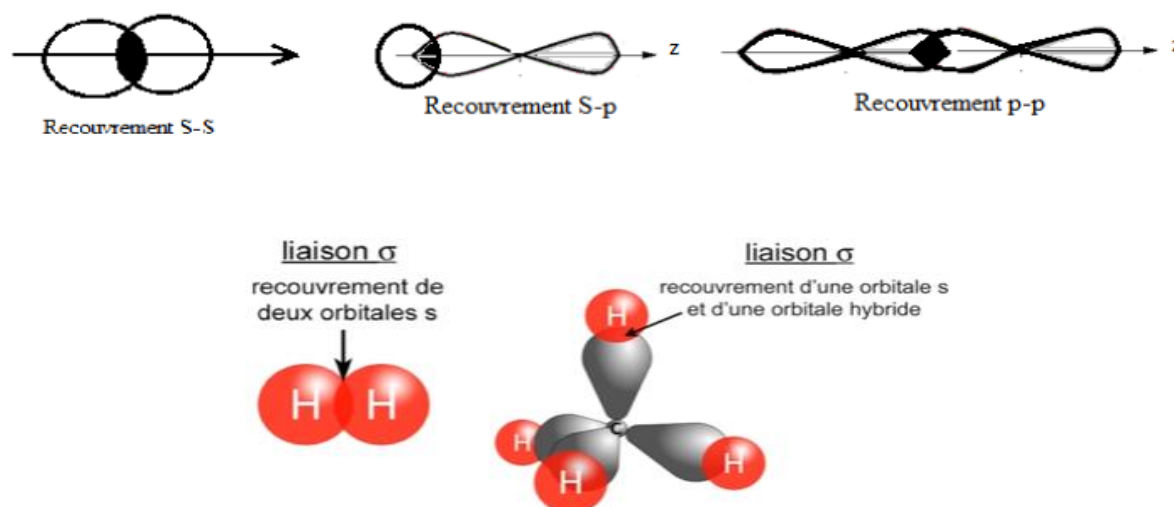


Figure 12 : Formation de la liaison  $\sigma$

### II.4.2. Liaison pi ( $\pi$ )

C'est le résultat d'un recouvrement minimal et latéral (parallèle) qui se fait entre des orbitales « p » pures.

#### II.4.2. 1. Recouvrement latéral

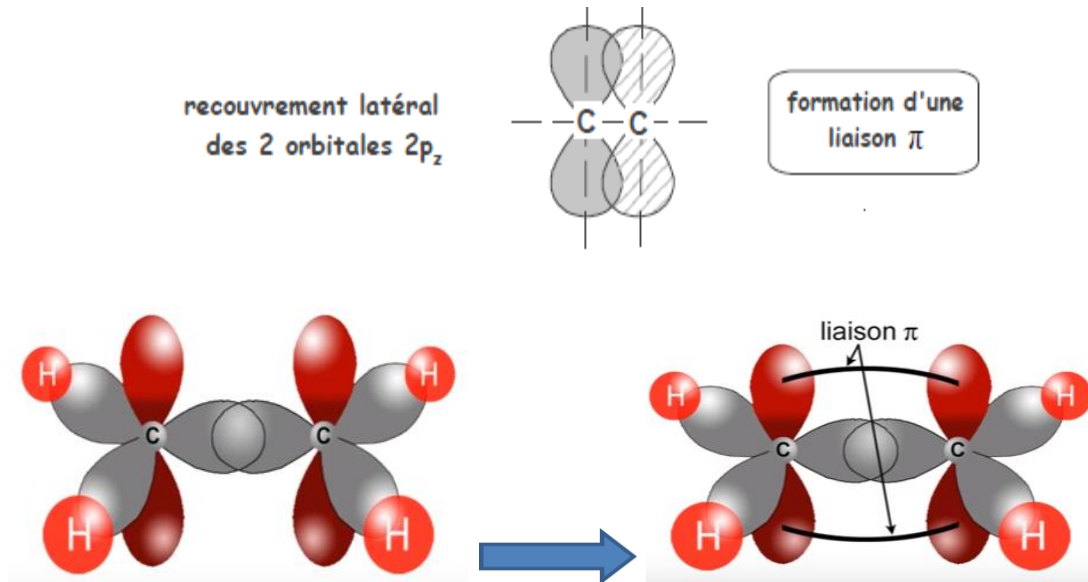


Figure 13 : Formation de la liaison  $\pi$

#### Remarque

Un recouvrement axial est toujours plus intense, **plus important, qu'un recouvrement latéral** (donc il conduit à une liaison plus solide) ce qui doit se traduire en terme énergétique. C'est ce qui est effectivement constaté expérimentalement lors des mesures des énergies moyennes d'une liaison simple  $\sigma_{C-C}$  qui est de  $347 \text{ kJ mol}^{-1}$  alors que celle d'une liaison  $\pi$  est de  $268 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

### II.5. Calcul de l'hybridation d'un atome dans une molécule

On calcule un facteur **h** par la formule suivante :

$$h = \Sigma \text{ liaisons } (\sigma) + \Sigma \text{ doublets libres (non conjugués)}$$

- Si on trouve  $h = 2$  ; alors il s'agit d'une hybridation type  $sp$
- Si on trouve  $h = 3$  ; alors il s'agit d'une hybridation type  $sp^2$
- Si on trouve  $h = 4$  ; alors il s'agit d'une hybridation type  $sp^3$
- Si on trouve  $h = 5$  ; alors il s'agit d'une hybridation type  $sp^3 d$
- Si on trouve  $h = 6$  ; alors il s'agit d'une hybridation type  $sp^3 d^2$

La relation entre  $h$  et l'hybridation est :  $h = \text{la somme des exposants}$

**Exemple**

Si  $h = 4$  donc il s'agit de l'hybridation  $sp^3$ , car ici les exposants sont  $s^1p^3$  et on a :  $1 + 3 = 4 = h$

Si  $h = 2$  donc il s'agit de l'hybridation  $sp$ , car ici les exposants sont  $s^1p^1$  :  $1 + 1 = 2 = h$

**Remarque**

Entre deux atomes qui se lient il y a toujours une seule liaison de type  $\sigma$  (sigma) et toutes les autres qui restent sont de type  $\pi$  (pi).

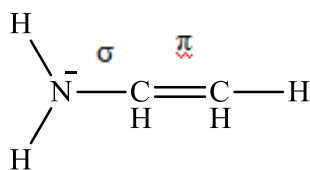
**Exemple**

$H-C \equiv \bar{N}$  Entre H et C il y a une liaison  $\sigma$

Entre C et N il y a une liaison  $\sigma$  et 2 liaisons  $\pi$

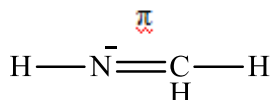
- Un doublet est libre s'il ne présente pas un cas de conjugaison.

Cas de conjugaison = le doublet est séparé de la liaison  $\pi$  par une liaison  $\sigma$ .

**Exemple**

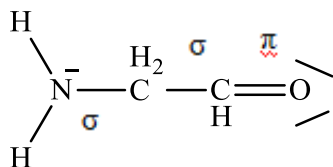
Ici le doublet du N est séparé de la liaison  $\pi$  par une liaison  $\sigma$ , donc il est conjugué ou non libre. Ainsi il n'est pas compté dans l'hybridation.

$h = 3(\sigma) + 0 = 3$ , type d'hybridation =  $sp^2$



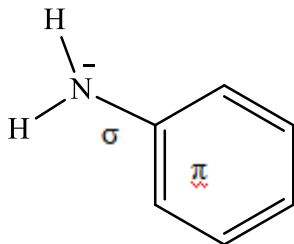
Ici le doublet du N est lié directement à la liaison  $\pi$ , donc il est libre. Ainsi il est compté dans l'hybridation.

$h = 2(\sigma) + 1 \text{ doublet libre} = 3$ , type d'hybridation =  $sp^2$



Ici le doublet du N est séparé de la liaison  $\pi$  par deux liaisons  $\sigma$ , donc il est libre. Ainsi il est compté dans l'hybridation.

$h = 3(\sigma) + 1 = 4$ , type d'hybridation =  $sp^3$

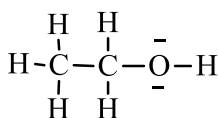


Ici le doublet du N est séparé de la liaison  $\pi$  par une liaison  $\sigma$ , donc il est conjugué ou non libre. Ainsi il n'est pas compté dans l'hybridation.

$$h = 3(\sigma) + 0 = 3, \text{ type d'hybridation} = sp^2$$

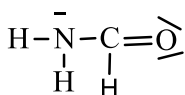
### Application

Cherchons l'état d'hybridation de tous les atomes dans les molécules suivantes :



Pour les 2 C :  $h = 4(\sigma) + 0 \text{ doublet libre} = 4$ , donc hybridé  $sp^3$

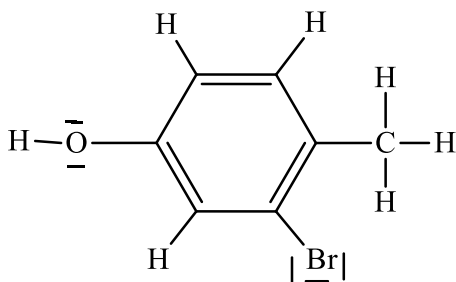
Pour le O :  $h = 2(\sigma) + 2 \text{ doublets libres} = 4$ , donc hybridé  $sp^3$



Pour le C :  $h = 3(\sigma) + 0 \text{ doublet libre} = 3$ , donc hybridé  $sp^2$

Pour le O :  $h = 1(\sigma) + 2 \text{ doublets libres} = 3$ , donc hybridé  $sp^2$

Pour le N :  $h = 3(\sigma) + 0 \text{ doublet libre} = 3$ , donc hybridé  $sp^2$



- Pour les six carbones du cycle :

$$h = 3(\sigma) + 0 \text{ doublet libre} = 3, \text{ donc les 6 C sont hybridés } sp^2$$

- Pour le carbone qui sort du cycle :

$$h = 4(\sigma) + 0 \text{ doublet libre} = 4, \text{ donc il est hybridé } sp^3$$

- Pour le O :

$$h = 2(\sigma) + 1 \text{ doublet libre} = 3, \text{ donc hybridé } sp^2$$

- Pour le Br :

$h = 1(\sigma) + 2 \text{ doublets libre} = 3$ , donc hybridé  $sp^2$

### Attention

L'hybridation ne définit pas un état réel des atomes. Ce n'est pas un phénomène physique et les atomes ne prennent pas préalablement un état « hybridé ». Il s'agit simplement d'une théorie qui repose sur des concepts formellement mathématiques pour améliorer la description des molécules dans l'espace. Ainsi que toutes les sciences physico-chimiques n'est faite que de modèles plus ou moins complexes, mais qui ne sont, au fond, que des modèles. C'est d'ailleurs la raison pour laquelle on essaye de mettre en évidence des facteurs de corrélations entre les différentes modélisations.

## II.6. Corrélation avec la théorie VSEPR

Il est à remarquer que les deux théories- la théorie VSEPR et la théorie de l'hybridation sont en parfaite corrélation. On obtient les mêmes résultats quant à la prévision de la stéréochimie moléculaire. Ainsi :


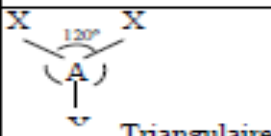
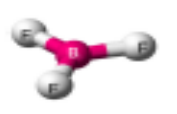
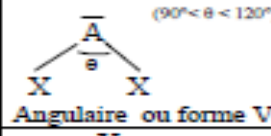
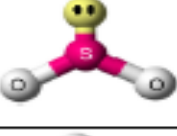
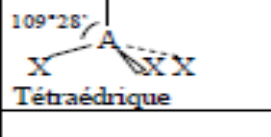
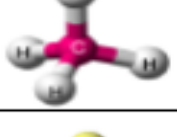
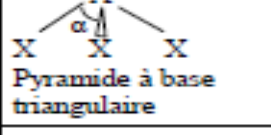
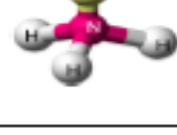
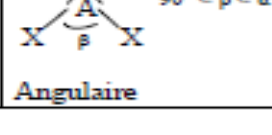

- ✓ Une hybridation  $sp^3$  est en corrélation avec une figure de répulsion de type  $AX_4$
- ✓ Une hybridation  $sp^2$  est en corrélation avec une figure de répulsion de type  $AX_3$
- ✓ Une hybridation  $sp$  est en corrélation avec une figure de répulsion de type  $AX_2$

La généralisation aux figures de répulsion  $AX_mE_n$  ( $m+n=h$ ) peut également se faire. Ainsi :

- ✓ La molécule  $NH_3$  dont la figure de répulsion est  $AX_3E$  met en évidence que  $h=4$ . L'azote a en effet, une hybridation  $sp^3$ , l'angle expérimentale étant de  $HNH = 107,5^\circ$ , valeur très proche d'un angle idéal de  $109,5^\circ$ .
- ✓ Un autre exemple significatif est la molécule  $HO_2$ . Nous savons que la figure de répulsion de cette molécule est  $AX_2E_2$  ce qui correspond à la valeur  $h=4$ . Une hybridation  $sp^3$  de l'oxygène est en parfaite corrélation avec la stéréochimie de cette molécule.

**Remarque :** les triples liaisons impliquent une géométrie linéaire et n'influencent donc pas les angles.

Tableau 1 : Correspondance entre Hybridation et VSEPR

Type $AX_mE_n$	m	n	Hybridation De l'atome central	Géométrie	Exemple
$AX_2$	2	0	$sp$	$X \xrightarrow{180^\circ} A \xrightarrow{180^\circ} X$ Linéaire	
$AX_3$	3	0	$sp^2$	 Triangulaire	
$AX_2E$	2	1	$sp^2$	 Angulaire ou forme V	
$AX_4$	4	0	$sp^3$	 Tétraédrique	
$AX_3E$	3	1	$sp^3$	 Pyramide à base triangulaire	
$AX_2E_2$	2	2	$sp^3$	 Angulaire	

### Partie III : Ecriture des molécules organiques

Une molécule organique comportera donc une **chaîne carbonée** sur laquelle pourra se greffer un ou plusieurs groupes caractéristiques. Une molécule organique s'écrira donc sous la forme  $C_xH_yN_tO_z\dots$ , (x, y, z, t nombres entiers). Une telle description porte le nom de **formule brute**.

#### III.1. La formule brute

-Elle est du type  $C_xH_yO_zN_t\dots$ , (x,y,z,t nombres entiers)

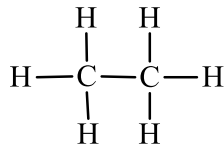
-Elle donne la formule de composition de l'espèce considérée, c'est-à-dire les atomes qui la composent et leur nombre respectif.

**Exemple :**  $C_6H_{12}O_6$  (le glucose) la molécule du glucose contient 6 atomes de carbone, 12 atomes d'hydrogène et 6 atomes d'oxygène.

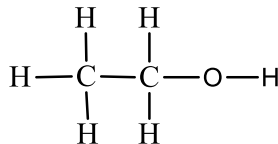
### III.2. Formule développée

Elle fait apparaître **toutes les liaisons formant** la molécule considérée.

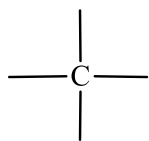
**Exemple :** C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (éthane)



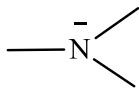
C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O (éthanol)



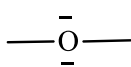
- Règle à suivre pour écrire des formules planes exactes est de « donner » à chaque atome un nombre de liaison égal à sa valence :



carbone  
tétravalent



azote  
trivalent



oxygène  
bivalent



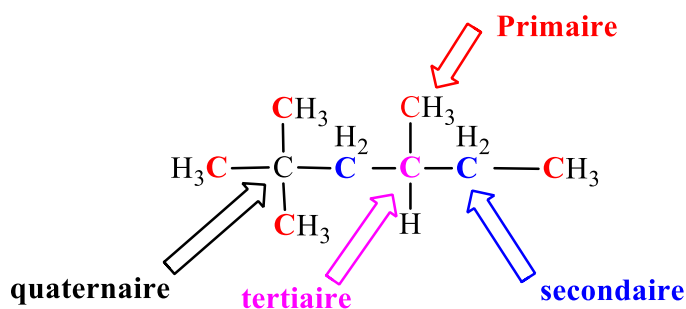
hydrogène  
monovalent

S: divalent, tétravalent, hexavalent  
P: trivalent, pentavalent  
F, Cl, Br, I: monovalent

#### III.2.1. Classification des atomes de carbone

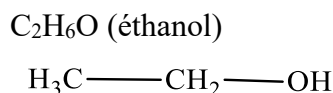
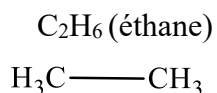
Un atome de carbone est dit :

- **Primaire**, s'il est lié à un **seul** autre atome de carbone,
- **Secondaire**, s'il est lié à **deux** autres atomes de carbone,
- **Tertiaire**, s'il est lié à **trois** autres atomes de carbone,
- **Quaternaire**, s'il est lié à **quatre** autres atomes de carbone.



### III. 3. Formule semi-développée

On ne fait apparaître que les liaisons entre les atomes de carbone et les atomes autres que l'hydrogène.

**Exemples :****III.4. Formule compacte**

On ne fait **pas apparaître de liaison**, mais on « range » les atomes par groupes.

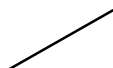
**Exemples:**  $\text{CH}_3\text{CH}_3$  (éthane)

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  (éthanol)

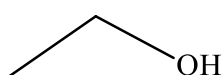
**III.5. Formule topologique**

Dans cette représentation **on omet l'écriture des atomes de carbone ou d'hydrogène** : un carbone se situe à la jonction de deux traits (liaisons).

**Exemples :**  $\text{C}_2\text{H}_6$  (éthane)



$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$  (éthanol)



Quelque soit le type d'écriture utilisé, seul l'enchaînement des atomes est spécifié, l'aspect géométrique de la molécule n'apparaît pas ici.

Les règles gouvernant l'écriture topologique sont les suivantes :

- Liaisons C – C représentées par des lignes brisées,
- Chaque extrémité de segment représente un atome de carbone,
- La multiplicité des liaisons est explicitée,
- Les atomes d'hydrogène ne sont généralement pas représentés (ils sont en nombre tels que la tétravalence du carbone est assurée),
- Les hétéroatomes (O, N, S, P, . . .) sont indiqués ainsi que les atomes d'hydrogène auxquels ils sont liés.

**III.6. Le degré d'insaturation (DI)**

A partir d'une formule brute  $\text{C}_x\text{H}_y\text{N}_a\text{O}_b\text{X}_c$ , comment déterminer le nombre d'isomères possibles ?

$$\text{DI} = \frac{2x+2-(y+c-a)}{2}$$

x = nombre d'atomes de C

y = nombre d'atomes de H

a = nombre d'atomes de N

c = nombre d'atomes de X

**Exemple**

$$\text{C}_4\text{H}_9\text{N}, \quad \text{DI} = \frac{2 \cdot 4 + 2 - (9 - 1)}{2} = 1 \quad \Longrightarrow \quad 1 \text{ double liaison ou 1 cycle}$$

## *Chapitre II*

### *Nomenclature En Chimie Organique*

#### **Objectifs**

- Savoir représenter une molécule à partir de son nom.
- Nommer une molécule citée.
- Connaître les noms des fonctions chimiques (alcools, amines etc.) et la structure correspondante.

#### **Plan du cours**

##### **I- Généralités**

##### **II. Hydrocarbures saturés acycliques : les alcanes**

- II.1. Hydrocarbures saturés ramifiés acycliques
- II.2. Hydrocarbures insaturés acycliques

##### **III. Hydrocarbures à doubles liaisons : les alcènes (les oléfines)**

- III.1. Substituant à doubles liaisons

##### **IV. Hydrocarbures à triples liaisons : les alcynes**

- IV.1. Substituant à triples liaisons
- IV.2. Hydrocarbures avec doubles et triples liaisons

##### **V. Hydrocarbures monocycliques saturés et insaturés**

- V.1. Hydrocarbures monocycliques saturés
- V.2. Hydrocarbures monocycliques insaturés
- V.3. Hydrocarbures monocycliques aromatiques
  - V.3.1. Substitution du cycle
  - V.3.2. Radicaux aromatiques

##### **VI. Hydrocarbures bicycliques**

- VI.1. Les hydrocarbures bicycliques avec un carbone commun
- VI.2. Hydrocarbures bicycliques avec deux carbones en commun

##### **VII. Polyaromatiques condensés**

##### **VIII. Composés fonctionnels**

- VIII.1. Définition d'une fonction
- VIII.2. Détermination du nom d'une molécule comportant plusieurs groupements fonctionnels
  - VIII.2.1. Fonction principale (prioritaire)
- VIII.3. Acides carboxyliques  $\text{RCOOH}$  (acides alcanoïques)
- VIII.4. Anhydrides d'acides  $\text{R-CO-O-CO-R'}$
- VIII.5. Esters  $\text{RCOOR'}$
- VIII.6. Halogénures d'acides ou d'acyles ( $\text{R-CO-X}$ )
- VIII.7. Amides (alcanamides)
- VIII.8. Les Nitriles
- VIII.9. Les aldéhydes  $\text{R-CHO}$
- VIII.10. Cétones  $\text{R-CO-R'}$
- VIII.11. Alcools  $\text{R-OH}$  (alcanols)
- VIII.12. Amines (alcanamines)
- VIII.13. Ethers  $\text{R-O-R'}$  (alkoxyalcanes)

## I. Généralités

La nomenclature est un ensemble de règles permettant de nommer, de façon univoque, un composé donné en précisant l'enchaînement de ses atomes de carbone, ainsi que la nature et la position des différentes fonctions qu'il renferme.

La nomenclature est élaborée par un organisme international : **(UICPA) l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée**, souvent désigné par son terme anglais **(IUPAC) The International Union of Pure and Applied Chemistry**.

- **Noms usuels et nomenclature systématique**

- **Le nom usuel (ou trivial)**\_d'un composé est un nom consacré par l'usage, il a souvent une origine historique, ou évocateur de sa source naturelle. Exemple **acide acétique**, vient du latin *acetum*, mot qui désignait chez les Romains le **vinaigre**.
- **Le nom systématique**\_est quant à lui établi selon des règles strictes édictées par un organisme international (**IUPAC**). Il permet à tout chimiste de retrouver la structure exacte d'un composé. Exemple : acide éthanoïque.
- La terminaison **-oïque** indique l'appartenance de ce composé à la famille des acides carboxyliques, donc sa structure fait apparaître le groupement fonctionnel **-COOH**. Le début du nom **éthan-** indique que ce composé possède deux carbones. Acide éthanoïque correspond donc à  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (**nom systématique**), acide acétique (**nom usuel**).
- L'**IUPAC** admet pour la construction des noms systématiques l'utilisation de certains noms d'usage exemple : les dérivés de l'acide acétique sont construits avec ce nom, et non pas à partir d'acide éthanoïque.

Le nom systématique d'un composé organique comprend en général trois parties:

**PREFIXE-----UNITE STRUCTURALE FONDAMENTALE-----SUFFIXE**

- ✓ La partie Préfixe regroupe tous les **substituants** classés par ordre alphabétique et portant chacun l'indice de son emplacement.
- ✓ La partie Unité Structurale Fondamentale (USF) indique **le nombre d'atomes de carbone** dans la chaîne principale la plus longue et qui contient le groupement fonctionnel (Suffixe).

## Chapitre II | Nomenclature En Chimie Organique

- ✓ La partie Suffixe désigne la fonction principale présente sur l'Unité Structurale Fondamentale.

### I.1. Hydrocarbures saturés acycliques : les alcanes ( $C_nH_{2n+2}$ )

Les hydrocarbures saturés ne sont formés que de carbone et d'hydrogène. Tous hybridés  $sp^3$ . Ils peuvent être linéaires ou ramifiés.

Nom : USF correspondant au nombre de carbones de la chaîne + terminaison **ane**

USF  $\Rightarrow$  nb de carbone                      suffixe  $\Rightarrow$  **ane**

Le Tableau suivant indique les termes utilisés pour nommer USF :

**Tableau 1** : Nomenclature de l'USF pour les alcanes linéaires.

Tableau 1 : Alcanes linéaires					
Nb de carbones	USF	Nom	Nb de carbones	USF	Nom
1	méth(a)	méthane	11	Undéc(a)	Undécane
2	éth(a)	éthane	12	dodéc(a)	dodécane
3	prop(a)	propane	13	tridéc(a)	tridécane
4	but(a)	butane	14	tétradéc(a)	tétradécane
5	pent(a)	pentane	20	eicos(a)	eicosane
6	hex(a)	hexane	30	triacont(a)	triacontane
7	hept(a)	heptane	50	pentacont(a)	pentacontane
8	oct(a)	octane	100	hect(a)	hectane
9	non(a)	nonane	120	eicosahect(a)	eicosahectane
10	déc(a)	décane	132	dotriacontahect(a)	dotriacontahectane

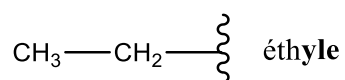
**Exemple:**  $CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$

4 carbones : USF: **but**, HC saturé : terminaison **ane**  $\Rightarrow$  **butane**

### I.1.1. Hydrocarbures saturés ramifiés acycliques

La ramification est un substituant (ou un radical) qui est accroché à la chaîne principale. Un radical prend une terminaison en **yle**.

**Exemple :**



-Certains groupes alkyles ramifiés, portent un nom spécifique (usuel) : Le Tableau suivant indique les radicaux les plus courants.

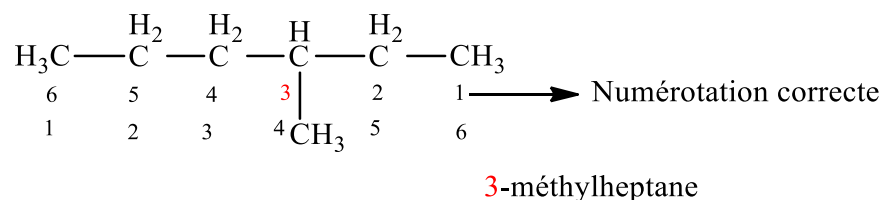
### Tableau 2 : les radicaux les plus courants

Structure	Nom courant	Nom systématique	Dérivé du
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagup \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{---} \end{array}$	isopropyle	1-méthyléthyle	propane
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagup \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{---} \end{array}$	isobutyle	2-méthylpropyle	2-méthylpropane (Isobutane)
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad   \\ \quad \quad \quad \text{---} \end{array}$	<i>sec</i> -butyle	1-méthylpropyle	butane
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{---} \\   \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$	<i>tert</i> -butyle	1,1-diméthyléthyle	2-méthylpropane (tertobutane)
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{---} \\   \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$	néopentyle	2,2-diméthylpropyle	2,2-diméthylpropane (néopentane)

#### I.1.1.1. Numérotation de la chaîne

La chaîne principale (USF) est celle qui possède le plus grand nombre de carbone.

Les indices indiquant l'emplacement des radicaux doivent être les plus petits possibles.



Dans le nom, les substituants ne prennent pas de e ; terminaison yl

-Les substituants sont placés avant la chaîne principale (USF).

-S'il y a plusieurs groupes substituants, ils sont placés par ordre alphabétique.

-S'il y a plusieurs fois le même groupe dans la molécule, on utilise un préfixe multiplicateur (di, tri, tétra.....).

nb de substituants identiques	Préfixes multiplicateurs
2	di
3	tri
4	tétra

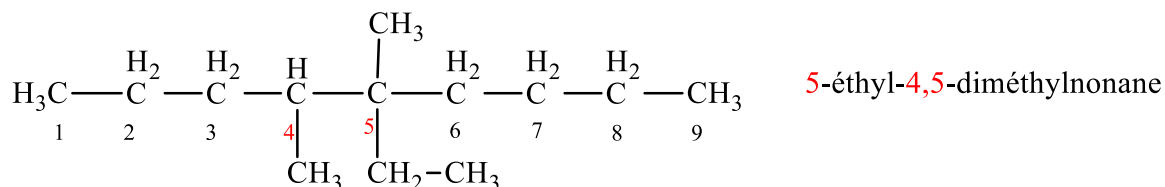
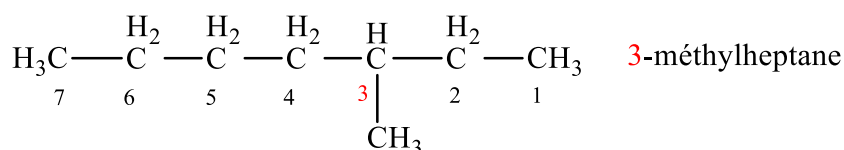
### I.1.1.2. Indices et signes

Règles générales (valables pour tous les composés) :

-Les indices de position sont placés immédiatement avant la partie du nom à laquelle ils se réfèrent.

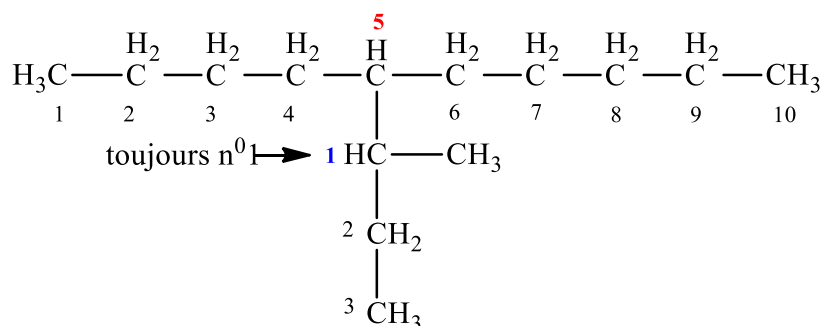
- Les indices sont reliés à la fonction par un tiret.

-S'il y a plusieurs indices qui se rapportent à la même partie, ils sont séparés par une virgule.



### I.1.1.3. Ramifications multiples

- Les chaînes latérales sont numérotées à partir du carbone lié à la chaîne principale (USF).
- Si nécessaire, le nom de la chaîne secondaire est mis entre parenthèses.



- 1) Chaîne principale (USF): **décane**
  - 2) Indice de substitution principal : **5**
  - 3) Nom du radical ramifié : **5-propyl**
  - 4) Nom de la ramification secondaire : **1-méthyl**
- ⇒ **5-(1-méthylpropyl) décane**

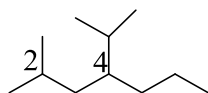
### En résumé

La procédure pour construire la dénomination chimique systématique d'un **alcane ramifié** est la suivante :

**1-** Trouver l'USF qui correspond à la plus longue chaîne continue d'atomes de carbone.

Si deux ou plusieurs chaînes sont en compétition, le choix se porte sur celle :

- 1.1- Qui contient le plus grand nombre de radicaux (la plus ramifiée).
- 1.2 -Qui correspond à la série d'indices la plus basse pour les radicaux.

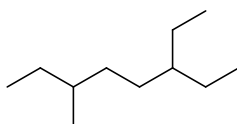


4-isopropyl-2-méthylheptane

1.3- Dont le plus bas indice contient le radical avec le plus grand nombre d'atomes de carbone.

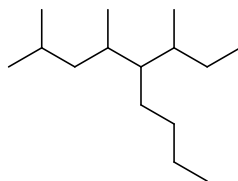
**2-** On numérote l'USF de sorte à donner aux (ou à la) ramifications la série d'indice la plus basse.

2.1- Si deux ou plusieurs ramifications ont la même série d'indice, la priorité est donnée au radical classé en premier, par ordre alphabétique, dans le nom principal.



3-éthyl-6-méthyloctane

**3-** Nommer puis classer les radicaux selon l'ordre alphabétique.



(2, 4-dimethyl-5-sec-butyl)nonane)

### Remarques

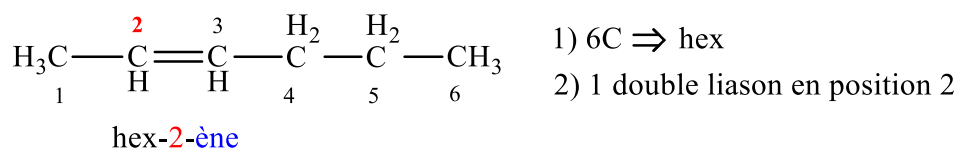
- Un radical est dit simple lorsqu'il n'est pas ramifié, il sera dit complexe lorsqu'il a des ramifications.
- Lorsque les mêmes radicaux sont répétés on utilise des préfixes multiplicateurs (**di, tri, tétra...**) pour indiquer leur nombre, **ces préfixes ne sont pas pris en compte dans le classement, des radicaux, par ordre alphabétique.**
- Les radicaux complexes sont écrits entre parenthèses, dans ce cas, on tient compte du préfixe multiplicateur (di, tri...) dans le classement par ordre alphabétique.
- Les termes iso, sec, tertio, cyclo...etc ; entrent dans l'ordre alphabétique.

## I.2. Hydrocarbures insaturés acycliques

### I.2.1. Hydrocarbures à doubles liaisons : les alcènes (les oléfines) ( $C_nH_{2n}$ )

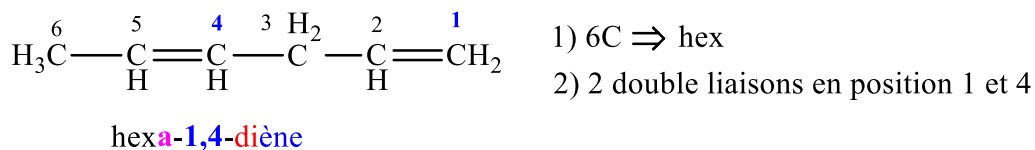
Le nom d'un HC insaturé avec double liaison est formé par l'USF de l'HC saturé correspondant. La terminaison **ane** devient **ène**.

#### Exemple

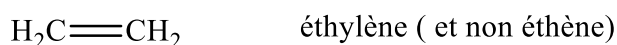


-S'il y a **plusieurs doubles liaisons**, le composé est nommé de manière à donner l'indice le plus bas à l'ensemble des doubles liaisons. On ajoutera la lettre « **a** » à l'USF et le nom sera: **alca-x,y,z,.....-polyène** :

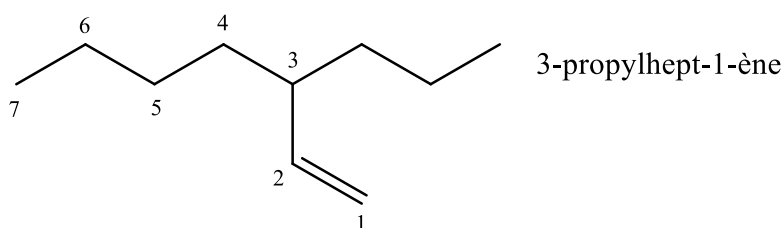
Nb de doubles liaisons	Terminaison
2	diène
3	triène



Dénomination non systématique :



**ATTENTION : dans le cas des composés insaturés, la chaîne principale (USF) n'est pas forcément la plus longue mais celle qui contient le plus d'insaturations.**

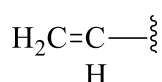


### I.2.1.1. Substituant à doubles liaisons

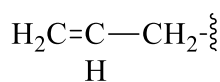
-Les substituants qui contiennent une double liaison sont appelés groupes alcényles.

-Terminaison : **ényle**

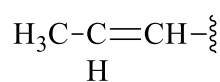
**Exemple**



éthényle (vinyle)



prop-2-ényle (allyle)

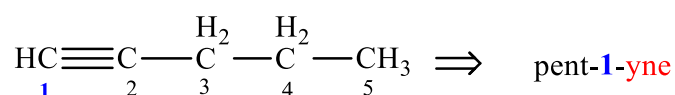


prop-1-ényle

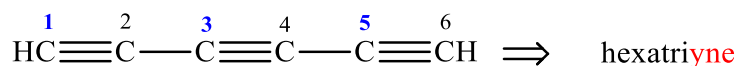
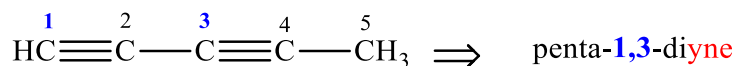
Le numérotage de la chaîne du substituant commence au point d'attache à la souche fondamentale.

### I.2.2. Hydrocarbures à triples liaisons : les alcynes ( $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ )

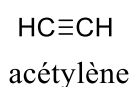
Le nom d'un HC insaturé avec triple liaison est formé par l'USF de l'HC saturé correspondant. La terminaison **ène** devient **yne**. La position de la triple liaison dans la chaîne principale est indiquée par un nombre.



- Avec plusieurs triples liaisons :

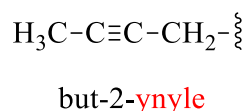


Dénomination non-systématique :



### I.2.2.1. Substituant à triples liaisons

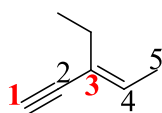
-Terminaison : **ynyle**



### I.2.3. Hydrocarbures avec doubles et triples liaisons

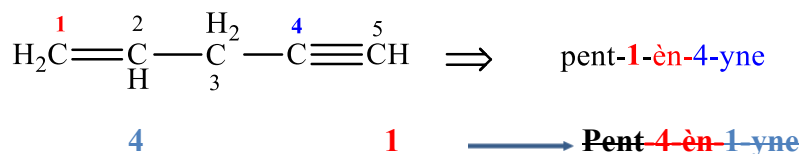
On utilise l'USF de l'HC saturé et une terminaison **ényne**.

-La numérotation de l'USF, s'effectue de sorte à attribuer la série d'indices la plus basse aux insaturations, **sans distinction entre double et triples liaisons**.



3-éthylpent-3-én-1-yne

-Si deux numérotations sont en compétition, le choix se porte sur celle qui donne l'indice le plus bas aux **doubles liaisons**.



### En résumé

La procédure pour construire la dénomination chimique systématique d'un **composé acyclique insaturé** est la suivante :

1- Trouver l'USF qui **contient le maximum d'insaturations**. Si deux ou plusieurs chaînes sont en compétition, le choix se porte sur celle :

1-1 qui correspond à **la plus longue chaîne continue d'atomes de carbone**

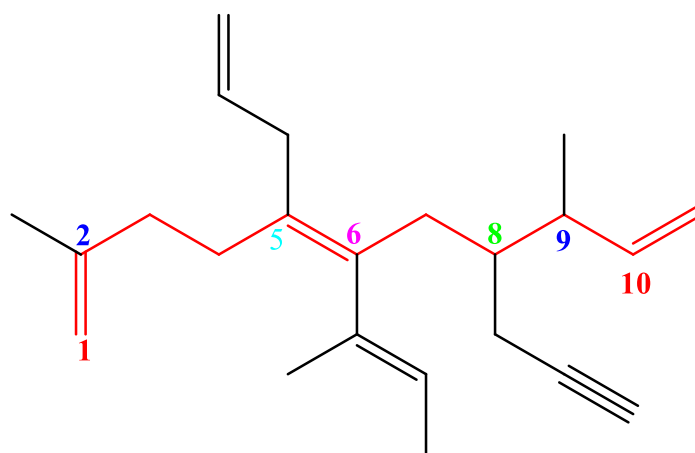
1-2 qui **contient le plus grand nombre de double liaison**

2- La numérotation de l'USF ou le squelette principal, s'effectue de sorte à attribuer la série **d'indices la plus basse aux insaturations**, sans distinction entre double et triple liaisons. Si deux numérotations sont en compétition, le choix se porte sur celle :

2-1 qui donne **l'indice le plus bas aux doubles liaisons**.

2-2 qui **donne l'indice le plus bas aux radicaux**.

2-3 qui **donne l'indice le plus bas au radical classé en premier, par ordre alphabétique**, dans le nom principal.



2,9-diméthyl-6-(1-méthylprop-1-enyl)-5-prop-2-enyl-8-prop-2-ynylundéca-1,5,10-triène

### I.3. Hydrocarbures monocycliques saturés et insaturés

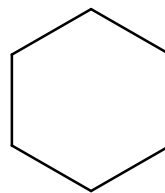
#### I.3.1. Hydrocarbures monocycliques saturés

-Le nom d'un HC monocyclique saturé se forme en accolant le préfixe **cyclo-** au nom de l'HC acyclique saturé.

-Les règles de numérotation des hydrocarbures acycliques sont applicables aux composés monocycliques.

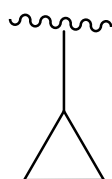


cyclopropane

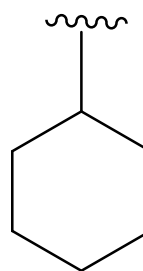


cyclohexane

- Les noms des radicaux sont obtenus en remplaçant la terminaison **ane** en **yle** (yl dans le nom).



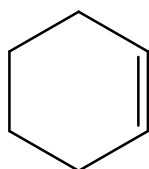
cyclopropyle



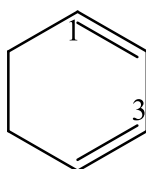
cyclohexyle

### I.3.2. Hydrocarbures monocycliques insaturés

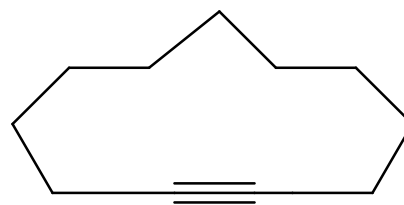
Comme un monocycle saturé avec une terminaison **ène**, **diène**,..., **yne**, **diyne**, etc.



cyclohexène



cyclohexa-1,3-diène

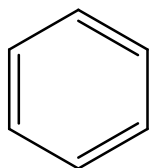


cycloundécyne

### I.3.3. Hydrocarbures monocycliques aromatiques

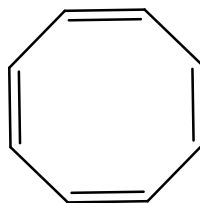
Un composé mono- ou polycyclique est aromatique lorsque :

- Il possède des doubles liaisons alternées.
- Il comprend  $(4n + 2)$  électrons  $\pi$  (règle de Hückel) ;  $n$  étant un nombre entier.

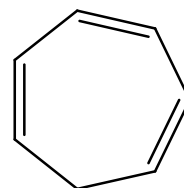


$4n + 2$  électrons  $\pi$   
 Alternance

oui  
 oui  
 ↓  
 Aromatique

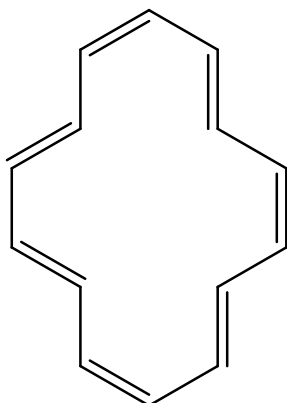


non  
 oui  
 ↓  
 non aromatique



oui  
 non  
 ↓  
 non aromatique

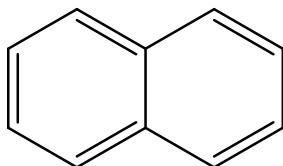
### Exemples



$14 = (4n+2)$ , donc  $n=3$   
 aromatique

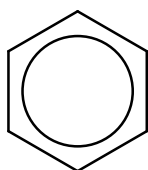
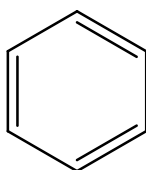


$4 = (4n+2)$ , donc  $n=0,5$   
 non aromatique

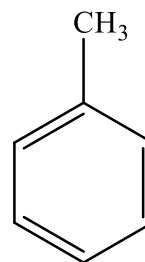


$10 = (4n+2)$ , donc  $n=2$   
 aromatique

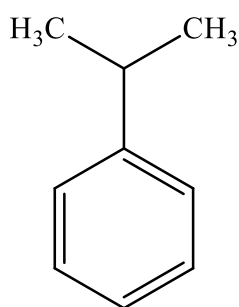
- La plupart des HC monocycliques aromatiques ont un nom non-systématique :



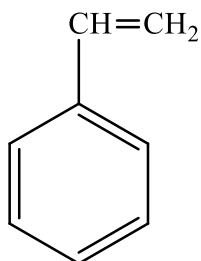
benzène



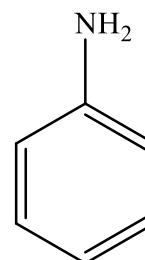
toluène



cumène



styrène

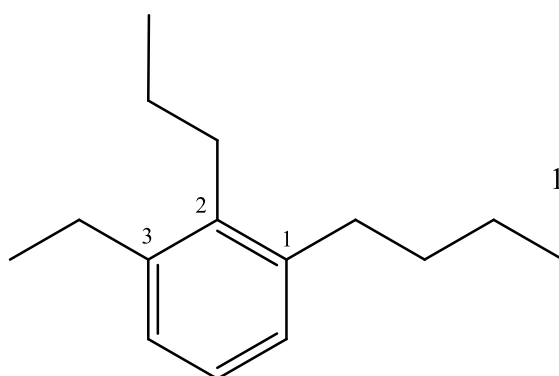


aniline

### I.3.3.1. Substitution du cycle

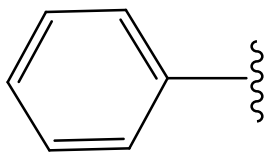
-La substitution est indiquée par des nombres.

-Les substituants ont les indices les plus bas possibles. Si un choix subsiste, on prend l'ordre alphabétique.

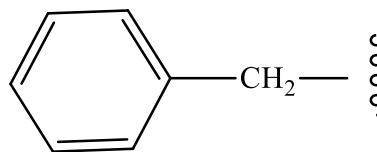


1-butyl-3-éthyl-2-propylbenzène

### I.3.3.2. Radicaux aromatiques



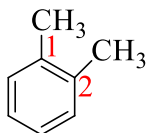
phényle



benzyle

-Dans les dérivés **disubstitués** du benzène, les positions des groupes présents sur le benzène peuvent être signalées soit par une numérotation, soit par les positions *o*-(prononcé **ortho**) (1,2), *m*-(**mé**ta) (1,3), *p*-(**para**) (1,4).

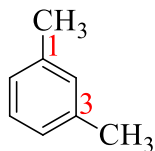
#### Exemple



**1,2**-diméthylbenzène

*o*-diméthylbenzène

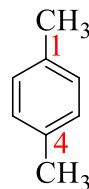
*o*-xylène



**1,3**-diméthylbenzène

*m*-diméthylbenzène

*m*-xylène



**1,4**-diméthylbenzène

*p*-diméthylbenzène

*p*-xylène

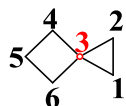
## I.4. Hydrocarbures bicycliques

### I.4.1. Les hydrocarbures bicycliques avec un carbone commun

Dans ce type de composés les deux cycles sont liés par **un seul atome de carbone** appelé atome **spirannique**.

-La numérotation, se fait en commençant par l'atome immédiatement voisin de l'atome spirannique, on numérote d'abord le petit cycle puis l'atome spirannique et enfin le grand cycle.

- le nom de l'hydrocarbure spirannique est obtenu à partir du nom de l'hydrocarbure acyclique correspondant, précédé du préfixe **spiro**.



spiro[ N°1.N°2]nom de l'hydrocarbure

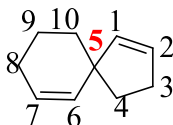
spiro [2.3] hexane

N°1 : indique le nombre d'atome de carbone du petit cycle sans point de liaison.

N°2 : indique le nombre d'atome de carbone du grand cycle sans point de liaison.

-Les nombres de C sont indiqués dans l'ordre croissant et séparés par des **points**. Ces indications sont placées entre crochets, après le terme « **spiro** » et avant le nom de l'hydrocarbure acyclique.

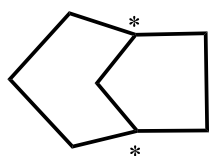
- Quand il y a des liaisons multiples ou des substituants, la numérotation est conservée, mais le sens de parcours des cycles est choisi de manière à donner aux doubles et triples liaisons, ou aux substituants, des indices aussi bas que possible :



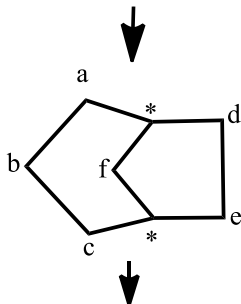
spiro[4.5] déca-1,6-diène

#### I.4.2. Hydrocarbures bicycliques avec deux carbones en commun

Les hydrocarbures cycliques comportant seulement deux cycles et ayant en commun **deux atomes de carbone** sont appelés hydrocarbures **bicycliques**. Ces deux atomes sont appelés « têtes de pont ».



\* : têtes de pont

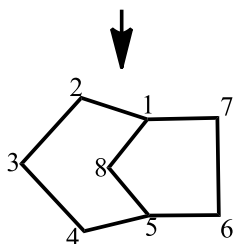


pont N° 1: 3 carbones (a, b, c)

pont N° 2 : 2 carbones (d,e)

pont N° 3 : carbone ( f )

[ 3. 2. 1 ]



Les deux têtes de pont: les carbones indiqués par des Astérix " \* ".

On a trois chemins reliant ces deux têtes de pont :

-1<sup>er</sup> chemin (3 carbones) : a, b et c.

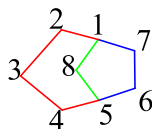
-2<sup>ieme</sup> chemin (2 carbones) : d et e.

-3<sup>ieme</sup> chemin (1 carbone) : f.

Les nombres de carbone de ces trois ponts (chemins) sont indiqués dans l'ordre décroissant, séparés par des points, L'ensemble étant mis entre crochets : 3 pour le pont " a, b, c ", 2 pour le pont " d, e " et 1 pour le pont " f ".

La numérotation des atomes de carbones se fait en commençant par une tête de pont. On continue ensuite le long du plus grand pont (a, b, c) jusqu'à la seconde tête de pont puis on numérote le deuxième chemin (d, e) et enfin le troisième (f).

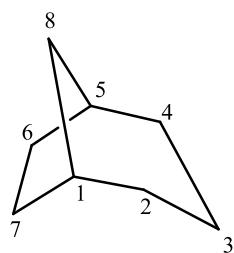
Le nom de ce bicyclo commence par le préfixe « **bicyclo** » suivi du détail des trois chemins, [3.2.1] et enfin du nom de l'hydrocarbure correspondant (octane) :



Bicyclo [3.2.1] octane

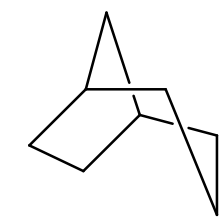
Les règles de numérotation des hydrocarbures acycliques sont applicables aux composés bicycliques, mais en conservant toujours l'ordre des trois ponts (on commence toujours par le grand pont ensuite le moyen puis le petit).

**Exemple**

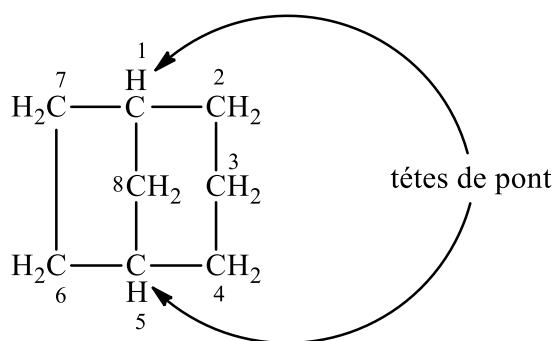


bicyclo[N°1. N°2. N°3] nom de l'hydrocarbure

bicyclo[3. 2. 1]octane

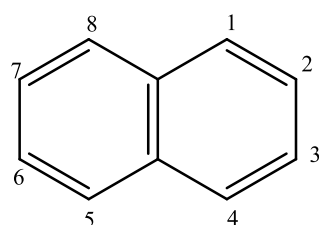


bicyclo[3. 2. 1]octane

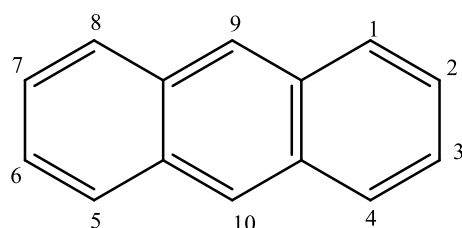


**I.5. Polyaromatiques condensés**

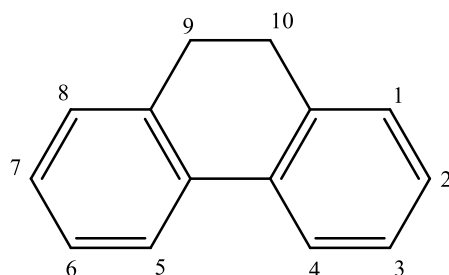
Il existe une grande variété de composés polycycliques dont les noms deviennent rapidement très compliqués. Nous nous intéresserons qu'à trois composés :



naphtalène



anthracène

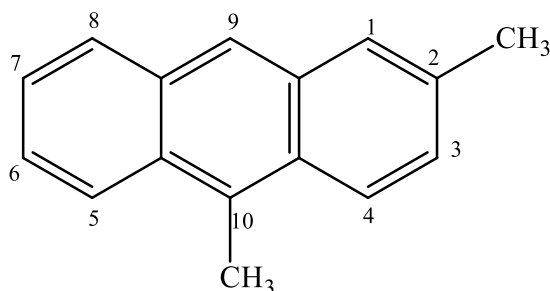


phénanthrène

La numérotation dans le sens des aiguilles d'une montre commence par le carbone le plus haut dans le cycle de droite, les carbones communs à plusieurs cycles ne sont pas numérotés.

→ Cette règle implique un positionnement correct de la molécule.

→ L'anthracène fait exception à cette règle.



2,10-diméthylanthracène

## II. Composés fonctionnels

### II.1. Définition d'une fonction

Un groupement fonctionnel (ou fonction) est un groupement d'atomes auquel se rattache, au moins un hétéroatome (atome autre que C ou H : O, N, S, P...). Les groupements fonctionnels constituent (avec les insaturations), le siège essentiel de la réactivité de la molécule organique.

Le carbone auquel est lié l'hétéroatome est dit “ **carbone fonctionnel** ”.

-Si la molécule comporte un seul groupe fonctionnel, son nom sera obtenu en ajoutant, après le nom de l'hydrocarbure correspondant, un **suffixe indiquant la nature de la fonction**.

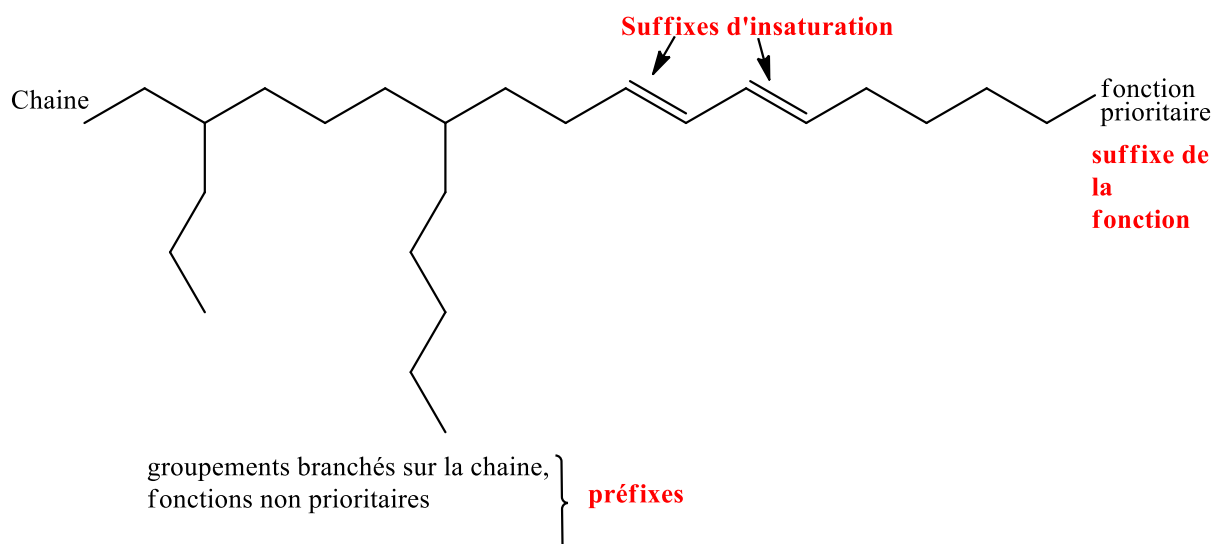
### II.2. Détermination du nom d'une molécule comportant plusieurs groupements fonctionnels

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

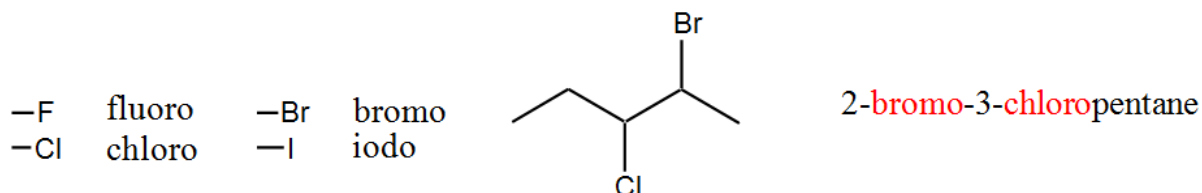
Préfixes de fonction Non prioritaire	Chaîne principale	Suffixe ane, ène ou yne	Suffixe de la fonction prioritaire
A	B	C	D

←

- Le sens du numérotage de la chaîne doit affecter par priorité décroissante ; l'indice de position le plus petit à D, puis à C, et enfin à A.
- Si une molécule possède plusieurs groupements fonctionnels, une des fonctions doit être placée en suffixe (sauf les halogénures d'alkyle qui ne sont jamais fonctions prioritaires), toutes les autres en préfixe.

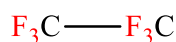


**NB :** les halogènes ne sont jamais prioritaires, ils sont toujours désignés par des préfixes.



-Le préfixe « **Per** » indique que tous les H d'un hydrocarbure, quel que soit leur nombre ont été remplacés par un halogène.

Exemple

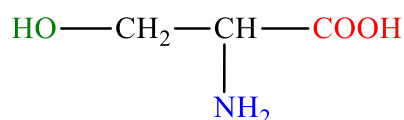


**perfluoro**éthane

### II.2.1. Fonction principale (prioritaire)

Lorsqu'une molécule comporte deux ou plusieurs fonctions chimiques, l'une de ces fonctions sera considérée comme fonction principale et les autres comme groupements (préfixe).

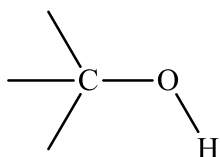
Exemple



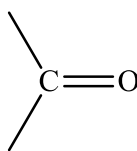
- Ce composé comporte trois groupes fonctionnels différents : **acide carboxylique**, **amine** et **alcool**.
- Le groupement acide est la fonction principale et les deux autres sont considérés comme substituants.
- Les fonctions chimiques sont classées selon leur valence. Une fonction est dite **principale** lorsqu'elle a la **valence la plus élevée**.

#### ❖ Valence d'une fonction chimique

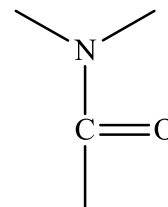
On appelle valence d'une fonction, le nombre d'atomes d'hydrogène substitués sur le carbone fonctionnel par des hétéroatomes.



Fonction **monovalente**



fonction **bivalente**



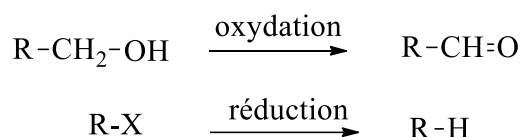
fonction **trivalente**

**Remarque : il ne faut pas confondre la valence d'une fonction avec celle d'un élément.**

- Valence de l'azote : ( $Z = 7$ ), N :  $1s^2 2s^2 2p^3$  donc trivalent :  $\begin{array}{c} \cdot \\ | \\ \text{N} \cdot \end{array}$

- Valence de l'oxygène : ( $Z = 8$ ), O :  $1s^2 2s^2 2p^4$  donc bivalent :  $\cdot \overline{\text{O}} \cdot$

**Remarque : On considère que le passage d'une fonction à une valence supérieure est une oxydation** et que le passage inverse est une **réduction**. Ainsi la transformation d'un alcool en un aldéhyde est une oxydation, bien que ce dernier ne contienne pas plus d'oxygène que l'alcool et le passage d'un halogénure d'alkyle en hydrocarbure (auquel on attribue la valence zéro) est une réduction.

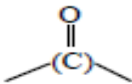


Les différents groupes fonctionnels sont classés dans le Tableau 3 selon l'ordre de priorité.

- On choisit comme **groupe principal** celui qui se trouve le plus haut dans le Tableau 3. Il est désigné par le **suffixe** correspondant.

- Tous les autres groupes sont désignés par des préfixes.

**Tableau 3 :** Suffixes et préfixes utilisés pour désigner quelques groupes importants. Les groupes présentés dans ce Tableau sont rangés dans l'ordre décroissant de priorité.

Classe	Formule*	Préfixe : groupe secondaire	Suffixe : groupe principal
Acides carboxyliques	-COOH -(C)OOH	Carboxy-	acide ... carboxylique acide ... oïque
Acides sulfoniques	-SO <sub>3</sub> H	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 <sub>2</sub> -(C)O-NH <sub>2</sub>	Carbamoyl-	-carboxamide -amide
Amidines	-C(=NH)-NH <sub>2</sub> -(C)(=NH)-NH <sub>2</sub>	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 <sub>2</sub>	Amino-	-amine
Imines	=NH	Imino-	-imine
Ethers	-OR	R-oxy-	-
Sulfures	-SR	R-thio-	-
Peroxydes	-O-OR	R-dioxy-	-
* Les atomes de carbone (et phényl) indiqués entre parenthèses sont inclus dans le nom de la structure fondamentale et non dans le suffixe ou préfixe.			

Source : <https://www.unine.ch/files/live/sites/macrochem/files/shared/Cours/Nomenclature.pdf>

## En résumé

La procédure pour construire la dénomination chimique systématique **d'un composé organique polyfonctionnel** est la suivante :

- 1- Déterminer le GP (groupement principal) ou fonction prioritaire (voir Tableau 3)
- 2- Localiser l'USF ou le squelette principal, dans l'ordre séquentiel suivant :
  - 2-1 choisir la chaîne (l'USF) qui contient le maximum de GP
  - 2-2 choisir la chaîne qui contient le maximum de liaison multiple
  - 2-3 choisir la chaîne de longueur maximale

2-4 choisir la chaîne qui contient le maximum de double liaison

2-5 choisir la chaîne qui contient la série d'indices la plus basse pour les GPs

2-6 choisir la chaîne qui contient la série d'indices la plus basse pour les insaturations

2-7 choisir la chaîne qui contient la série d'indices la plus basse pour les doubles liaisons

2-8 choisir la chaîne qui contient le plus grand nombre de radicaux (la plus ramifiée)

2-9 choisir la chaîne qui contient la série d'indices la plus basse pour les radicaux

2-10 choisir la chaîne qui contient le plus petit indice pour le radical énoncé en premier par ordre alphabétique.

**3-** La numérotation de l'USF ou le squelette principal, s'effectue dans l'ordre séquentiel suivant :

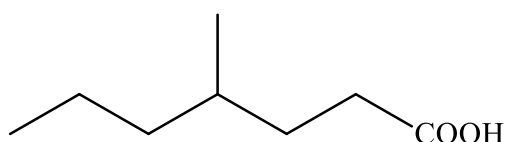
3-1 la série d'indices la plus basse pour les GPs

3-2 la série d'indices la plus basse pour les insaturations.

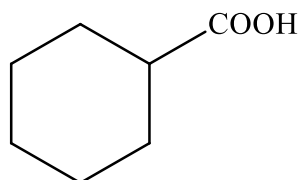
### II.3. Acides carboxyliques RCOOH (acides alcanoïques)

Groupe principal : Suffixe = **acide ...-oïque**

**acide ...-carboxylique**



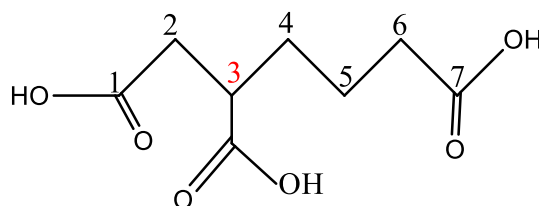
**acide** 4-méthylheptanoïque



**acide** cyclohexanecarboxylique

- La fonction carboxyle est prioritaire vis-à-vis de tous les groupes fonctionnels.
- Les acides cycliques saturés sont nommés en tant qu'acides cycloalcanecarboxyliques.

Groupe secondaire : Préfixe = **carboxy-**



**acide** 3-carboxyheptanedioïque

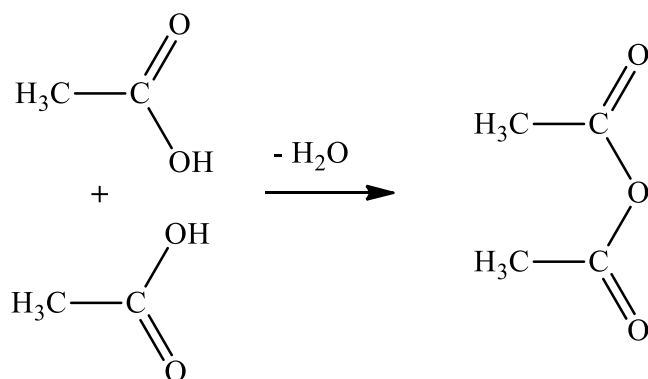
Un certain nombre d'acides (mono ou dicarboxylique) ont des noms usuels qui doivent toujours être employés de préférence aux noms systématiques. Voici quelques exemples (Tableau 4) :

**Tableau 4** : Noms usuels des acides carboxyliques

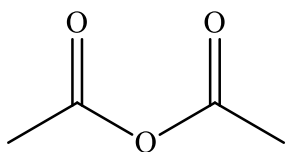
FORMULE	NOM USUEL	NOM SYSTÉMATIQUE
H—COOH	acide formique	acide méthanoïque
H <sub>3</sub> C—COOH	acide acétique	acide éthanoïque
H <sub>3</sub> C—CH <sub>2</sub> —COOH	acide propionique	acide propanoïque
H <sub>3</sub> C—CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —COOH	acide butyrique	acide butanoïque
H <sub>2</sub> C=CH—COOH	acide acrylique	acide propénoïque
HOOC—COOH	acide oxalique	acide éthanedioïque
HOOC—CH <sub>2</sub> —COOH	acide malonique	acide propanedioïque
HOOC—(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> —COOH	acide succinique	acide butanedioïque
HOOC—(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> —COOH	acide glutarique	acide pentanedioïque
HOOC—(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> —COOH	acide adipique	acide hexanedioïque
HOOC—(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> —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

#### II.4. Anhydrides d'acides R-CO-O-CO-R'

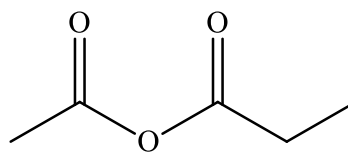
- Ils dérivent des acides carboxyliques par déshydratation.



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

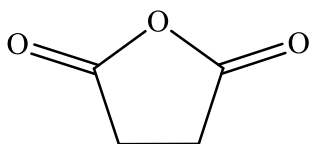


anhydride éthanoïque  
( anhydride acétique )

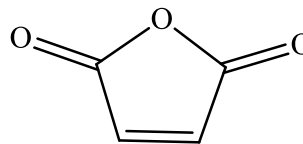


Anhydride éthanoïque propanoïque  
anhydride acétique-propionique

Les anhydrides cycliques sont nommés, comme les anhydrides symétriques, on se réfère au nom du diacide correspondant.



anhydride butanedioïque  
( anhydride succinique )



anhydride butènedioïque  
( anhydride maléique )

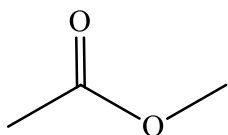
## II.5. Esters RCOOR'

= Condensation d'un acide carboxylique R-COOH et d'un alcool R-OH

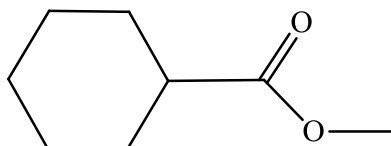
= Dénomination : **Alcanoate d'alkyle**

- Groupe principal** : Suffixe : **-oate de R'**

**-carboxylate de R'**



éthanoate de méthyle



cyclohexanecarboxylate de méthyle

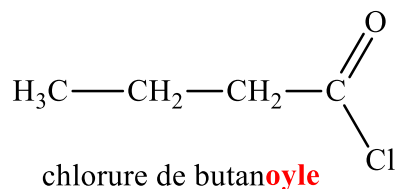
La chaîne principale est celle qui porte la fonction dérivée de l'acide.

## II.6. Halogénures d'acides ou d'acyles (R-CO-X)

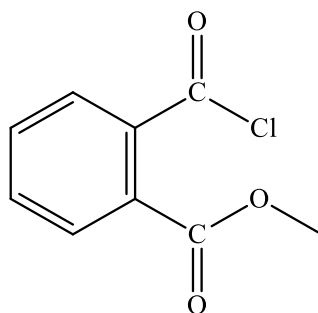
On les nomme à partir de l'acide carboxylique correspondant :

- Le suffixe “ oïque ” est remplacé par “ **oyle** ”.
- On fait précéder le nom par « **halogénures de...oyle** »

**Exemple**



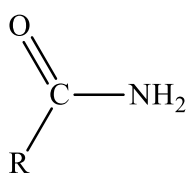
- Si la fonction halogénure d'acide n'est pas principale, elle sera considérée comme un préfixe **halogénoformyl-**.



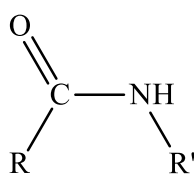
2-chloroformylbenzoate de méthyle

## II.7. Amides (alcanamides)

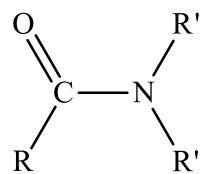
La fonction **amide** dérive de la fonction acide carboxylique par remplacement formel du groupe hydroxyle **-OH** par **-NH<sub>2</sub>**.



amide primaire



amide secondaire



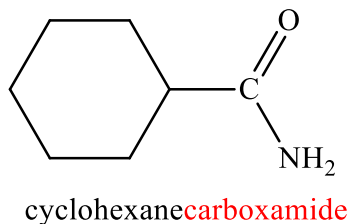
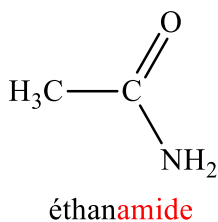
amide tertiaire

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

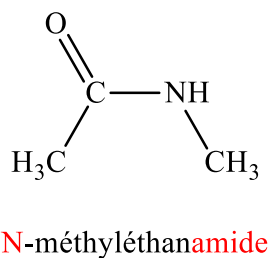
- **Groupe principal** : Suffixe = **-amide**

**-carboxamide**

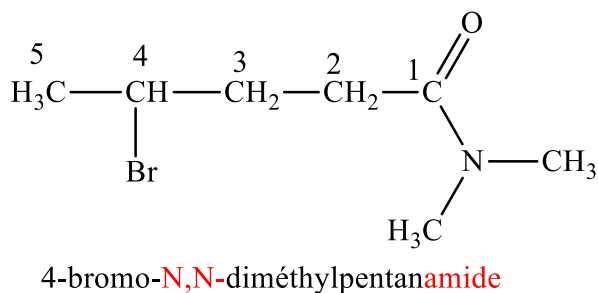
➤ Amide primaire



➤ Amide secondaire

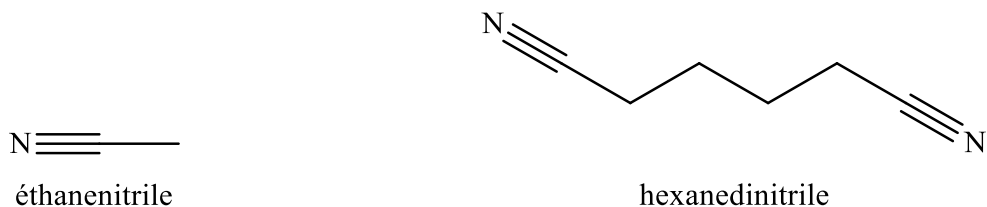


➤ Amide tertiaire

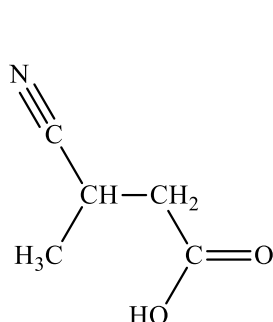


## II.8. Les nitriles

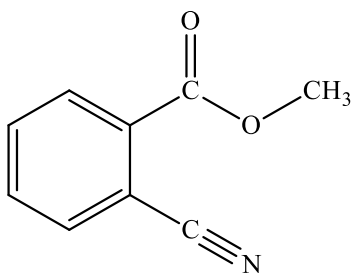
Les nitriles ont pour formule générale **R-C≡N**, on les nomme en ajoutant la terminaison **nitrile** au nom de l'hydrocarbure correspondant.



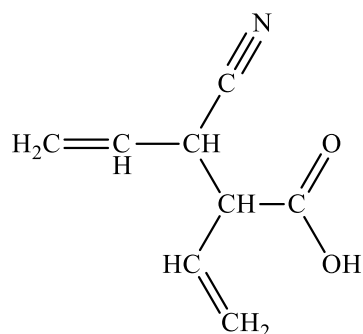
Lorsque la fonction nitrile n'est pas prioritaire, le groupe C≡N est alors appelé **cyano**.



acide 3-cyanobutanoïque



2-cyanobenzoate de méthyle



acide 3-cyano-2-vinylpent-4-énoïque

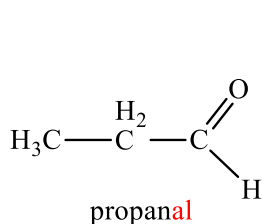
## II.9. Les aldéhydes R-CHO

-Un aldéhyde porte un groupement carbonyle (C=O) au bout de la chaîne carbonée.

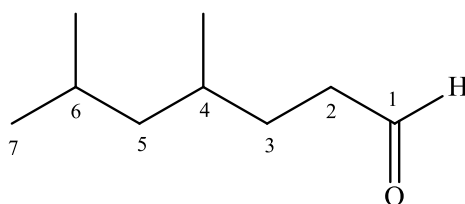
-Le carbone du groupe CH=O porte toujours le numéro 1.

- **Groupe principal** : Suffixe = **-al**

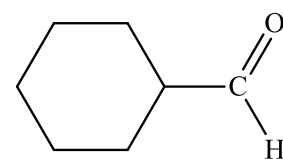
**-carbaldéhyde**



propanal



4,6-diméthylheptanal

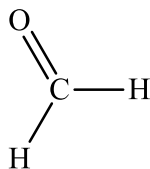


cyclohexanecarbaldéhyde

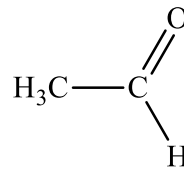
-Le suffixe **-al** est utilisé lorsque le C du groupe aldéhyde fait partie du groupe de base (chaîne ou cycle principal).

-Le suffixe **-carbaldéhyde** est utilisé lorsque le C du groupe aldéhyde ne fait pas partie du groupe de base.

Il existe des aldéhydes portant un nom non systématique :

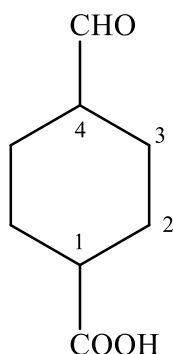


formaldéhyde ou formol



acétaldéhyde

- **Groupe secondaire** : Préfixe = **formyl-**



Groupe principal: acide carboxylique  $\Rightarrow$  acide..... carboxylique

Groupe secondaire: aldéhyde  $\Rightarrow$  **formyl-**

Groupe de base: cyclohexane

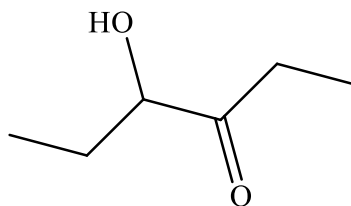
$\Rightarrow$  Acide 4-**formyl**cyclohexanecarboxylique

## II.10. Cétones R-CO-R'

-Une cétone porte un groupement carbonyle (C=O).

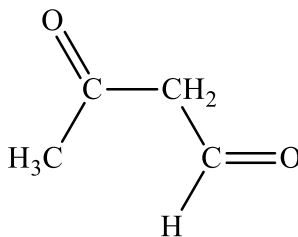
-L'atome C du groupe carbonyle est lié à deux groupes alkyles (RCO-R').

- **Groupe principal** : Suffixe = **-one**



4-hydroxyhexan-3-**one**

- **Groupe secondaire** (fonction n'est pas prioritaire) : Préfixe = **oxo-**



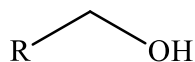
3-**oxo**butanal

## II.11. Alcools R-OH (alcanols)

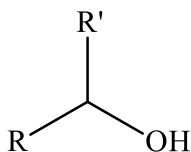
= Molécule dont l'un des carbones possède un groupement hydroxyle **-OH**

- Les alcools peuvent être primaires, secondaires ou tertiaires selon le nombre de radicaux (R) que porte le carbone hydroxylé.

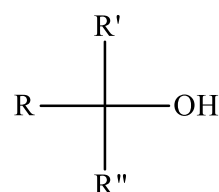
Alcool primaire



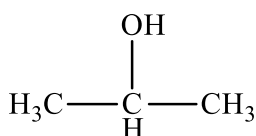
Alcool secondaire



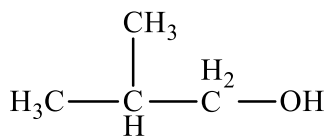
Alcool tertiaire



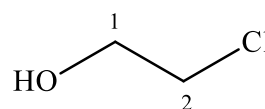
- **Groupe principal** : Suffixe = **-ol**



propane-2-**ol** (secondaire)

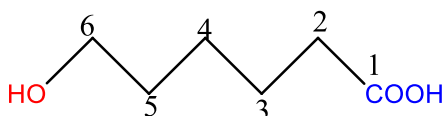


2-méthylpropan**ol** (primaire)



2-chloroethan**ol** (primaire)

- **Groupe secondaire** : Préfixe = **hydroxy-**



Groupe principal : Acide carboxylique

Suffixe  $\Rightarrow$  **acide ...-oïque**

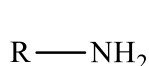
Groupe secondaire : alcool

Préfixe  $\Rightarrow$  **hydroxy-**

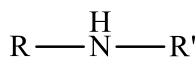
$\Rightarrow$  **acide 6-hydroxyhexanoïque**

## II.12. Amines (alcanamines)

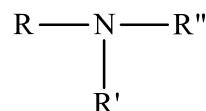
Le terme amine s'applique à trois classes de composés, de formules générales :



amine primaire



amine secondaire

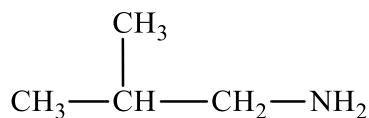


amine tertiaire

- **Groupe principal** : Suffixe = **-amine**

### ➤ Amine primaire

L'alcane ayant la plus longue chaîne correspond à la chaîne principale + (suffixe "**amine**").

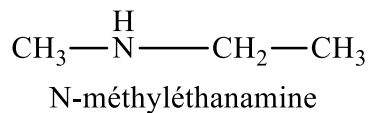


2-méthylpropan-1-**amine**

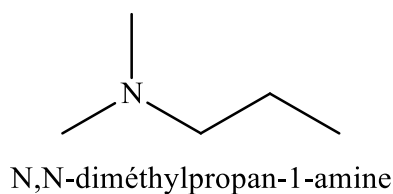
## Chapitre II | Nomenclature En Chimie Organique

-La position du groupe fonctionnel dans ce cas doit être indiquée pour les amines secondaires et tertiaires. Le groupe alkyle le plus important est choisi comme structure de base et les groupes restants sont traités comme substituants à la suite de lettres N-, N, N-.

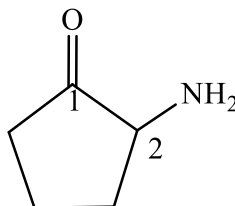
### ➤ Amine secondaire



### ➤ Amine tertiaire

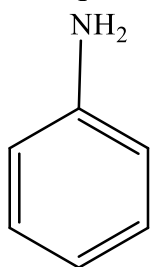


### • Groupe secondaire : Préfixe = **amino-**

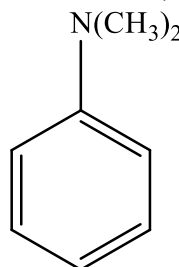


2-**amino**cyclopentanone

### ➤ Amines aromatiques : benzénamines (nom courant : anilines)



benzénamine  
(aniline)



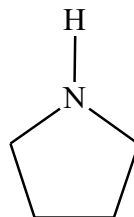
N, N-diméthylbenzénamine  
(N,N-diméthylaniline)

### ➤ Amines cycliques

L'atome d'azote dans le cycle est indiqué par le préfixe : **-aza**



azacyclopropane (aziridine)

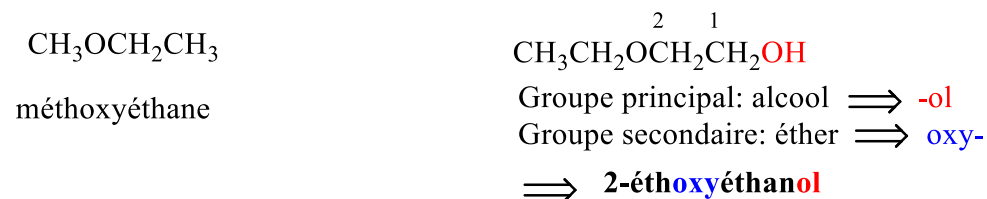


azacyclopentane (pyrrolidine)

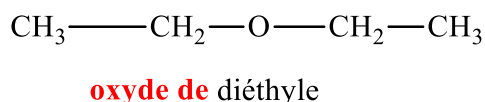
### II.13. Ethers R-O-R' (alkoxyalcanes)

Ils sont considérés comme des dérivés des alcools dans lesquels le proton hydroxylique du -OH est remplacé par un groupe alkyle -R'.

- La chaîne la plus longue est le groupe principal **R**.
- Le radical restant, **R'**, est dérivé de l'alcool correspondant (**alkoxy**).



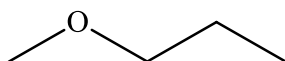
On peut aussi nommer les éthers-oxydes en faisant précéder les noms des groupes **R** et **R'** des termes **oxyde de....** Les groupes alkyles sont nommés dans l'ordre alphabétique et cette appellation est surtout utilisée pour les éthers symétriques. **Exemple :**



### En résumé

Plusieurs possibilités admises par l'IUPAC

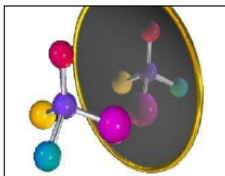
- On fait précéder du mot **oxyde** les noms des deux radicaux **R** et **R'** qui entourent l'oxygène.
- Si d'autres groupes fonctionnels sont présents, on préfère nommer **l'éther RO** comme substituant du nom de la chaîne principale.
- Egalement admis, le nom des deux radicaux suivi de **éther**.



**oxyde** de méthyle et de propyle  
 OU 1-**méthoxy**propane  
 OU méthylpropyl**éther**

# *Chapitre III*

## *Isoméries et Stéréoisoméries*



### **Objectifs**

#### **I. Isométrie plane**

- Identifier les différents isomères (position, chaîne, fonctions, insaturations)

#### **II. Représentation conventionnelle des molécules organiques**

- Savoir représenter les molécules dans l'espace en utilisant la convention de Cram, la représentation de Newman et de Fischer.

#### **III. Stéréoisométrie de configuration (chiralité)**

- Reconnaître une molécule chirale
- Enantiométrie, diastéréoisométrie et composé méso
- Déterminer la configuration absolue R ou S d'un C\* (règles CIP)

#### **IV. Stéréoisométrie de configuration (Z/E et cis/trans)**

- Reconnaître ces deux types de diastéréoisométrie
- Déterminer la configuration Z ou E d'une double liaison (règles CIP)

#### **V. Stéréoisométrie de conformation**

- Savoir évaluer la stabilité relative de conformères pour les composés acycliques ou cycliques (formes chaises)

## **Plan du cours**

### **I. Isomérisation plane**

- I.1. Définition
- I.2. Isomérisation de chaîne
- I.3. Isomérisation de position
- I.4. Isomérisation de fonctions

### **II. Représentation conventionnelle des molécules organiques**

- II.1. Représentation projective ou convention de Cram
- II.2. Représentation perspective (cavalière)
- II.3. Représentation de Newman
- II.4. Représentation de Fischer

### **III. Stéréoisomérisation de configuration (chiralité)**

- III.1. définition
- III.2. La chiralité
- III.3. Configuration d'un centre asymétrique
  - III.3.1. Notations R et S : Règles de Cahn, Ingold et Prelog (CIP)
  - III.3.2. Notations L et D
    - III.3.2.1. Passage de Cram à Newman
    - III.3.2.2. Passage de Newman à Cram
    - III.3.2.3. Passage de Fischer à Cram
    - III.3.2.4. Passage de Cram à Fischer
    - III.3.2.5. Passage de Fischer à Newman
    - III.3.2.6. Passage de Newman à Fischer
- III.4. Les énantiomères et les diastéréoisomères
  - III.4.1. Définitions
    - III.4.1.1. Les énantiomères
    - III.4.1.2. Les diastéréoisomères
  - III.4.2. Propriétés comparées d'énantiomères
  - III.4.3. Propriétés physiques des énantiomères et diastéréoisomères
  - III.4.4. Activité optique
    - Cas particulier : 2 C\* portant les mêmes groupements (la forme méso)
    - Nomenclature érythro-thréo

### **IV. Stéréoisomérisation de configuration (Z/E et cis/trans)**

- IV.1. Définition (rappel)
- IV.2. La diastéréoisomérisation Z/E
- IV.3. La diastéréoisomérisation cis/trans

### **V. Stéréoisomérisation de conformation**

- V.1. Définition
- V.2. Les composés acycliques
  - V.2.1. Cas de l'éthane
  - V.2.2. Cas du butane
- V.3. Les composés cycliques
  - V.3.1. Le cyclohexane
  - V.3.2. Cyclohexanes substitués

### Qu'est-ce que les isomères?

Deux composés sont dits **isomères** s'ils ont la même formule brute mais diffèrent :

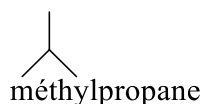
- Soit par leur formule développée (isométrie plane – isométrie de constitution)
- Soit par leur représentation dans l'espace (stéréoisométrie).

## I. Isométrie plane ou de constitution

**Définition:** On appelle isomères de constitution, deux molécules qui possèdent la même formule brute mais ont des formules développées planes différentes. Les isomères ont des propriétés physiques, chimiques et biologiques différentes. On distingue trois types d'isométrie :

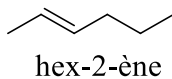
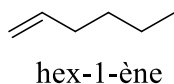
### I.1. Isométrie de chaîne

- ❖ Modification des ramifications de la chaîne principale

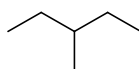
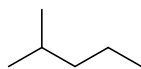


### I.2. Isométrie de position

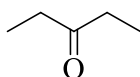
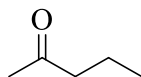
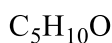
- ❖ Position des insaturations



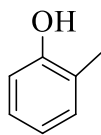
- ❖ Position des ramifications



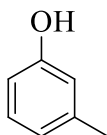
- ❖ Position des fonctions sur une chaîne linéaire



❖ Position des fonctions sur un noyau aromatique



2-méthylphénol

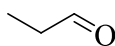
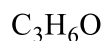


3-méthylphénol

### I.3. Isomérisation de fonction

❖ Modification d'une fonction (principale ou secondaire)

Aldéhyde et cétone

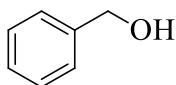
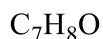


propanal

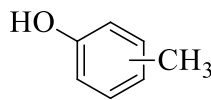


propanone

Alcool et phénol



Alcool benzylique



crésol

❖ Tautomérie

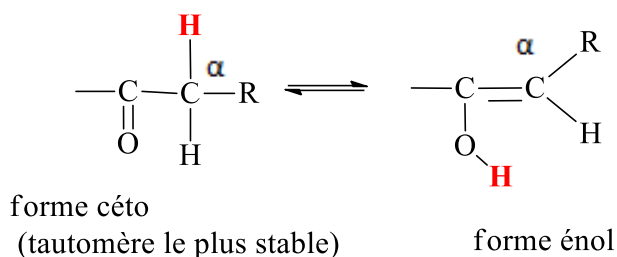
La **tautomérie** est un cas particulier de cette isomérisation de fonction.

- **Deux tautomères sont deux isomères de fonction en équilibre entre eux, en règle générale par déplacement d'un atome d'hydrogène (proton :  $\text{H}^+$ ) accompagnée d'un changement de localisation d'une double liaison : l'interconversion s'appelle tautomérisation.**

La tautomérie s'observe dans plusieurs classes de composés : couples imine-énamine, amide-imidol, nitrile-cétène imide et surtout cétone-énol.

#### Tautomérie céto-énolique

Les énols sont les formes tautomères des aldéhydes et des cétones énolisables (« transformables en énol »), c'est-à-dire possédant un atome d'hydrogène sur le carbone en  $\alpha$  de la fonction carbonyle. Ces composés carbonylés sont en équilibre avec leur forme tautomère, leur énol. On appelle cet équilibre l'équilibre **céto-énolique**.



Le passage de la forme céto à la forme énol nécessite le départ d'un hydrogène (en rouge du carbone  $\alpha$  et la protonation de l'oxygène, et réciproquement.

Tous les composés carbonylés portant au moins un hydrogène sur le carbone en  $\alpha$  du carbonyle montrent ce phénomène. C'est donc le cas des oses. En règle générale, la forme céto est plus stable, donc plus représentée que la forme énol.

## II. Stéréoisomérie

Lorsque deux composés ont même formule développée et ne diffèrent que par leur représentation dans l'espace, c'est-à-dire par leur géométrie spatiale, on les appelle des stéréoisomères. Il existe deux types de stéréoisomérie : la **stéréoisomérie de configuration** et la **stéréoisomérie de conformation**.

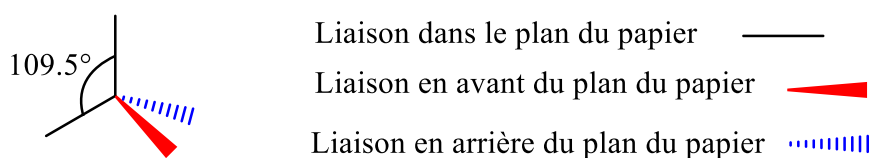
Il existe différentes manières de représenter les stéréoisomères dans l'espace:

La stéréo-isomérie ne se révèle qu'au niveau de la représentation spatiale de la molécule. Plusieurs conventions de représentation existent, chacune d'elles étant adaptée à un usage ou à une classe de composés particuliers. Ce sont les représentations de Cram, de Newman, et de Fisher.

## II. Représentation conventionnelle des molécules organiques

### II.1. Représentation projective ou convention de Cram

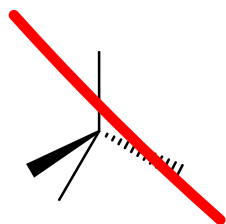
Elle consiste à représenter une liaison par convention :



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

### Remarque

Deux liaisons dans le plan doivent se suivre.

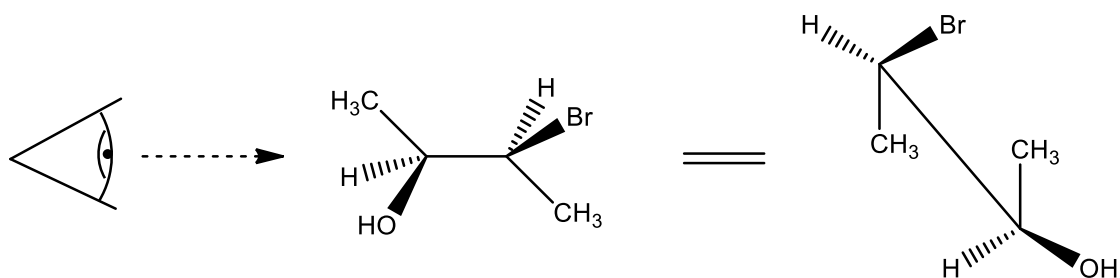


### II.2. Représentation perspective (cavalière)

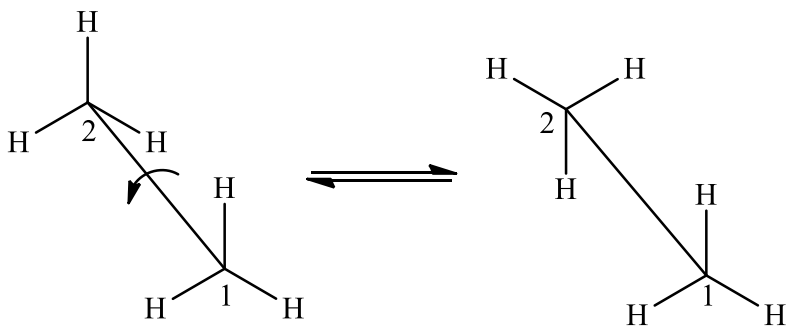
Il s'agit d'une variante de la représentation selon Cram. Cette variante est utilisée lorsque la molécule organique contient deux atomes de carbone ou plus et que l'on souhaite privilégier, dans la représentation, une liaison C-C précise.

La représentation en perspective est utilisée à la fois lors de la description des molécules organiques acycliques et cycliques.

- Exemple de représentation en perspective à partir de la représentation selon Cram  
molécule de :  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{Br})\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$

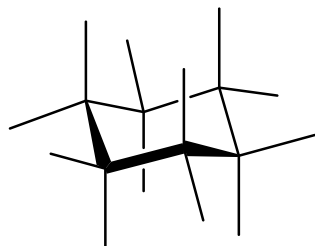


Molécule d'éthane  $\text{CH}_3\text{-CH}_3$  :



Libre rotation autour de  $\text{C}_1\text{-C}_2$

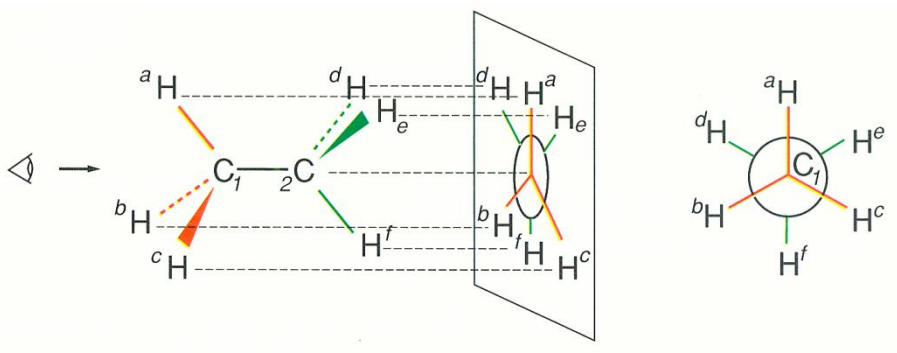
Cette représentation est très utilisée pour les cycles. Par exemple pour le cyclohexane  $C_6H_{12}$  :



### II.3. Représentation de Newman

- Pour représenter une molécule dans une projection de Newman il faut regarder la molécule dans l'axe d'une **liaison simple carbone-carbone**, donc soit à gauche ou à droite.
- On ne représente pas les deux carbones dans une projection de Newman, mais juste les liaisons.
- Les liaisons de l'atome le plus proche (de l'observateur) sont représentées par des segments partant du même point, formant des angles de  $120^\circ$ .
- Le carbone en arrière plan (le plus éloigné de l'observateur), éclipié par le premier, est représenté par un cercle sur lequel on place les trois liaisons restantes.

**Exemple :** la molécule d'éthane  $H_3C-CH_3$  (Figure 1)

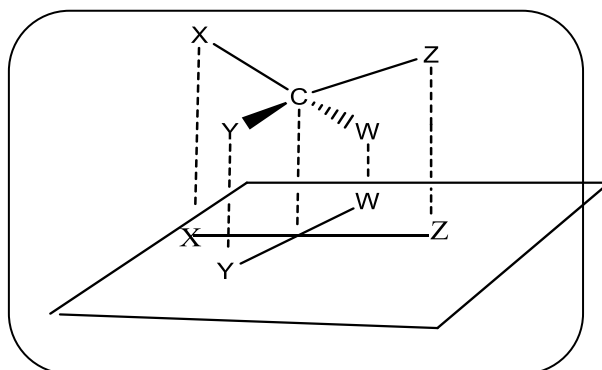


**Figure 1 :** Représentation de Newman de la molécule d'éthane

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

## II.4. Représentation de Fischer

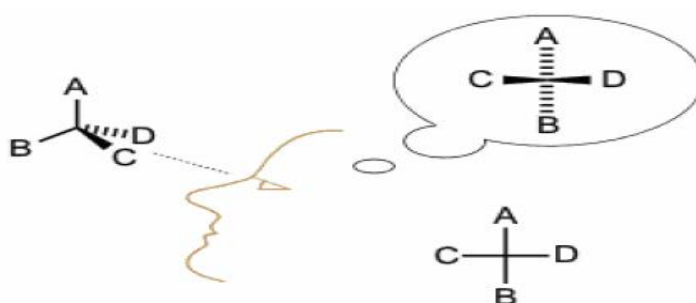
C'est la projection dans le plan du papier de la représentation de Cram Correspondante (Figure 2).



**Figure 2** : projection de la représentation de Cram (représentation de Fischer)

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

- ✓ Les traits verticaux représentent les liaisons en arrière du plan de la figure.
- ✓ Les traits horizontaux représentent les liaisons en avant du plan de la figure.
- ✓ La chaîne carbonée la plus longue est placée verticalement et numérotée de haut en bas.
- ✓ L'atome de carbone qui a le degré d'oxydation le plus élevé est placée en haut (porteur de la fonction aldéhyde dans le cas d'un sucre).



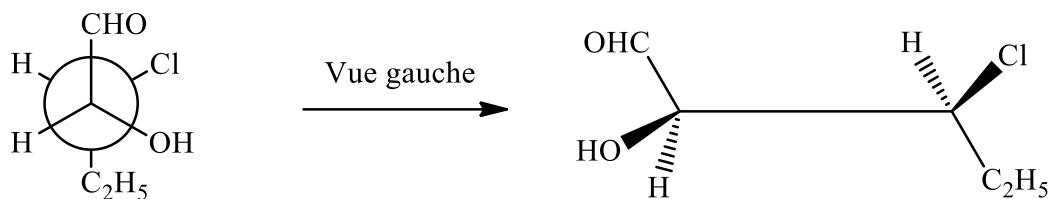
**Figure 3** : Projection de Fischer

Source : [http://epst-tlemcen.dz/docs/cours/chimie/S4/stereochimie\\_cours\\_2012-2013.pdf](http://epst-tlemcen.dz/docs/cours/chimie/S4/stereochimie_cours_2012-2013.pdf)

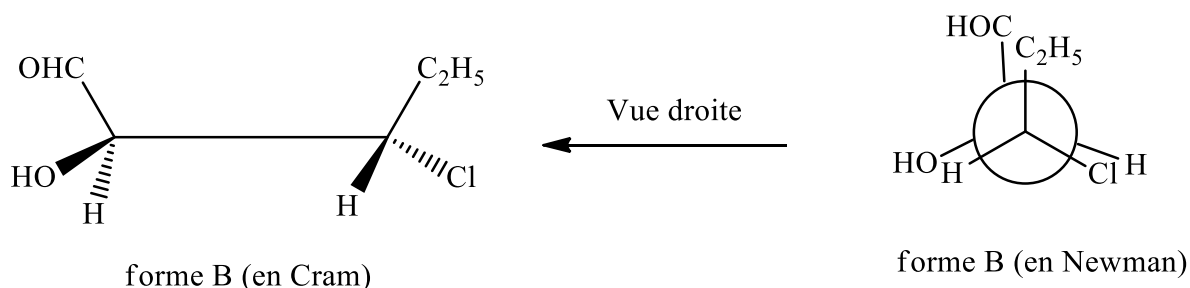
Cette représentation est utilisée, essentiellement en biochimie pour représenter les sucres et les acides aminés.

### ❖ Passage de Cram à Newman

Si on se met **à gauche** de la molécule tout ce qui est **en arrière** va être **à gauche**



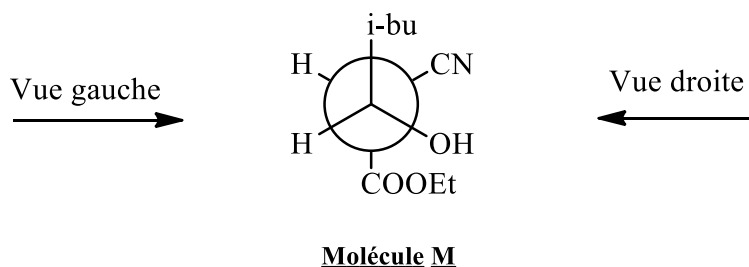
Si on se met **à droite** de la molécule tout ce qui est **en arrière** va être **à droite**.



On remarque ici que les groupements en positions haut et bas sont toujours respectés. Ceci est observé pour les groupements CHO et C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> qui gardent leurs positions (haut ou bas) lors du passage d'une représentation à une autre.

#### ❖ Passage de Newman à Cram

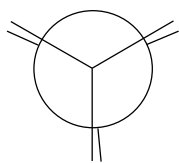
Soit la molécule « M » suivante : Passer à la représentation de Cram, c'est de voir cette molécule à gauche ou à droite.



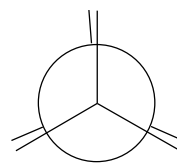
On conçoit que chaque C\* peut être assimilé à un Y direct ou inversé



Pour une forme éclipsée les deux Y sont superposés.

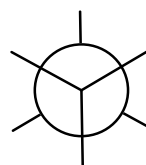
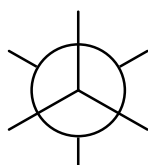


Deux Y directs



deux Y inversés

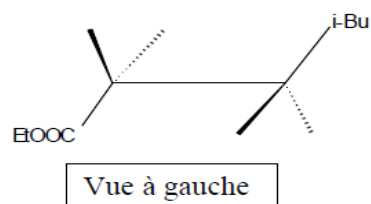
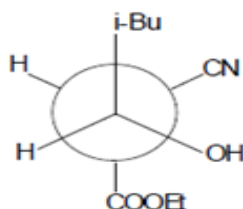
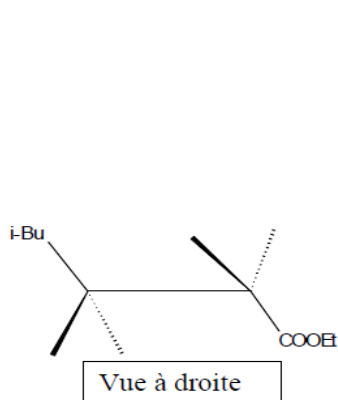
Pour une forme décalée les deux Y sont opposés.



### Règle

- Si on se met **à gauche** de la molécule, le **C\* en arrière (cercle)** va être **à gauche**
- Si on se met **à droite** de la molécule, le **C\* en arrière (cercle)** va être **à droite**.

Pour commencer, on remarque que la molécule M est en forme décalée donc les deux Y sont opposés et le groupement *i*-Bu et en haut et COOEt est en bas.

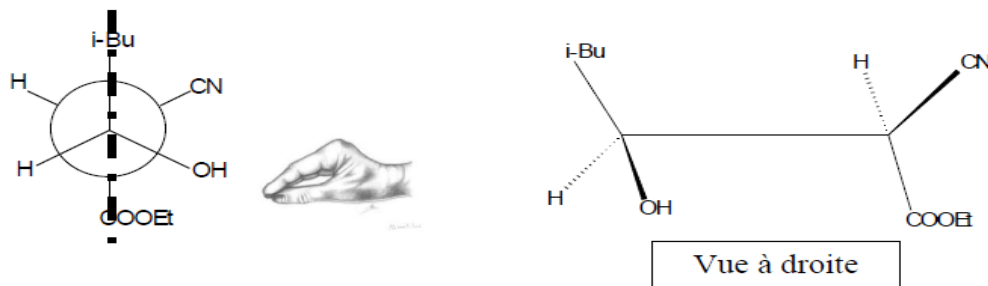


Le problème c'est comment identifier les groupements en avant et en arrière sur chaque C\*.

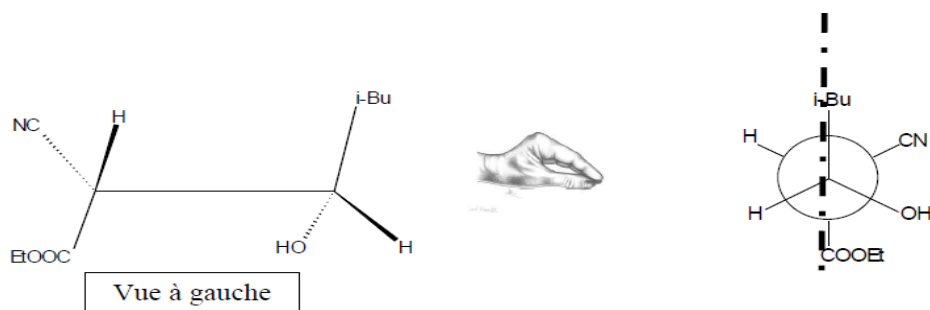
Pour cela on va adopter la méthode suivante :

- On va se mettre par exemple à droite de la molécule M, on pose notre main droite à droite de la molécule et notre main gauche sur les pointillées comme ci on veut couper la molécule. Cette main joue le rôle du plan de la feuille dans la représentation de Cram.

- Si on plie la main droite, on verra qu'elle va toucher en premier les groupements CN et OH, cela signifie que ces derniers sont en avant, et bien sûr on en déduit que les deux H sont en arrière.



On peut refaire l'expérience en se mettant à gauche de la molécule M

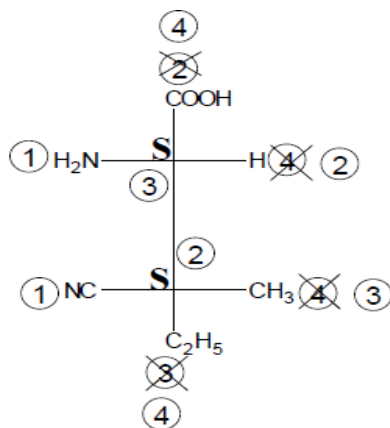


Molécule M

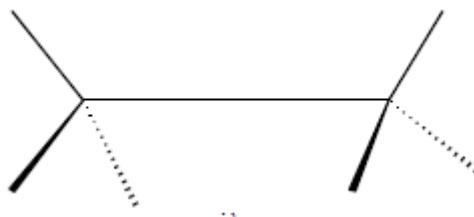
### ❖ Passage de Fisher à Cram

Soit la molécule suivante :

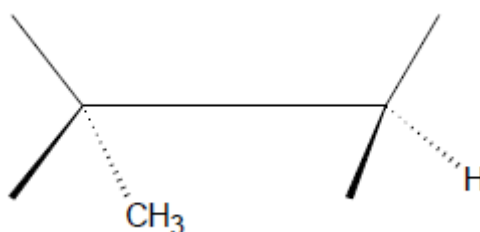
On va chercher la configuration absolue des deux C\* (voir partie III.3.1. Notations R et S : Règles de Cahn, Ingold et Prelog (CIP))



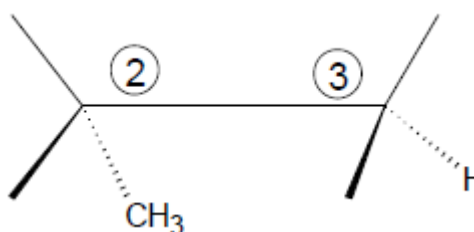
- On prépare le squelette de Cram en forme éclipsée (deux Y superposés) ou en forme décalée (deux Y opposés). On choisit ce qu'on veut. Par exemple éclipsée.



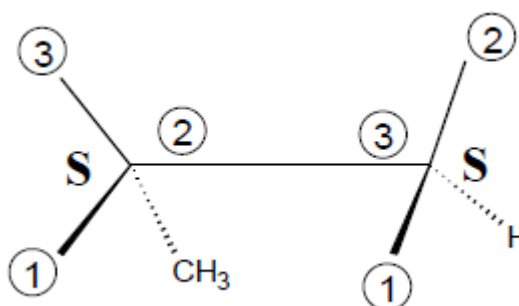
- Pour faciliter la lecture, on mettra les 4<sup>ème</sup>s groupements en arrière pour éviter la permutation.



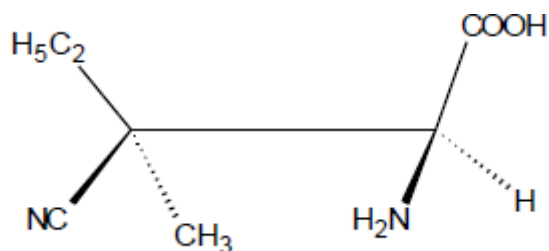
- On place le classement des groupements des deux branches qui sont fixes.



- On place sur chaque C\* les deux groupements qui lui manquent de sorte à trouver la configuration désirée de ce C\*.

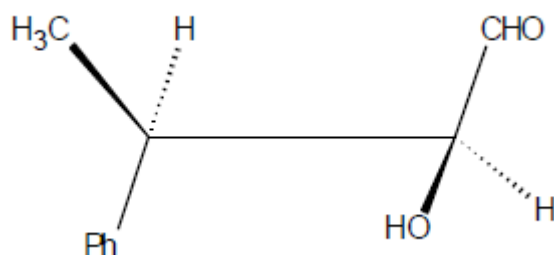


En fin, on remplace chaque numéro par son groupement et le tour est joué.

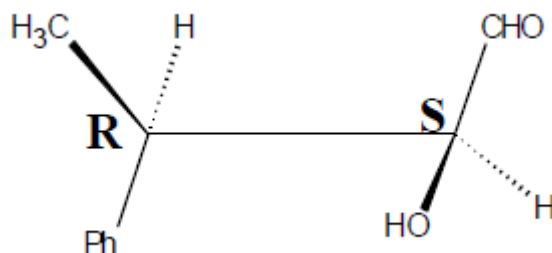


❖ Passage de Cram à Fischer

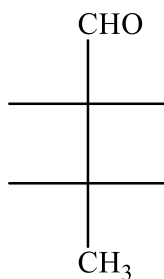
Soit la molécule suivante :



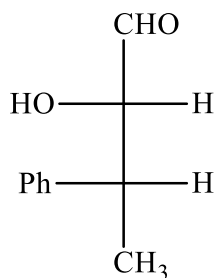
- On détermine la configuration des deux C\*



- On dessine le squelette de Fischer tout en respectant ses deux conditions (le carbone le plus oxydé en haut et la chaîne la plus longue sur la verticale)

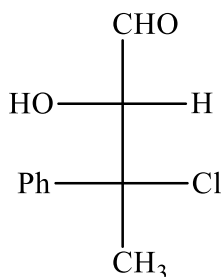


- Sur le C\* qui comporte le CHO, on va compléter les deux positions horizontales par les groupements H et OH de sorte à trouver la configuration **S** et sur le C\* qui comporte le CH<sub>3</sub>, on va compléter les deux positions horizontales par les groupements H et Ph de sorte à trouver la configuration **R**.

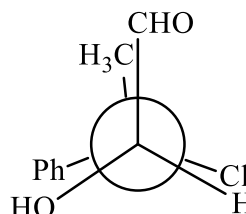
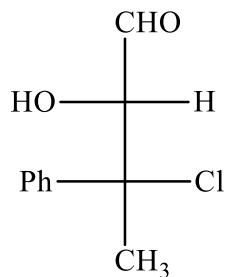


Ph :phényl

❖ Passage de Fischer à Newman



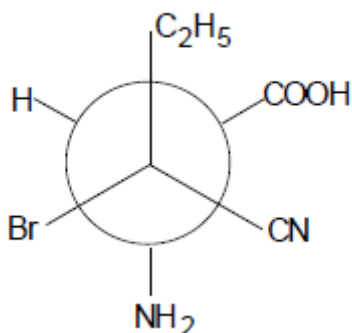
- Toujours la **représentation de Fischer** est donnée sous la **forme éclipsée**. C'est-à-dire: CHO s'éclipse avec CH<sub>3</sub>, H avec Cl et OH avec Ph.
- Le carbone **en haut** et le carbone **en avant** et celui **en bas** est le carbone **en arrière** dans la représentation de Newman. Ainsi on trouve :



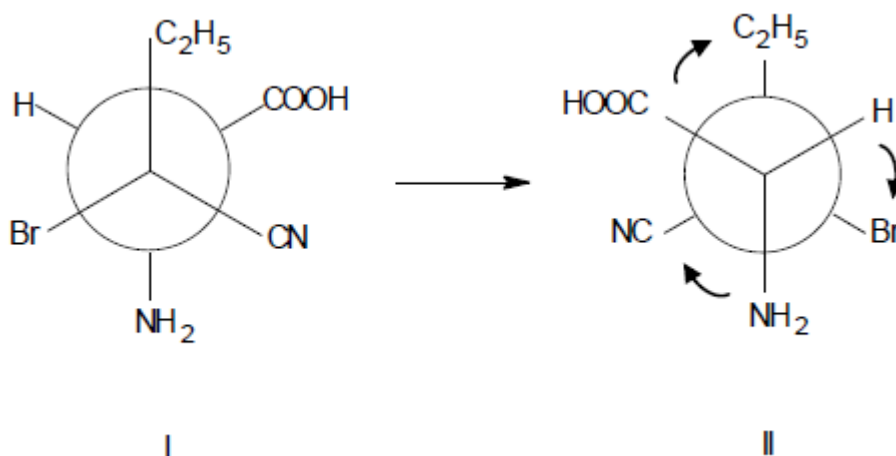
❖ Passage de Newman à Fischer

Ici on fait le travail inverse que précédemment, mais on doit se mettre à la forme éclipsée en Newman et respecter les deux conditions de la représentation de Fischer (la fonction carbonée principale en haut et la chaîne la plus longue sur la verticale) et ceci en mettant la fonction carbonée principale en avant et en haut et aussi les deux bouts de la chaîne principale s'éclipse en haut.

Exemple

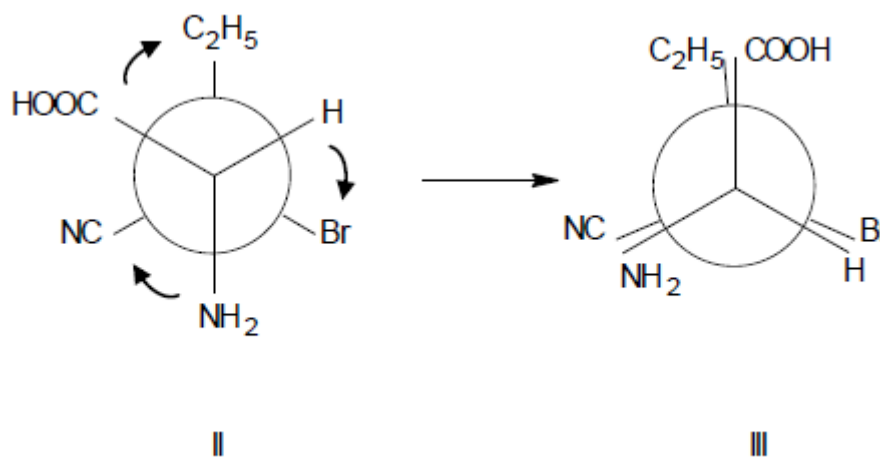


- La fonction principale COOH doit être en avant et en haut et qui doit aussi s'éclipser avec C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> pour avoir la chaîne la plus longue sur la verticale.

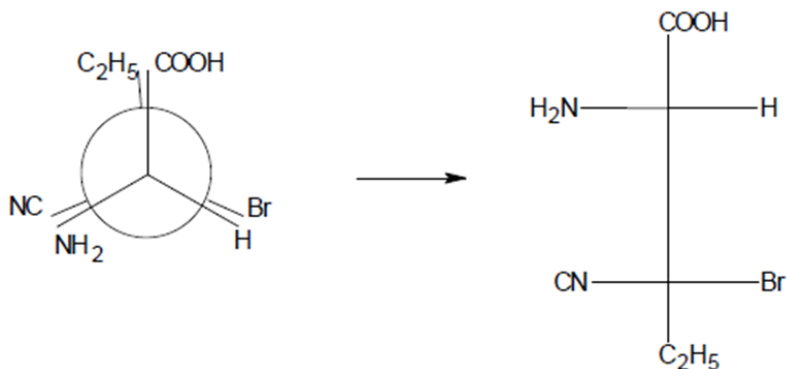


I  $\Rightarrow$  II : inversion complète de la face de la molécule (comme si on a tourné la main de 180 °).

Ici on a : avant  $\longleftrightarrow$  en arrière et à gauche  $\longleftrightarrow$  à droite



II => III : rotation des groupements du carbone en avant (celui de COOH) de  $60^\circ$  pour s'éclipser.

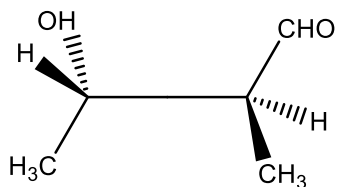


### Remarque

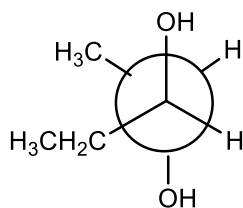
On peut imaginer le passage par d'autres façons mais l'essentiel est de trouver la même molécule à la fin.

### Application

-Donnez les représentations de Newman et de Fischer de la molécule suivante :



-Donnez une représentation de Cram de la molécule suivante :



## III. Stéréoisomérie de configuration (chiralité)

### III.1. Définition de la stéréoisomérie

-Deux stéréoisomères (même formule semi-développée mais structures spatiales différentes) sont dits **stéréoisomères de configuration** s'il est nécessaire de rompre des liaisons pour passer de l'un à l'autre.

-Deux **stéréoisomères de configuration** sont **2 molécules différentes** (à la différence des stéréoisomères de conformation qui sont 2 représentations spatiales de la même molécule)!

### III.2. La chiralité

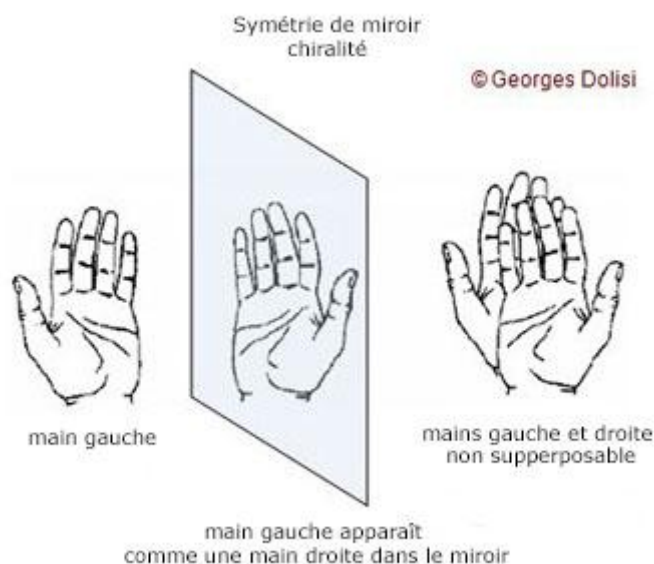
Le mot chiral désigne la main en grec.

Un objet est chiral s'il répond aux 2 conditions suivantes:

1- il n'est pas superposable à son image dans un miroir

2- il n'a pas de plan de symétrie.

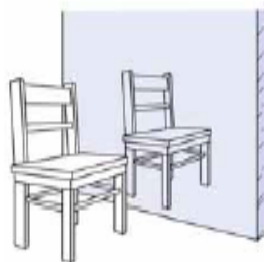
**Exemple 1:** La main est chirale, elle n'est pas superposable à son image et qu'elle n'a pas de plan de symétrie (Figure 4).



**Figure 4 :** L'image de la main dans un miroir

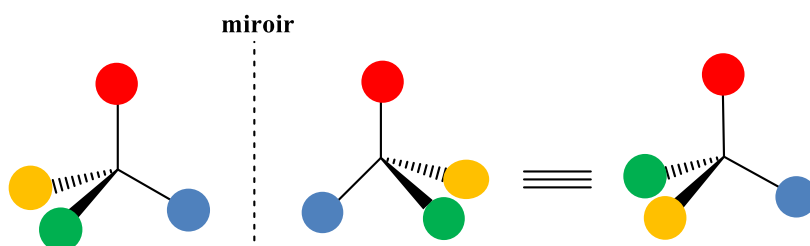
Source : <http://www.pernethique.ch/la-construction-dune-ethique/chiralite/>

**Exemple 1' :** La chaise est achirale, elle est superposable à son image (Figure 4').



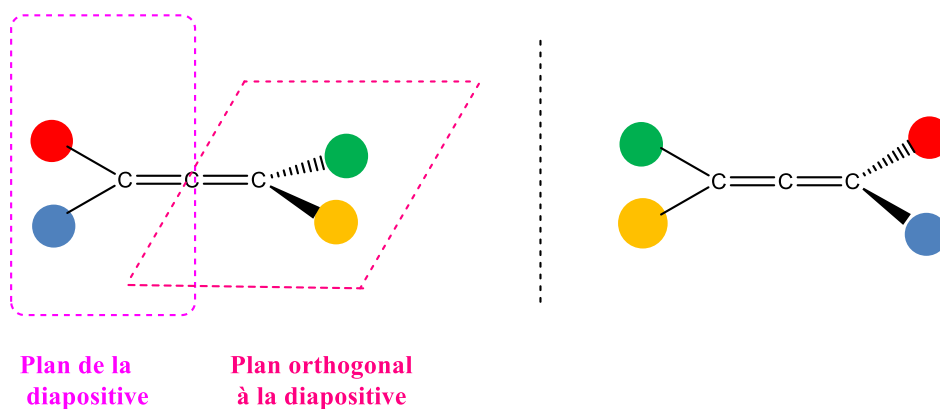
**Figure 4' :** L'image de la chaise dans un miroir

### Exemple 2



Ces deux molécules non superposables sont deux molécules chirales. La chiralité est due à la présence d'un carbone asymétrique (noté C\*, il porte 4 substituants différents, hybridé  $sp^3$ ).

### Exemple 3



Ces deux molécules non superposables sont deux molécules chirales. La chiralité n'est pas due à la présence d'un carbone asymétrique.

### Attention !

Dans la molécule ci-dessus les deux liaisons  $\pi$  ne sont pas sur le même plan (Figure 5). Donc cette molécule n'est pas plane et ne contient aucun **plan de symétrie** (qui peut être assimilé à un miroir) qui peut couper la molécule en deux parties identiques.

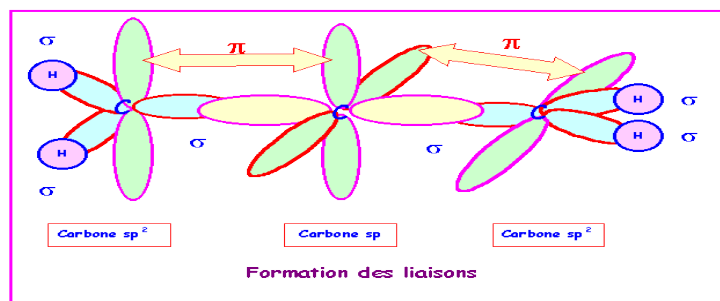


Figure 5 : Formation des liaisons

Source : <http://www.chimie-briere.com/TD2002-03/Molecules/serie8/SERIE%208.htm>

⇒ Une molécule chirale ne contient donc pas obligatoirement de carbone asymétrique.

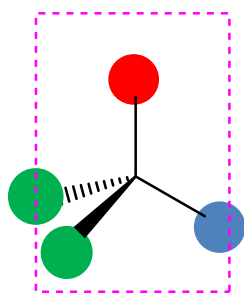
### ❖ Conditions de chiralité

- Une molécule est chirale si elle ne possède pas d'élément de symétrie, c'est-à-dire si elle n'est pas identique à elle-même après rotation autour d'un axe, suivie d'une symétrie plane par rapport à un plan orthogonal à cet axe (condition nécessaire et suffisante).

### ❖ En pratique

- **Condition nécessaire mais non suffisante** : une molécule chirale ne possède ni plan ni centre de symétrie (si une molécule possède un plan ou un centre de symétrie alors elle n'est pas chirale).

**Exemple**

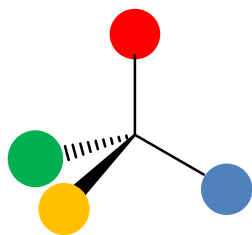


Plan de symétrie contenant le C et les groupements rouge et bleu



Molécule achirale

- **Condition suffisante de chiralité (mais non nécessaire)** : une molécule possédant un seul C\* est une molécule chirale.

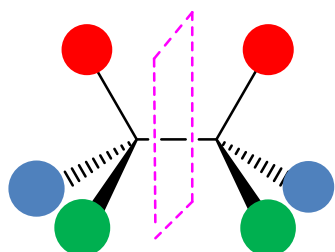


1C\*



Molécule chirale

**Remarque** : si plusieurs C\* dans une molécule, elle peut ne pas être chirale.



2 carbones asymétriques  $\Rightarrow$

Molécule achirale

Plan de symétrie  
(orthogonal au plan  
de la diapositive)

En conclusion, la chiralité est une propriété globale de la molécule, il ne faut pas se focaliser sur la présence ou l'absence de carbone asymétrique, même si la présence de ces derniers rend très souvent la molécule chirale.

### En résumé

Un atome <b>asymétrique</b> est lié <b>tétraédriquement</b> à <b>quatre</b> atomes ou groupes d'atomes <b>différents</b> . Il est indiqué par un astérisque C*	
L'existence d'un atome asymétrique unique est une <b>condition suffisante</b> de chiralité (un atome asymétrique est pour cela dit <b>chiral</b> ).	<p>miroir plan</p>
Il existe des structures chirales <b>sans</b> carbone asymétrique, comme les molécules à base d'allènes (C=C=C).	
L'existence de <b>plusieurs atomes asymétriques</b> n'est une condition <b>ni nécessaire ni suffisante</b> de chiralité.	<p>molécule chirale                      et                      molécule achirale</p>

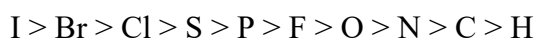
### III.3. Configuration d'un centre asymétrique

#### III.3.1. Notations R et S : Règles de Cahn, Ingold et Prelog (CIP)

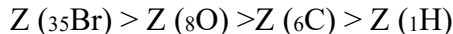
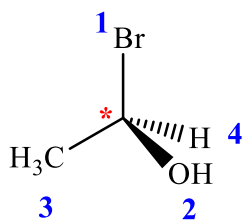
-Pour nommer ces isomères et les différencier, on donne un nom à la configuration des C\* : R ou S (on dira qu'une molécule est en configuration absolue S, l'autre en configuration absolue R).

-Une molécule qui possède un carbone asymétrique (noté C\*), c'est-à-dire liée à 4 groupements différents. Le classement de ses groupements liés au carbone repose sur les règles de Cahn Ingold et Prelog qui reposent le classement des 4 groupements selon Z.

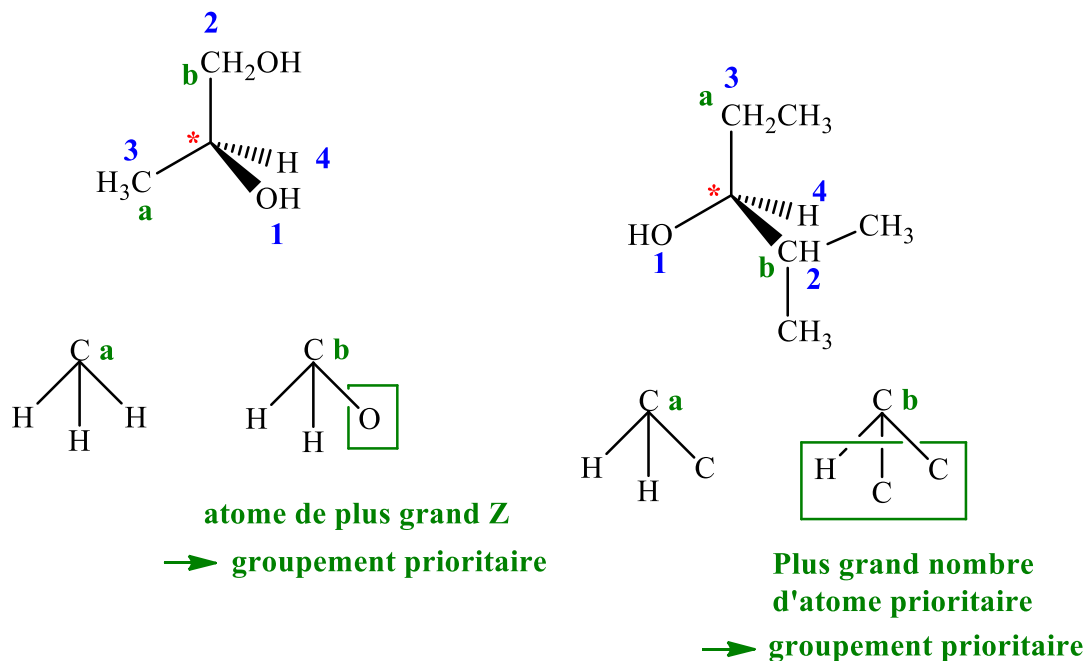
**1ère étape** : On classe les quatre substituants du carbone asymétrique considéré par ordre de priorité décroissante.



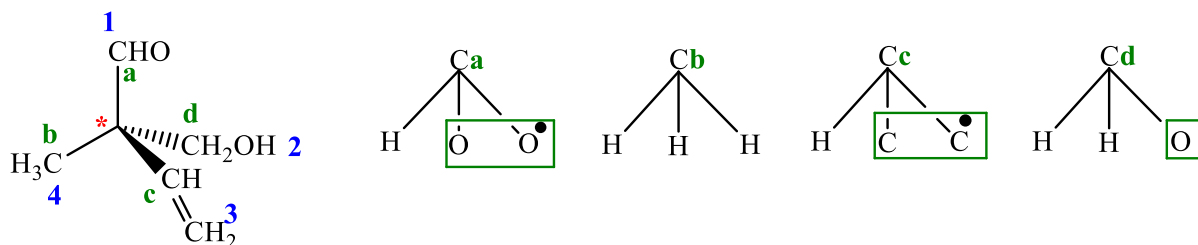
**Règle 1** : On classe les atomes directement reliés au C\* étudié par numéro atomique décroissant :



**Règle 2** : Quand deux substituants sont liés au C\* par des atomes identiques, on considère les atomes du 2<sup>nd</sup> ordre, c'est-à-dire les atomes directement reliés aux atomes sur lesquels porte l'indétermination. Le groupe prioritaire est celui qui possède l'atome de plus grand Z ou qui en possède le plus grand nombre.



**Règle 3 :** Une liaison multiple est comptée comme autant de liaisons simples, ainsi chaque atome engagé dans une liaison multiple est répété autant de fois qu'il est lié dans cette liaison (éléments fantômes (imaginaires)).



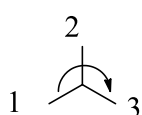
### 2ème étape :

Après avoir fait le classement des 4 groupements du carbone asymétrique on passe maintenant à chercher sa configuration absolue désigné par la lettre **R** ou **S**. Pour cela on adopte les démarches suivantes :

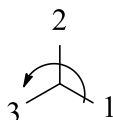
a) Si le dernier groupement (le 4ième) est en arrière du plan donc il n'apparaît pas et on aura devant nous les trois qui restent.

-On suit le sens de rotation des groupements 1, 2 et 3

-On lit directement la configuration (R ou S)



R (sens horaire)



S

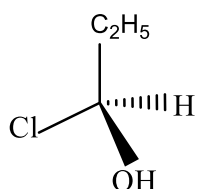
La notation **R** vient du mot latin Rectus, qui signifie Droite et celle de **S** vient du mot latin Sinister qui signifie gauche.

Dans la lecture de la configuration, on ignore le 4<sup>ème</sup> groupement car on ne le voit pas du moment qu'il est en arrière du plan, donc on lit juste 1→2→3.

### Attention !!

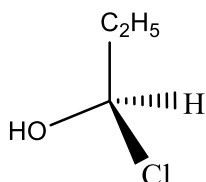
-Une permutation entre deux groupements d'un C\* inverse sa configuration

### Exemple



Comme  $\text{Cl} > \text{OH} > \text{C}_2\text{H}_5 > \text{H}$  et le H est en arrière  $\Rightarrow$  donc on trouve une configuration **S**.

-Si on permute par exemple entre le Cl et le OH



La configuration devient alors **R**

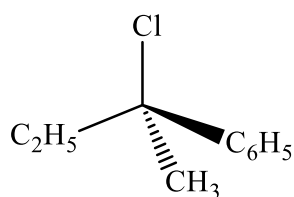
**b)** Dans le cas où le 4<sup>ème</sup> groupement n'est pas en arrière, on fait une procédure de 3 étapes

### P.L.I:

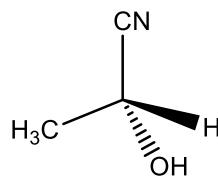
- Permuter entre le 4<sup>ème</sup> groupement avec celui qui est en arrière pour pouvoir lire la configuration.
- Lire la configuration du C\*
- Inverser la configuration trouvée puisqu'on a fait une permutation et celle-ci entraîne le changement de la configuration de la molécule de départ. C'est pour cela qu'on doit inverser la configuration lue.

### Exemple

Cherchons la configuration absolue des carbones asymétriques des molécules suivantes :

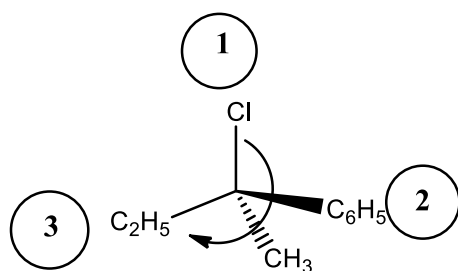


**A**



**B**

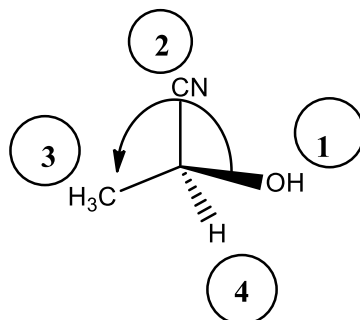
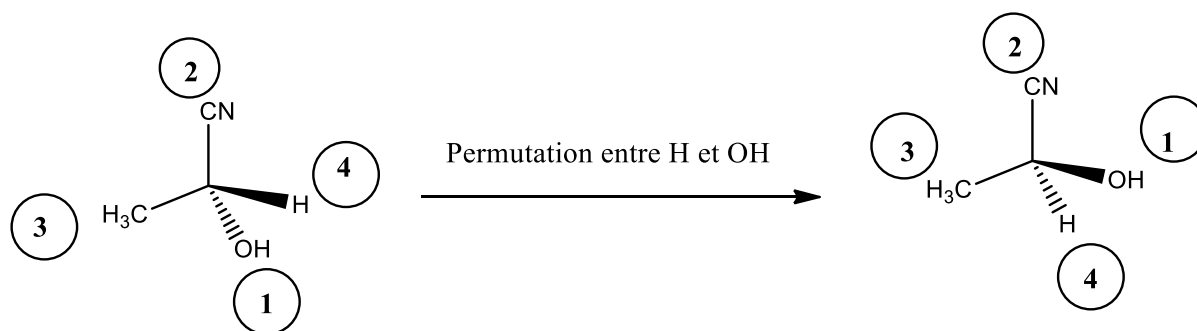
-Pour la molécule **A** on remarque que le 4<sup>ième</sup> groupement (méthyle) est en arrière donc la configuration est déduite par une lecture directe



**A**

C'est une configuration **R**

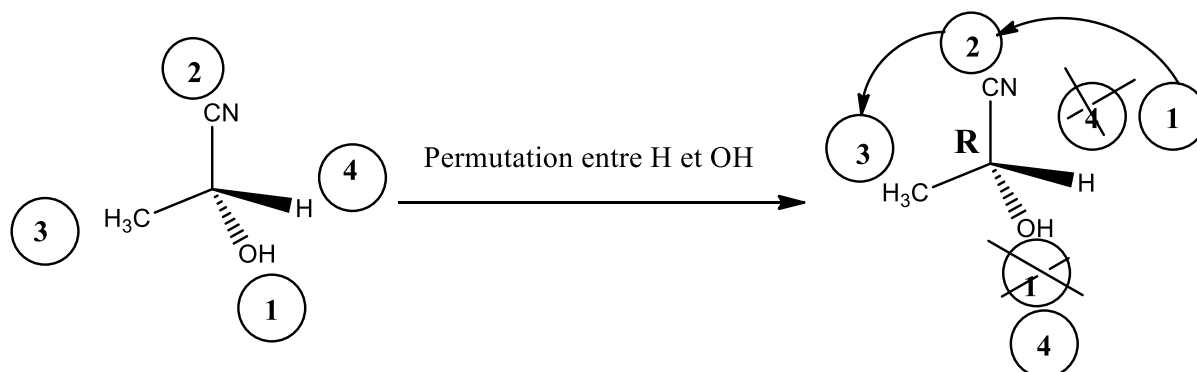
Pour la molécule **B** on doit adopter la méthode **P.L.I (Permuter- Lire - Inverser)** du moment que **son 4<sup>ième</sup>** groupement n'est pas en arrière.



Lecture de la configuration on trouve **S**

### Inversion de la configuration attribue à la molécule B une configuration R

- On peut faire ça de manière plus simple on barrant juste les numéros sans changer les groupements



On Lit la configuration S et après Inversion on retrouve la configuration R

#### Conseil !!

Au lieu de redessiner toute la molécule, on barre les numéros des deux groupements à permuter (ici c'est 1 et 4) et on écrit devant eux les nouveaux numéros.

### III.3.2. Notations L et D

Ce classement, ou plutôt cette nomenclature ne s'applique qu'aux sucres et aux acides aminés. Pour les sucres, on parle souvent de composés D et L. Pour déterminer cette configuration on regarde le groupe hydroxyle (-OH) le plus bas de la chaîne dans la représentation de Fisher. Si ce groupe est à droite alors le composé est D (D comme droite), s'il est à gauche le composé est L (L comme Left qui signifie gauche en anglais). Ainsi sur la Figure 6, **I** est le **D-glucose** et **II** le **L-glucose** alors que **III** et **IV** représentent respectivement le **D** et le **L-mannose**. Remarquons que les sucres naturels appartiennent le plus souvent à la série D.

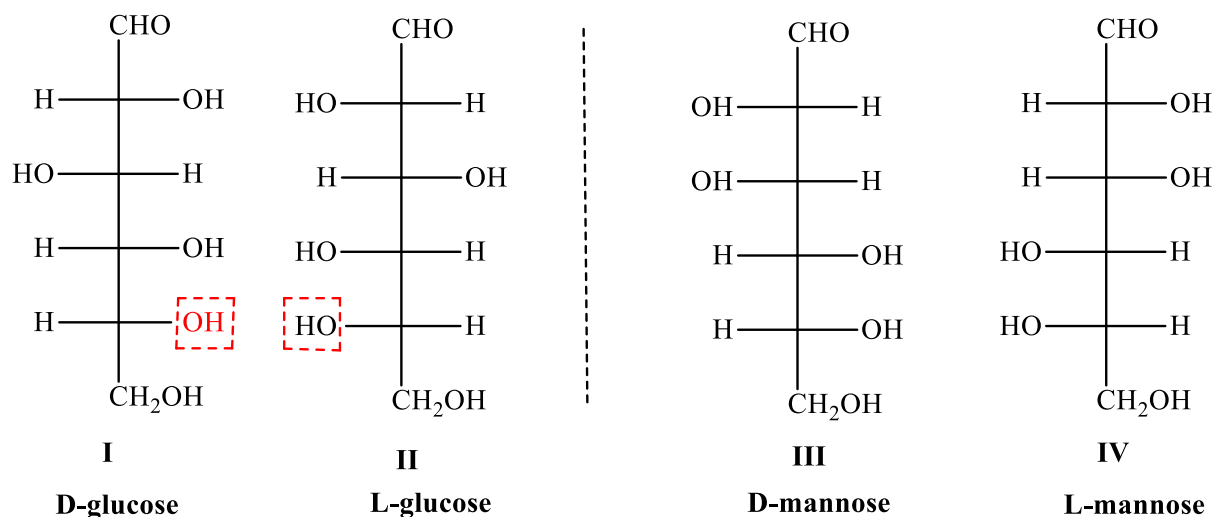


Figure 6 : Énantiomères du glucose (I et II) et du mannose (III et IV).

Pour les acides aminés, le problème est quasiment identique. Cette fois on regarde le groupe amino (-NH<sub>2</sub>) le plus haut de la chaîne, si il est à droite alors on a un composé D, si il est à gauche alors on a un composé L. Nous avons porté sur la Figure 7 les L et D-thréonine.

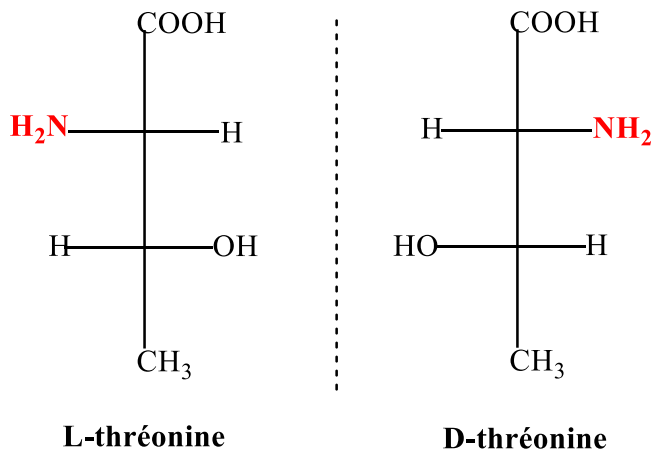


Figure 7 : L et D-thréonine.

Remarquons que les acides aminés naturels appartiennent exclusivement à la série L.

### III.4. Les énantiomères et les diastéréoisomères

#### III.4.1. Définitions

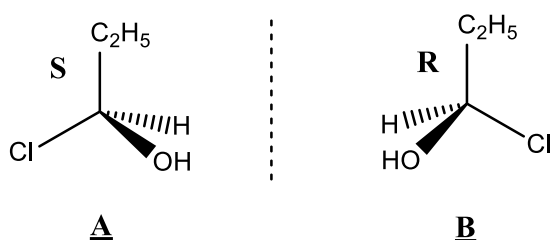
-Deux énantiomères sont deux molécules qui sont images l'une de l'autre dans un miroir plan (mais qui ne sont pas superposables).

-Deux diastéréoisomères sont deux molécules stéréoisomères qui ne sont pas des énantiomères.

### III.4.1.1. Les énantiomères

-1 C\*: Si on met une molécule de configuration **R** devant un miroir, son image aura une configuration **S**.

#### Exemple



Les molécules A et B sont images donc on dit qu'elles sont énantiomères

L'image dans un miroir plan d'un C\* de configuration **R** est un C\* de configuration **S**.

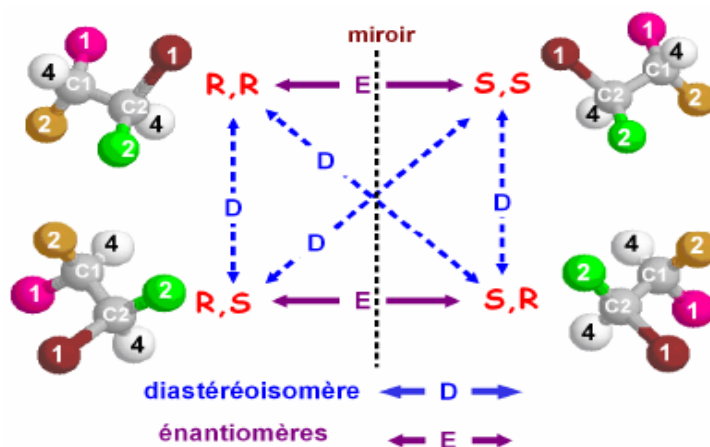
### III.4.1.2. Les diastéréomères

La diastéréoisomérisie est dû à la présence :

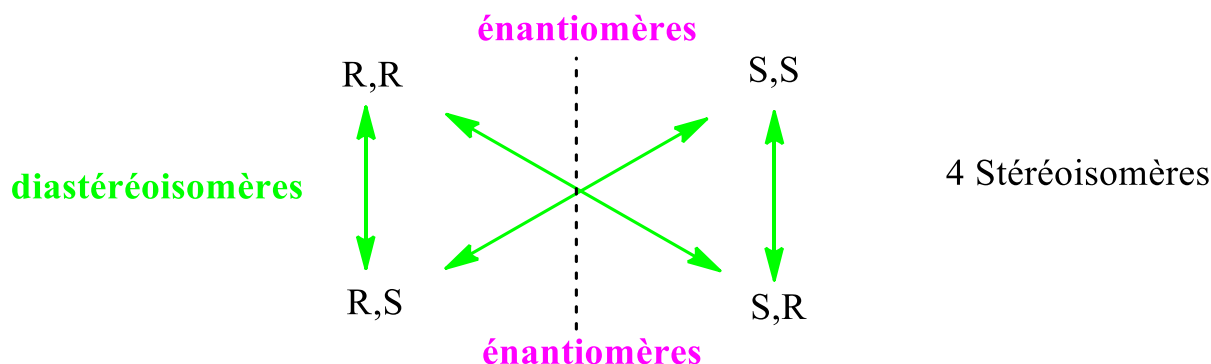
- De 2 (ou plus) C\* dans une molécule.
- Présence d'une double liaison.

Pour une structure donnée, il n'existe qu'une molécule image dans un miroir ; les autres structures possibles sont des diastéréoisomères.

#### Exemple



### Généralisation pour 2 C\*



Généralisation pour n C\*  $\Rightarrow$   $2^n$  stéréoisomères

Exemple : 3 C\*

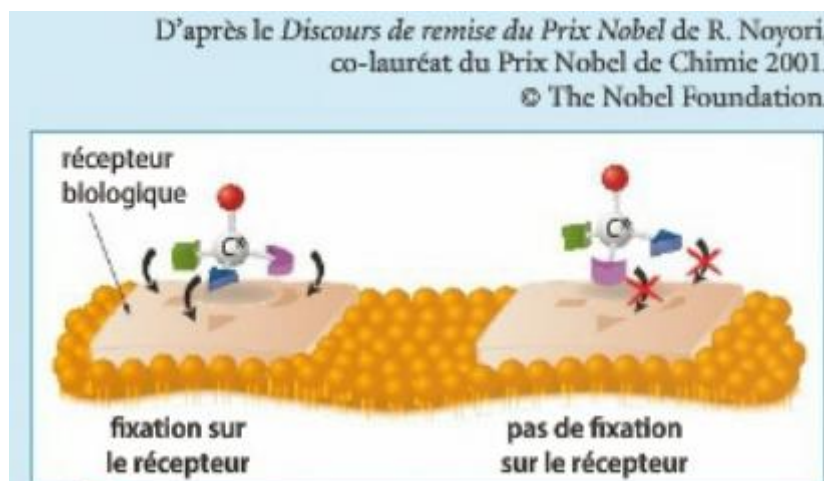
<i>RRR</i>	<i>RRS</i>	<i>RSR</i>	<i>RSS</i>	$2^3 = 8$ stéréoisomères
<i>SSS</i>	<i>SSR</i>	<i>SRS</i>	<i>SRR</i>	

**Règle :** si une molécule contient **n carbones asymétriques**, le nombre de stéréo-isomères est  $2^n$

#### III.4.2. Propriétés comparées d'énantiomères

Les énantiomères possèdent des propriétés chimiques identiques vis-à-vis d'un réactif non chiral. Par contre, vis-à-vis d'un récepteur chiral, leur réactivité peut être très différente (une chaussure droite distingue un pied droit d'un pied gauche, alors qu'une chaussette ne le fait pas). Cela induit des propriétés biologiques très différentes voire opposés.

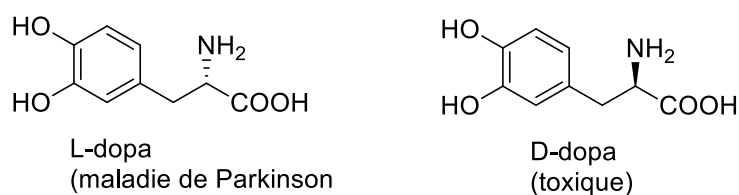
Pour qu'une molécule ait un effet biologique, elle doit interagir avec un site récepteur particulier dans l'organisme (membranes, enzymes...). Les systèmes biologiques récepteurs sont eux-mêmes chiraux car ils sont constitués de molécules chirales (protéines, glucides, acides nucléiques...), ils interagissent différemment avec les deux énantiomères d'une molécule chirale externe : la forme du site récepteur est telle que seule une molécule présentant une forme complémentaire peut s'adapter correctement (Figure 8).



**Figure 8 :** Modélisation des interactions de deux énantiomères sur un récepteur biologique chiral  
Source : [http://kelou73.free.fr/Livres\\_Profs/TermS/p3s2%20-%20Chiralite.pdf](http://kelou73.free.fr/Livres_Profs/TermS/p3s2%20-%20Chiralite.pdf)

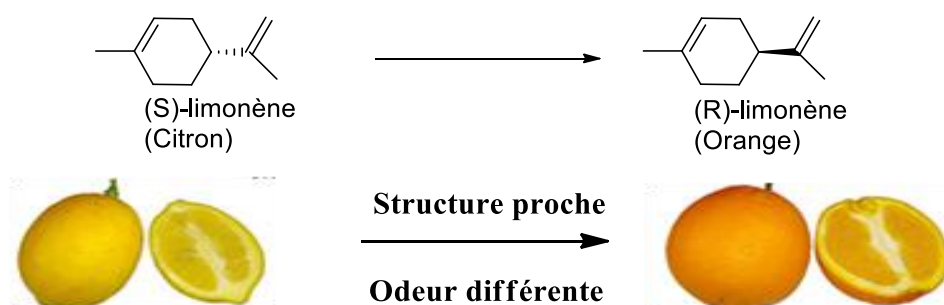
Le plus souvent, l'action pharmacologique d'un médicament n'est portée que par un seul des énantiomères. Le second, dans le meilleur des cas se révèle inactif, mais il peut arriver qu'il ait une activité thérapeutique complètement différente de celle de l'autre :

#### Exemple 1



- ❖ Un précurseur de la dopamine, utilisé comme traitement dans la maladie de Parkinson, existe sous deux formes énantiomères. Seul l'énantiomère L-DOPA a une activité thérapeutique.

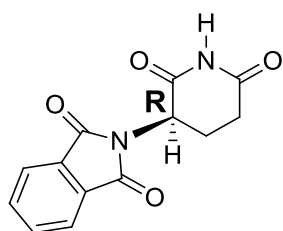
#### Exemple 2



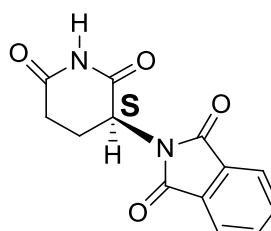
Le limonène est constitué de deux énantiomères qui sont utilisés dans l'industrie des parfums :

- le (R)-limonène possède une odeur d'orange ;
- le (S)-limonène a une odeur de citron.

### Exemple 3



R- (+)- thalidomide



S- (-)- thalidomide

La thalidomide, un anti-nauséeux utilisé dans les années 60 sous forme racémique. Or, si un des énantiomères était effectivement un anti-nauséeux, l'autre était un tératogène (malformation de l'embryon). L'activité tératogène a été attribuée à l'énantiomère (S).

#### III.4.3. Propriétés physiques des énantiomères et diastéréoisomères

- Deux diastéréoisomères ont des propriétés physiques différentes (point de fusion, densité...) et sont donc facilement séparables, et il n'y a aucune relation entre leurs pouvoirs rotatoires.
- Deux énantiomères ont toutes les propriétés physiques identiques à l'exception de leur pouvoir rotatoire.

#### III.4.4. Activité optique

Quand une substance optiquement active est traversée par un faisceau de lumière polarisée, elle provoque une rotation du plan de polarisation de cette lumière d'un angle  $\alpha$  qu'on peut mesurer expérimentalement grâce à un polarimètre. Le polarimètre est un appareil qui utilise la lumière dite polarisée (lumière qui n'évolue que dans un plan, appelé le plan de polarisation). Il est constitué d'une cuve de longueur  $l$ , remplie d'une solution d'un énantiomère à la concentration  $C$  (Figure 9):

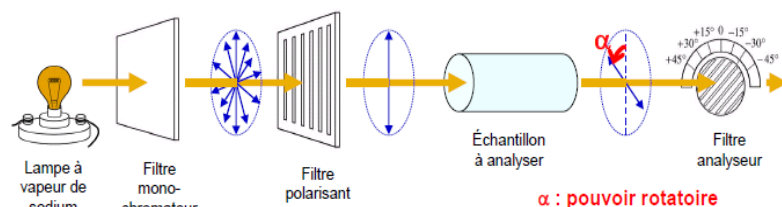


Figure 9 : Principe de fonctionnement d'un polarimètre

<http://chemphys.u-strasbg.fr/mpb/teach/originevie/Homochiralite-S.Bennhar-M.P.Bassez.pdf>

La lampe est la source d'un rayonnement polychromatique qui traverse un filtre monochromateur sélectionnant une onde de longueur d'onde  $\lambda$ . Après le filtre polarisant, la lumière oscille dans un seul plan. L'échantillon fait tourner ce plan de polarisation. Le filtre analyseur indique l'angle de rotation. Sur la Figure 9. L'angle de déviation vu par l'oeil est vers la droite. Il est  $>0$  ; l'énantiomère est dextrogyre, d ou (+). Un énantiomère lévogyre est noté l ou (-).

La valeur de  $\alpha$  est donnée par la loi de Biot :

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

$\alpha$  : angle de rotation optique observée (en degrés)

$l$  : longueur de la cuve contenant la solution (en dm).

$c$  : concentration de la solution (en g/mL).

$t$  : température (°C) (généralement tabulée à 20 °C)

$\lambda$  : longueur d'onde de la lumière incidente (raie D du sodium à 589nm).

### Remarques

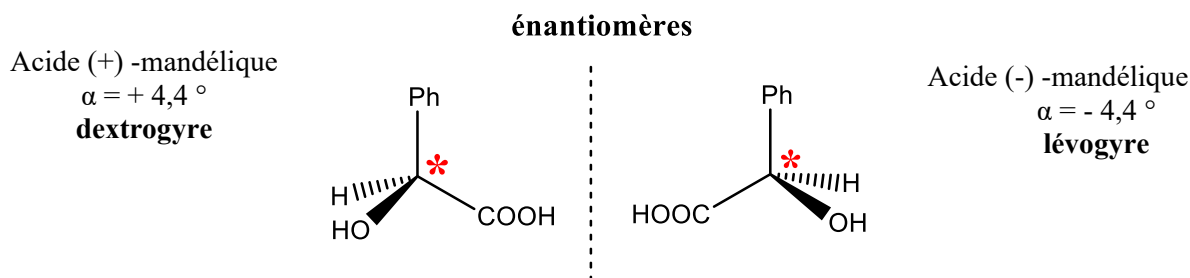
-La chiralité est un concept proche de l'énantiométrie, mais attention cependant à ne pas les confondre. Toute molécule qui possède un énantiomère n'est pas superposable à son image dans un miroir puisqu'il s'agit d'une autre molécule. Elle sera donc chirale. **La chiralité est une propriété intrinsèque à une molécule, l'énantiométrie une relation entre deux molécules différentes.** La chiralité est une notion importante en chimie pour de nombreuses raisons. Deux molécules énantiomères sont difficiles à séparer dans la mesure où elles possèdent les mêmes propriétés physiques et chimiques sauf vis-à-vis d'un certain type de lumière dit lumière polarisée ou d'un réactif lui-même chiral. Or, de nombreuses molécules structurant le monde du vivant sont elles-mêmes chirales : les propriétés biologiques de deux énantiomères seront donc différentes.

-Une molécule capable de changer la direction de polarisation d'une onde plane polarisée rectilignement est dite optiquement active.

-Condition nécessaire et suffisante pour qu'un composé soit **optiquement actif** : il doit être **chiral**.

-Deux énantiomères ont des pouvoirs rotatoires spécifiques opposés. Une substance dite **lévogyre**, désignée par (l) ou (-), fait tourner la lumière polarisée à gauche, alors qu'une substance **dextrogyre**, désignée par (d) ou (+), fait tourner le plan de polarisation à droite.

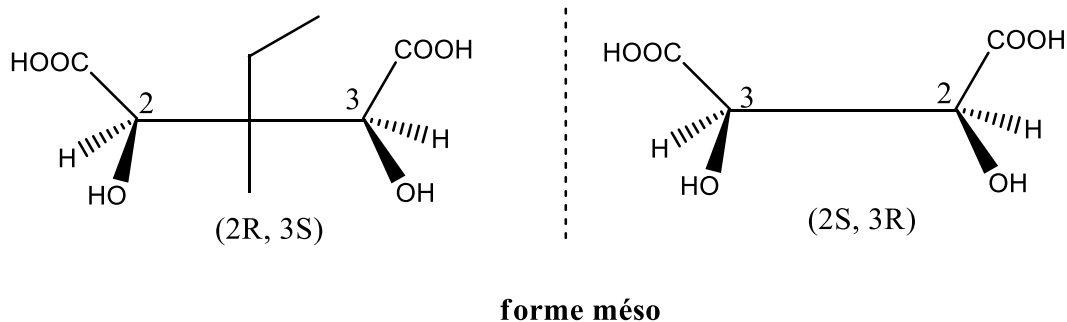
### Exemple



- Dans la nature, les molécules chirales, lévogyres et dextrogyres, sont présentes. Pourtant les formes vivantes n'en utilisent qu'une seule : tous les acides aminés formant les protéines sont lévogyres et tous les sucres de l'ADN sont dextrogyres.
- Deux énantiomères sont optiquement actifs et si le pouvoir rotatoire de l'un vaut  $+\alpha$  alors celui de l'autre énantiomère vaudra  $-\alpha$ .
- Deux diastéréoisomères chiraux sont optiquement actifs. Il n'y a cette fois-ci aucune relation entre leur pouvoir rotatoire.
- Si  $\alpha = 0$ , soit la molécule est **achirale**, soit il s'agit d'un **mélange racémique** (mélange de deux énantiomères à 50-50).
- Un **mélange racémique est optiquement inactif car il** contient les deux énantiomères en quantité équimolaire et a un pouvoir rotatoire nul. Le "racémique" est noté ( $\pm$ ).

#### ➤ Cas particulier : 2 C\* portant les mêmes groupements (la forme méso)

- Les composés méso, même s'ils possèdent des carbones asymétriques, non pas d'action sur la lumière polarisée. Ce sont donc des composés qui possèdent un plan de symétrie.
- La forme méso se définit par les critères suivants :
  - 1) Présence de deux carbones C\*.
  - 2) Ces deux C\* portent les mêmes substituants.
  - 3) Les configurations des deux C\* sont différentes (R et S).



La forme méso possède un plan de symétrie (dans la conformation représentée) ou à défaut un centre de symétrie (milieu de la liaison C2-C3), donc elle est achirale et par conséquent dépourvue de toute activité optique bien qu'elle contienne 2 carbones asymétriques. Donc les formes « **méso** » sont des molécules **achirales**.

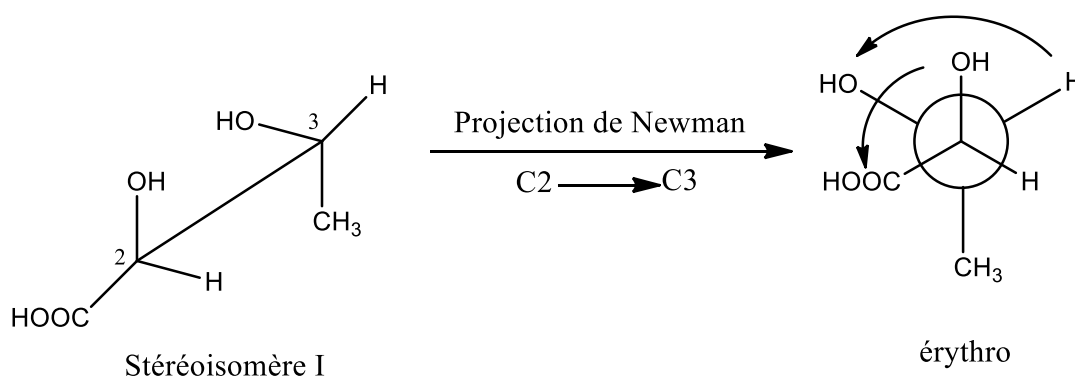
### ➤ Nomenclature érythro-thréo

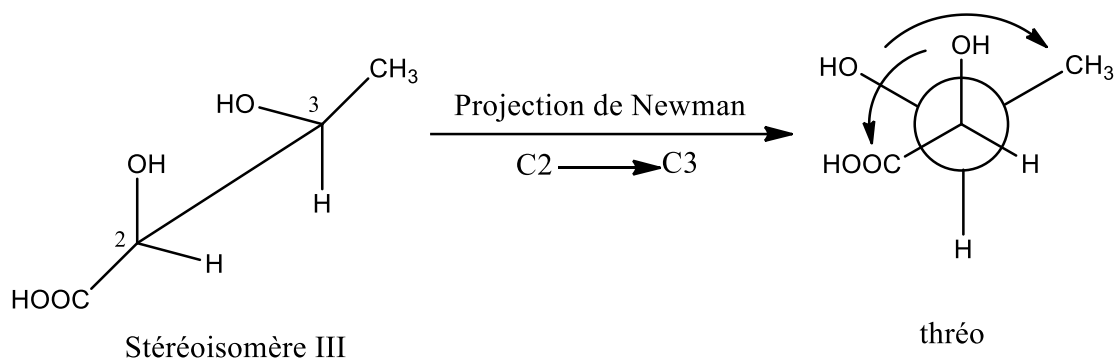
Pour désigner les diastéréoisomères, on emploie souvent une nomenclature particulière qui, bien ne faisant pas partie de la nomenclature internationale, elle est universellement utilisée.

#### a. En projection de Newman

On regarde la molécule dans l'axe C\*, puis on projette dans le plan de la feuille. On classe sur chaque C\* les substituants par ordre décroissant selon les règles de Cahn Ingold - Prelog. Si les sens de rotation **sont identiques** sur chaque C\*, le composé est dit **érythro**, s'ils sont de **sens opposé** le composé est dit **thréo**.

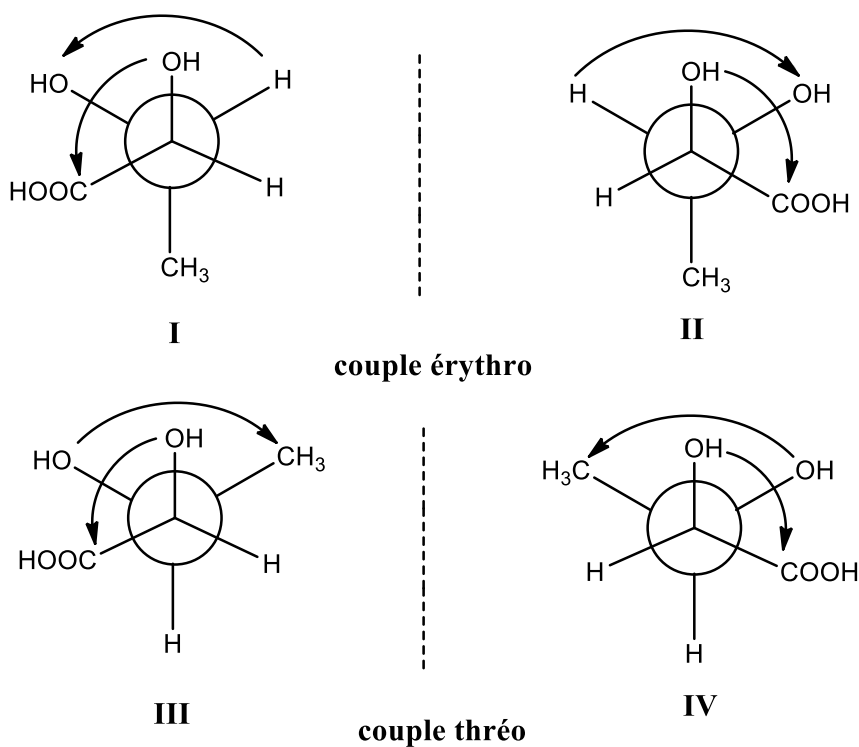
#### Exemple



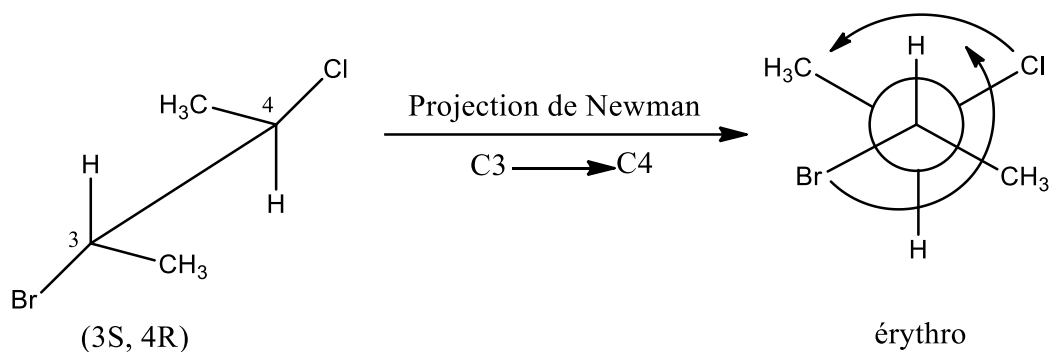


### Remarque

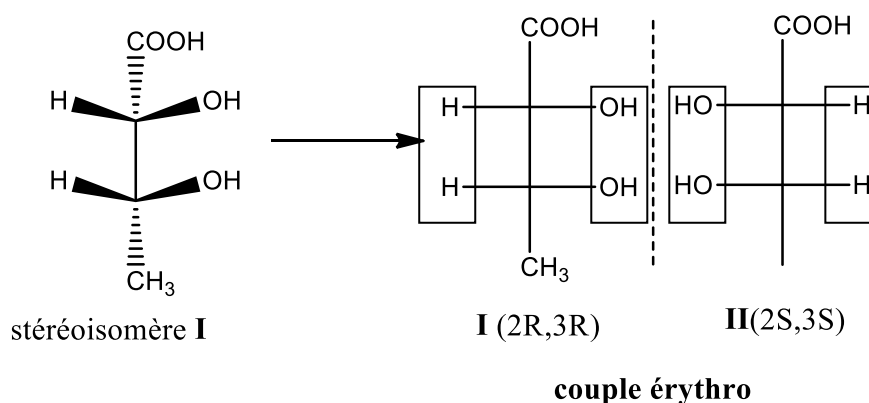
-Les composés **érythro** et **thréo** sont 2 diastéréoisomères, chacun dédoublable en 2 énantiomères. L'énantiomère du thréo est thréo, et l'énantiomère de l'érythro est érythro.



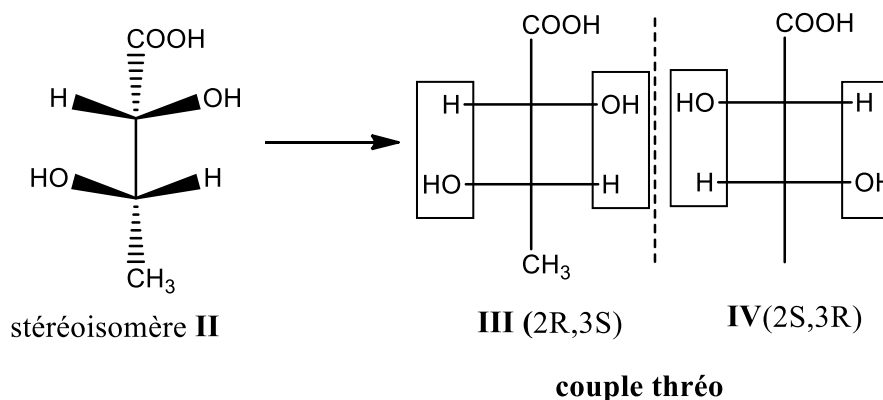
-Pour déterminer la nomenclature **érythro-thréo**, il n'est pas nécessaire de connaître les configurations absolues. Il serait faux de croire que l'**érythro** correspond nécessairement au couple R, R ou S, S, les deux conventions sont indépendantes.



### b. En projection de Fischer



Quand les substituants 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**.



## IV. Stéréoisomérisation de configuration (Z/E et cis/trans)

### IV.1. Définition (rappel)

Les diastéréoisomères sont des stéréoisomères de configuration qui ne sont pas image l'un de l'autre dans un miroir. Les diastéréoisomères, à la différence des énantiomères, ne possèdent

pas les mêmes propriétés physico-chimiques ; ils peuvent donc être plus facilement séparés par distillation, recristallisation ou chromatographie.

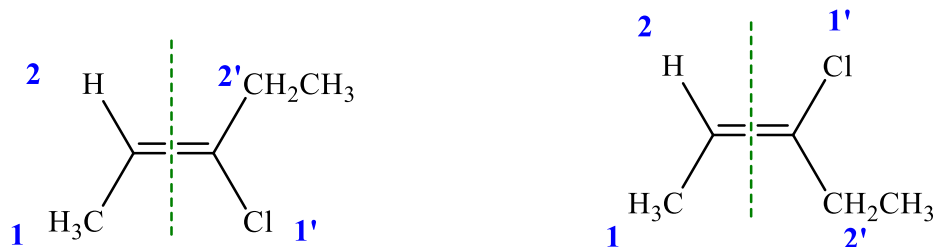
La diastéréoisomérie peut être due, soit à :

- Présence d'une double liaison.
- Existence de plusieurs carbones asymétriques.

#### IV.2. La diastéréoisomérie Z/E

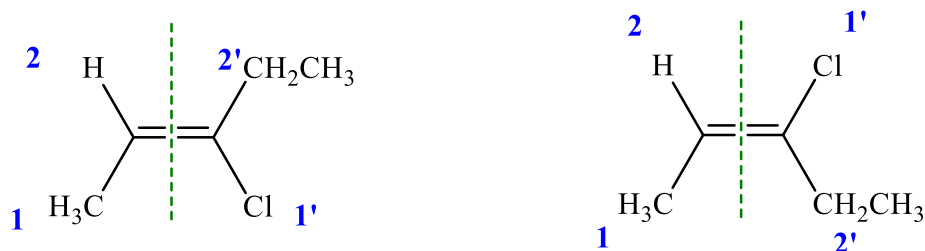
La **diastéréoisomérie Z/E** traduit les relations stériques par rapport à une ou plusieurs doubles liaisons.

**1<sup>ère</sup> étape** : on classe 2 à 2, par ordre de priorité décroissante, les groupes sur chaque C de la double liaison, grâce aux règles séquentielles de Cahn-Ingold-Prelog.



**2<sup>ème</sup> étape** : On compare la position respective des 2 groupes prioritaires :

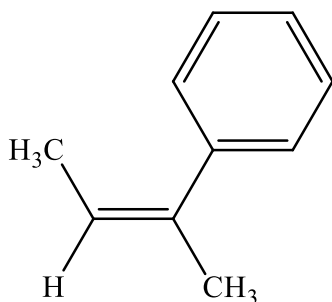
- S'ils sont du même côté, la double liaison est **Z** ('*Zusammen*' = *ensembles*) ;
- S'ils sont de part et d'autre, l'isomère est **E** ('*Entgegen*' = *opposés*).



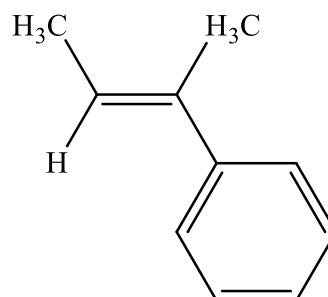
(Z)-3-chloropent-2-ène

(E)-3-chloropent-2-ène

**Remarque** : bien que nous utilisions cette notation essentiellement pour les liaisons C=C, elle est valable pour toutes les doubles liaisons.

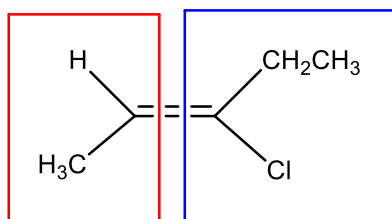


(*Z*)-2-phénylbut-2-ène

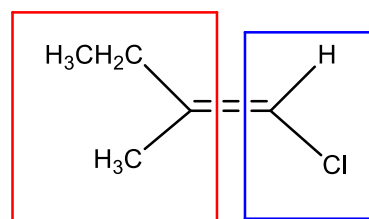


(*E*)-2-phénylbut-2-ène

**Attention** : les composés suivants ne sont pas des diastéréoisomères, leur formule semi-développée ne sont pas identiques (la chaîne principale ne comporte pas le même nombre d'atomes → nom différent).



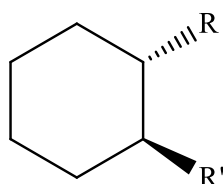
3-chloro pent-2-ène



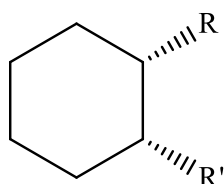
1-chloro-2-méthyl but-1-ène

### IV.3. La diastéréoisomérie *cis/trans*

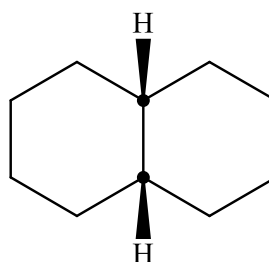
La diastéréoisomérie *cis/trans* est rencontrée pour les substituants des cycles (ou les jonctions de composés polycycliques).



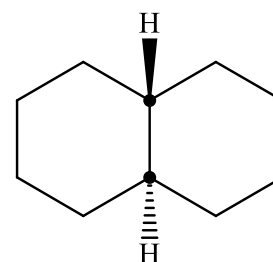
*trans*



*cis*



*cis*



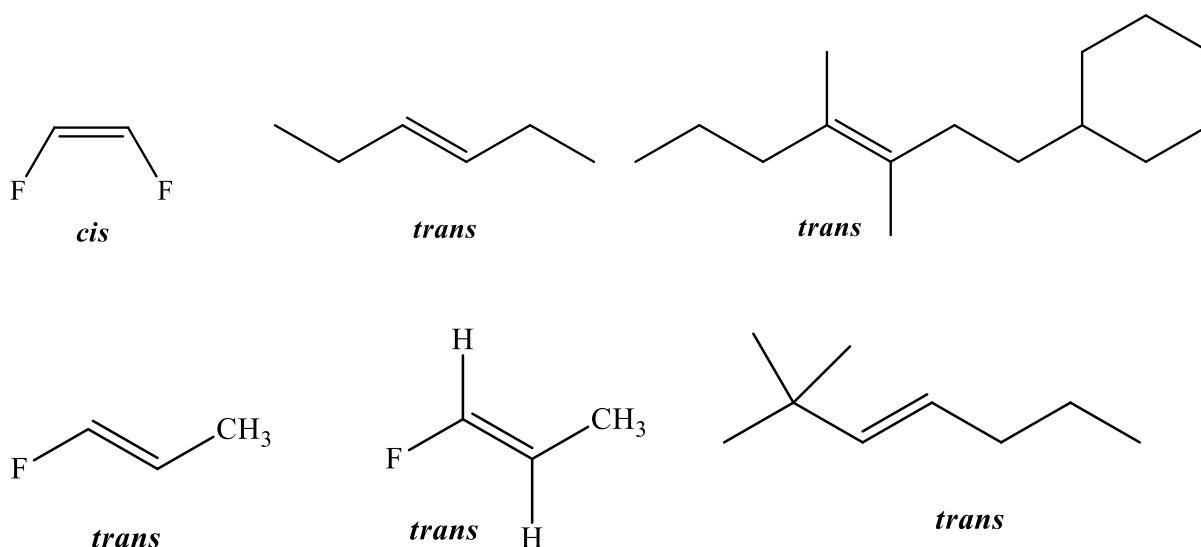
*trans*

**Remarque** : La diastéréoisomérie *cis/trans* peut éventuellement être utilisée pour désigner la stéréochimie d'une double liaison (elle reste néanmoins moins générale que la notation *Z/E*).

puisque'elle ne peut être appliquée que si chaque carbone de la double liaison possède un **substituant identique**).



### Exemples



**Attention :** Ne pas confondre les notions *cis/trans* et *Z/E* pour les doubles liaisons !!

## V. Stéréoisomérisation de conformation

### V.1. Définition

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

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

L'isomérie de conformation, c'est-à-dire la possibilité que les molécules puissent subir des déformations (de longueurs ou d'angle de liaisons) sans que leurs liaisons se cassent, a une énorme importance dans le vivant :

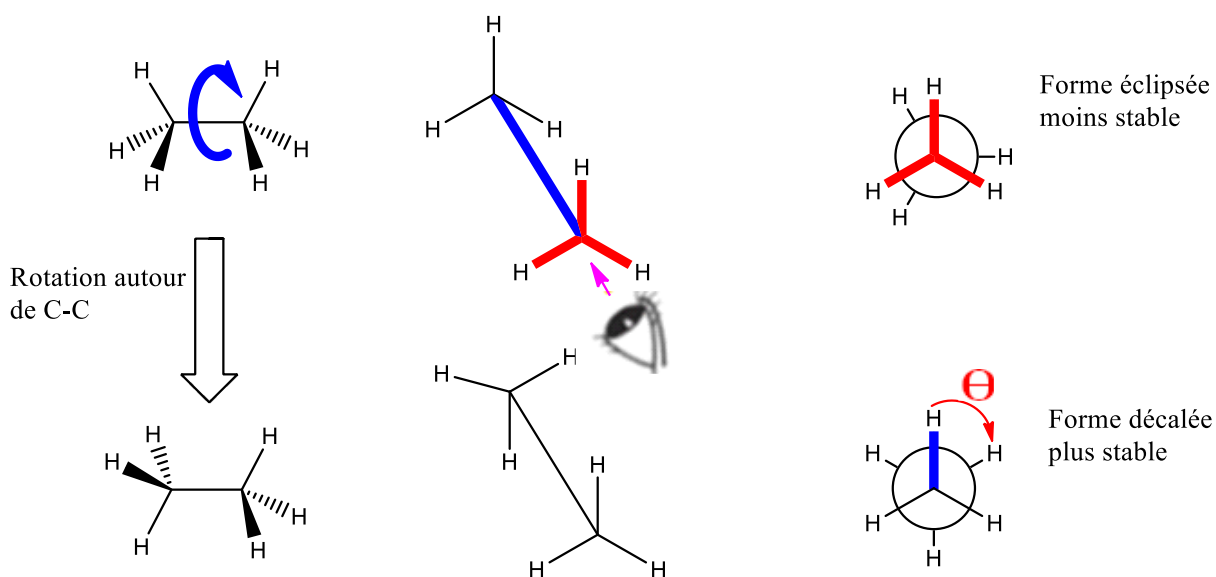
- les réactions de synthèse des protéines
- les réactions de duplication de l'ADN
- l'efficacité des enzymes
- les mécanismes biocatalytiques

Certains composés d'intérêt thérapeutique peuvent toutefois se révéler davantage actifs sous l'une ou l'autre de leurs conformations.

## V.2. Les composés acycliques

### V.2.1. Cas de l'éthane

Les deux structures de l'éthane (décalée et éclipsée) représentées ci-dessous se déduisent l'une de l'autre par rotation, d'un angle  $\theta$ , autour de l'axe de la liaison C-C. L'expérience montre qu'à température ordinaire, ces deux structures ne sont pas séparables car la même molécule se présente successivement sous une infinité de conformations :



#### • Étude du point de vue énergétique

Sur la molécule d'éthane faisons tourner d'un angle  $\theta$  (angle de torsion) un groupement méthyle par rapport à l'autre. En conformation éclipsée, les atomes d'hydrogène sont proches, on a des interactions répulsives de Van der Waals. Lorsque  $\theta$  augmente les hydrogènes vont

s'éloigner et l'énergie diminuer pour atteindre un minimum à  $\theta = 60^\circ$  (Figure 10) et ainsi de suite. Les barrières d'énergie entre formes éclipsées et décalées étant faibles ( $12,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  dans le cas de l'éthane) on a un équilibre rapide entre les différentes formes décalées.

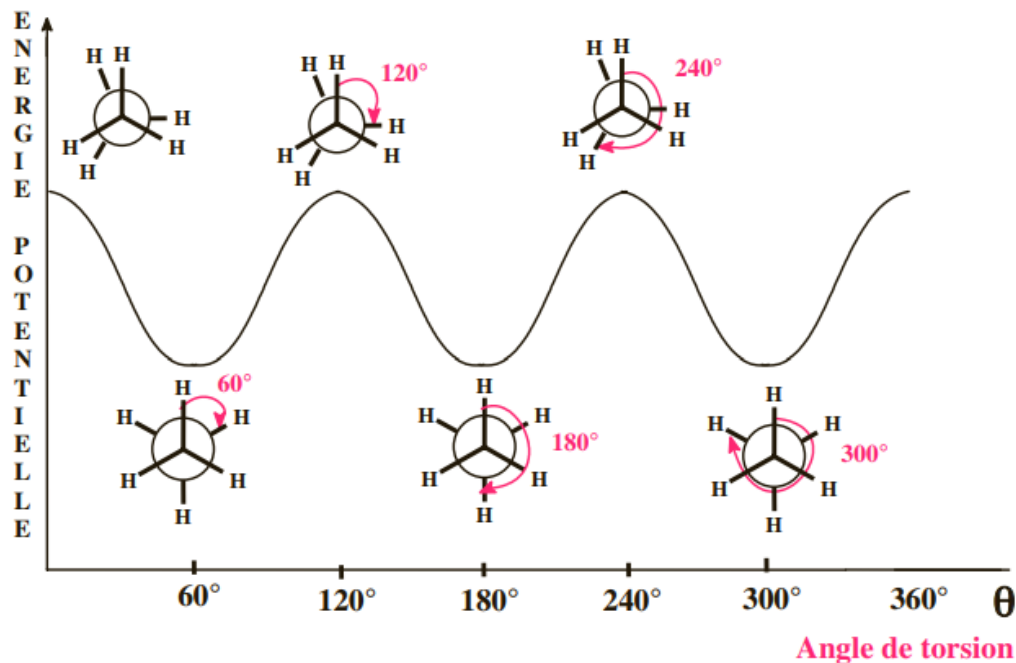


Figure 10 : Diagramme d'énergie potentielle associée aux conformations de la molécule d'éthane.

### V.2.2. Cas du butane

Envisageons le cas du butane qui a pour formule semi développée  $\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_3$ . Nous montrons sur la Figure 11 les représentations de Newman des différentes conformations de cet alcane le long de la liaison C2–C3.

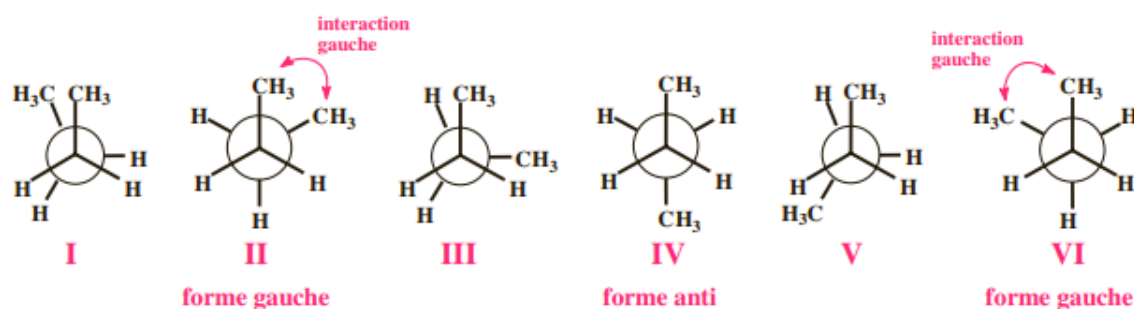


Figure 11 : Représentations de Newman des différentes conformations du butane.

L'examen de ces différentes conformations montre qu'elles ne sont pas toutes identiques. Ainsi, si on envisage les conformations éclipsées I, III et V, on voit que I fait intervenir une interaction répulsive forte méthyle-méthyle en raison de la taille de ces groupements, alors

que pour **III** et **V**, les interactions méthyle-hydrogène sont moins importantes ; on aura donc sur le diagramme d'énergie deux maxima d'intensité différente. De même, en comparant les formes décalées **IV** avec **II** et **VI**, on voit que dans **IV** les deux groupements méthyles sont plus éloignés que dans **II** ou **VI** ; on aura donc un minimum relatif de plus basse énergie que pour **II** et **VI** (Figure 12). Dans ces deux derniers cas, les interactions entre les groupements méthyles portent le nom d'interactions **gauches**. Par définition, la forme **IV** porte le nom de forme **anti** et les formes **II** et **VI** le nom de formes **gauches**.

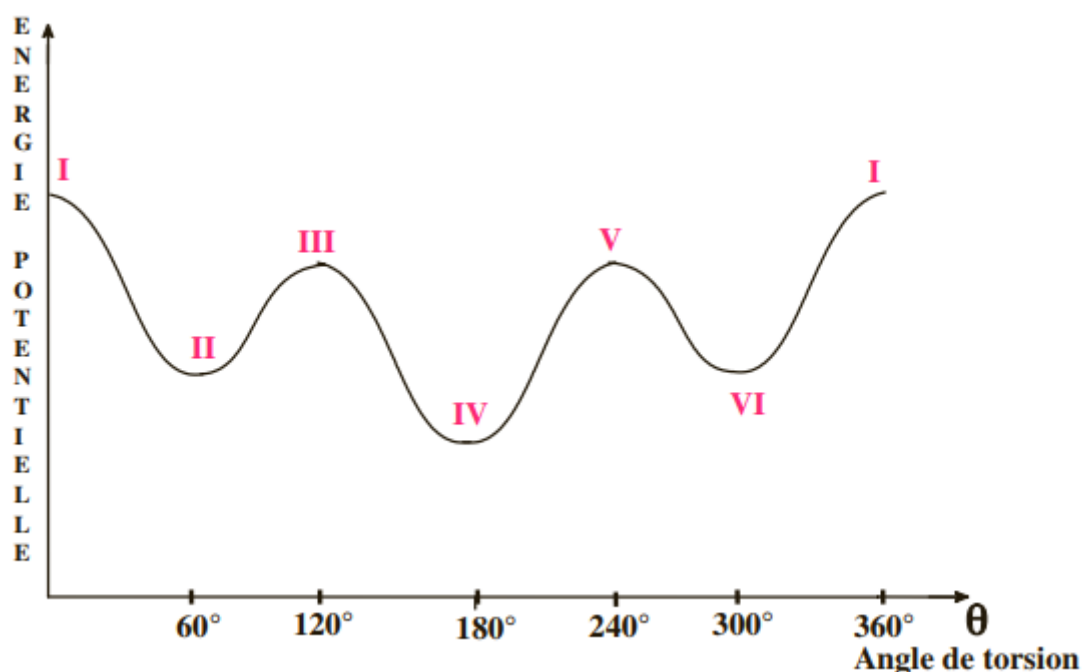
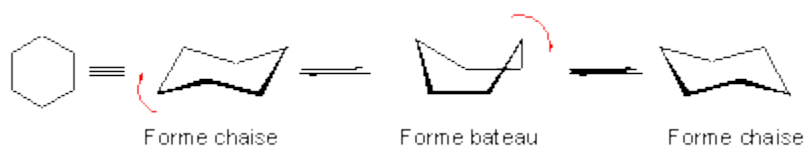


Figure 12 : Diagramme d'énergie potentielle associée aux conformations de la molécule de butane.

### V.3. Les composés cycliques

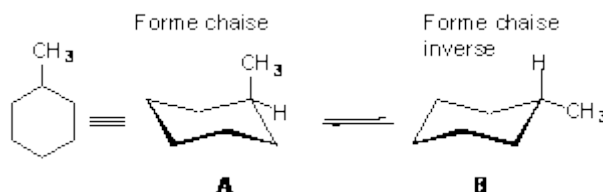
#### V.3.1. Le cyclohexane

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



On remarque que l'on peut passer facilement d'une forme chaise à l'autre en passant par une intermédiaire forme bateau. On parle alors de forme chaise et de chaise inverse. Les formes

chaise sont nettement plus stables que les formes bateau (6.9 kcal/mol de différence de stabilité).



Le diagramme d'énergie entre les différentes conformations (chaise, bateau, chaise inverse) est représenté ci-dessous (Figure 13) :

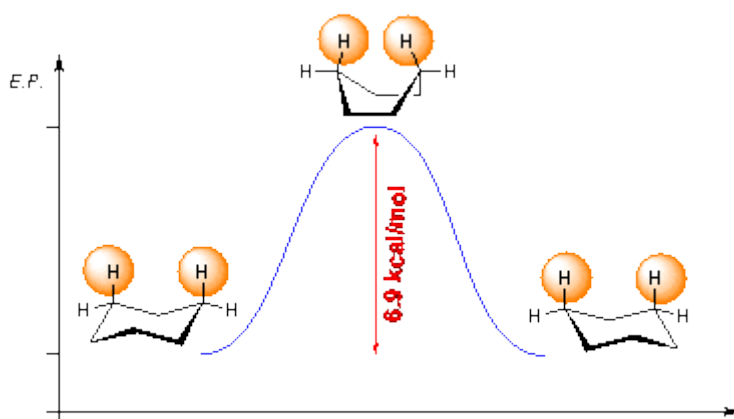
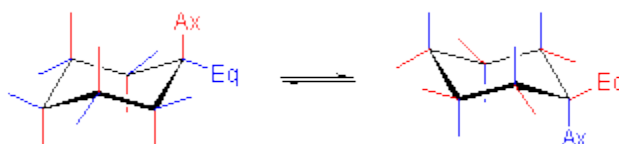


Figure 13 : diagramme d'énergie entre les différentes conformations du cyclohexane

Source : [http://perso.numericable.fr/chimorga/Niveau\\_L1/confor/conf.php](http://perso.numericable.fr/chimorga/Niveau_L1/confor/conf.php)

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

-Dans la chaise **A**, le groupe méthyle est en position axiale, alors que dans la chaise **B** (chaise inverse de la chaise **A**) le groupe méthyle est en position équatoriale. C'est donc une première notion à retenir. Tous les substituants en position axiale (Ax) se retrouvent en position équatoriale (Eq) lorsqu'on passe à la chaise inverse (et réciproquement).

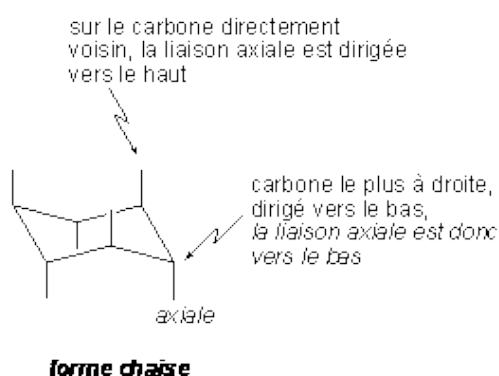


- **Comment positionner les liaisons axiales et équatoriales ?**

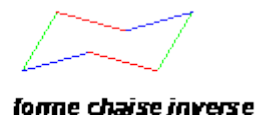
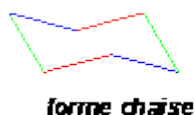
Le plus dur dans ces représentations de cyclohexanes, est de mettre correctement les liaisons axiale et équatoriale. Heureusement, pour y arriver il existe quelques moyens simples. La première règle à retenir est que sur un carbone hybridé  $sp^3$ , toutes les liaisons partant d'un

même atome de carbone sont distantes entre elle d'un angle de  $109^{\circ}27'$ , ce qui, comme nous allons le voir, permet de placer les liaisons axiales et équatoriales que dans une et une seule position.

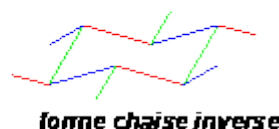
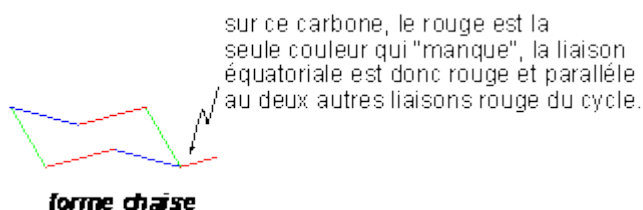
Dans un premier temps, pour positionner les liaisons axiales, il est nécessaire de regarder l'atome de carbone le plus à droite de ce cycle (ou conformation). Si cet atome est dirigé vers le haut, alors la liaison axiale est dirigée vers le haut. De plus les deux atomes de carbone voisin, auront leurs liaisons axiales dirigées vers le bas. En gros, quand, sur un carbone, une liaison axiale est dirigée vers le haut, alors sur le carbone voisin elle est dirigée vers le bas et réciproquement.



Passons maintenant aux positions équatoriales : Pour cela, il est nécessaire de voir que dans une forme chaise, les six liaisons qui constituent le cycle sont parallèles deux à deux. Voir le schéma en couleur ci-dessous :

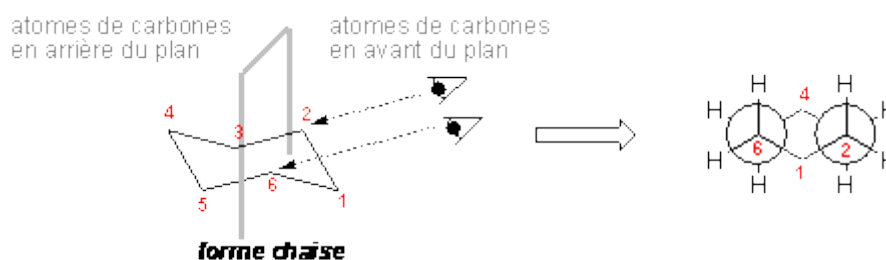


Dès lors, il est simple de positionner les liaisons équatoriales de chaque carbone. En effet, pour un carbone donné, il suffit de regarder la couleur des deux liaisons qui lui arrive dessus. Par exemple, pour le carbone le plus à droite : une liaison bleue et une verte lui « arrive dessus », la liaison équatoriale sera donc rouge (la couleur qui manque) et parallèle aux deux autres liaisons rouges du cycle.

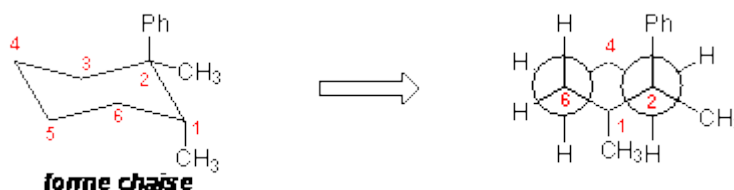


- Projection de Newman des cyclohexanes

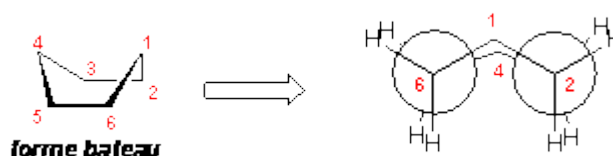
La projection de Newman est une projection selon un axe. Ainsi, pour les cyclohexanes, on se projette selon deux axes parallèles. Comme d'habitudes, une partie des carbones et leurs substituants seront vers l'avant alors que l'autre partie sera vers l'arrière.



Exemple concret d'une forme chaise comportant des substituants :



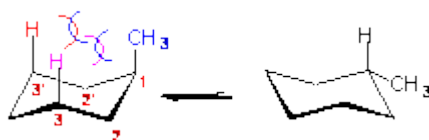
Forme bateau :



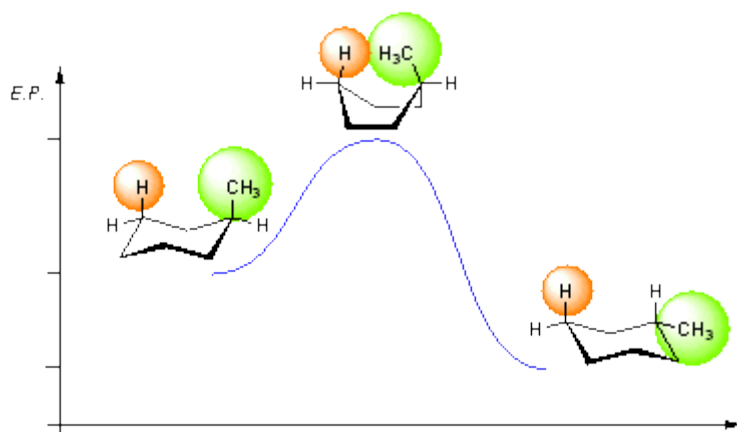
Les conformations chaises sont de loin les plus stables et les plus abondantes (99 % des molécules). En effet, pour les conformations chaise, toutes les liaisons sont décalées, ce qui est favorable énergiquement.

### V.3.2. Cyclohexanes substitués

Parlons un peu de la stabilité de ces composés. Un substituant préfère-t-il être en position axiale ou en position équatoriale ? La réponse est simple, les substituants préfèrent être en position équatoriale. Car en position axiale, ils génèrent des interactions avec les hydrogènes en position 3 et 3'. On appelle ces interactions **des interactions 1,3 diaxiales**, c'est-à-dire des interactions entre deux groupes en positions axiales : les groupes en positions 1 et 3 ainsi que 1 et 3'.



Le diagramme ci-dessous (Figure 14) représente cela d'un point de vue énergétique. Sur le premier conformère on a alors une interaction 1,3-diaxiale, ce qui conduit à un conformère peu stable. Il faut donc passer au conformère chaise inverse dans lequel le groupe méthyle est en équatoriale, il en résulte donc un niveau d'énergie plus bas pour le conformère chaise inverse. Cependant, lors du passage au conformère chaise inverse, il est nécessaire de passer par la forme bateau, qui elle est élevée en énergie.

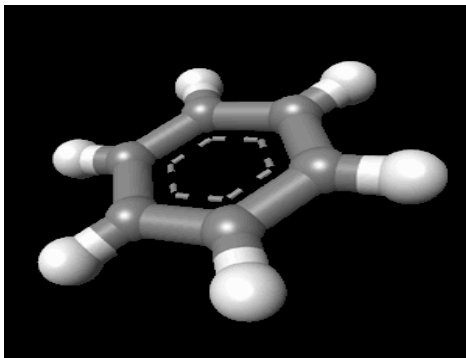


**Figure 14** : diagramme d'énergie entre les différentes conformations du cyclohexane substitué.

Source : <http://membres.lycos.fr/nico911/chorga.html>

## *Chapitre IV*

### *Effets électroniques dans les molécules organiques*



### **Objectifs**

- ✓ Découvrir les effets électroniques inductifs et mésomères.
- ✓ Aborder l'ordre de priorité des groupes fonctionnels donneurs et attracteurs.
- ✓ Se familiariser avec l'écriture des formes limites de résonance.
- ✓ Connaître quelques applications de ces concepts pour comprendre le comportement d'une molécule au cours d'une transformation chimique.

### **Plan du cours**

#### **I. Polarité et polarisation des liaisons**

- I.1. Répartition électronique dans les molécules organiques
- I.2. Notion d'électronégativité

#### **Partie 1: effets inductifs et mésomères**

- II.1. Introduction
- II.2. Effet inductif
- II.3. Effet inductif et longueur de chaîne
- II.4. Effet mésomère
- II.5. Les principaux systèmes conjugués
  - II.5.1. Poids des formes limites de résonance

#### **Partie 2: Acidité et basicité des composés**

- III.1. Acidité et basicité selon Brönsted
- III.2. Acidité et basicité selon Lewis
- III.3. Application des effets électroniques
  - III.3.1. L'acidité
  - III.3.2. La basicité

## Partie I : Polarité et polarisation des liaisons

### I.1. Répartition électronique dans les molécules organiques

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

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

Il se crée sur les atomes des charges partielles:  $\delta^+$  sur l'atome le moins électronégatif et  $\delta^-$  sur l'atome le plus électronégatif.

$M^+ X:^-$	$\delta^+ \quad \delta^-$ Y :X	X:X
Liaison ionique	Liaison covalente polarisée	Liaison covalente non polarisée

### I.2. Notion d'électronégativité

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

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

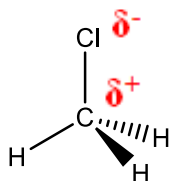
$\chi$  Selon PAULING

H 2.1						
Li 1.0		B 2.0	C 2.5	N 3.0	O 3.5	F 4
Na 0.9	Mg 1.3	Al 1.6	Si 1.9	P 2.1	S 2.5	Cl 3.2
K 0.8						Br 3.0
						I 2.5

### Exemple

$\text{CH}_3\text{Cl}$  :  $X_{\text{C}}=2,5$  ;  $X_{\text{Cl}}=3,1$  ;  $X_{\text{H}}=2,1 \implies$  la liaison la plus polarisée est celle entre C et Cl. (polarisation C-H négligée).

### Représentation de Cram



## Partie II : Effets inductifs et mésomères

### II.1. Introduction

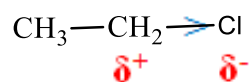
L'un des objectifs de la chimie organique est de comprendre comment les molécules réagissent entre elles. La réaction chimique est une modification du cortège électronique, la réactivité des molécules s'explique donc en grande partie en considérant les effets électroniques engendrés par les différents groupements de la molécule. Il existe deux types d'effets électroniques :

- Les effets inductifs : pour les  $e^-$  des liaisons  $\sigma$ , Ils sont dûs à la **polarisation d'une liaison**.
- Les effets mésomères : pour les  $e^-$  des liaisons  $\pi$  et  $n$  (= doublets libres), Ils sont dûs à la **délocalisation des électrons**.

Ces deux effets peuvent coexister dans une même molécule. L'effet mésomère **prédominera toujours** sur l'effet inductif : **Effet Mésomère > Effet Inductif**.

### II.2. Effet inductif

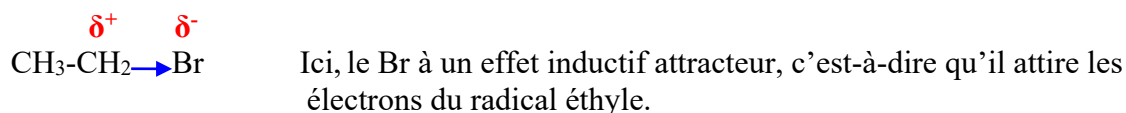
La polarisation de la liaison induit un déplacement d'électrons le long de la liaison  $\sigma$  : c'est l'effet inductif  $\delta^-$  représente une charge partielle négative et  $\delta^+$  représente une charge partielle positive.



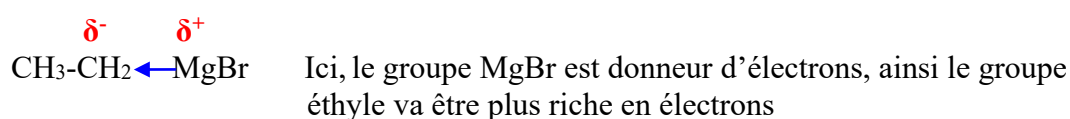
Un atome ou un groupe d'atomes exerçant un effet inductif conduit à une déformation du nuage électronique d'une liaison avec création d'un dipôle entre les deux atomes qui forment la liaison. L'origine de cet effet est la différence d'électronégativité entre ces deux atomes.

L'atome le plus électronégatif que le carbone exerce un effet **inductif attracteur** (noté **-I**) et de même l'atome le moins électronégatif exerce un effet **inductif donneur** (noté **+I**).

### Exemple d'effet attracteur (-I)



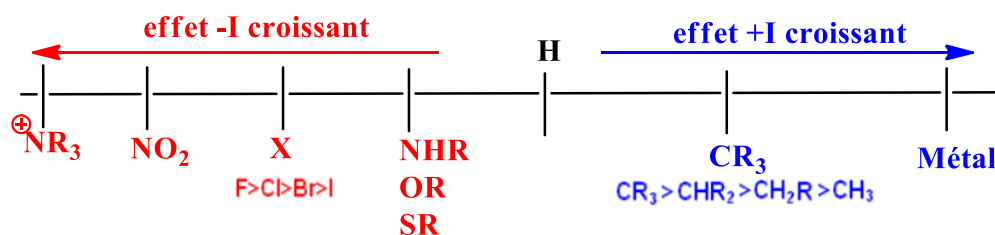
### Exemple d'effet donneur (+I)



On voit donc que tout atome plus électronégatif que le carbone attirera davantage les électrons et aura un **effet -I** : c'est le cas de N, O, X etc.....alors que les atomes moins électronégatifs que le carbone (c'est le cas des métaux (Na, Mg, ...), du bore et des groupes alkyles ( $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{C}\dots$ )), auront un **effet +I**.

La flèche le long de la liaison représente le sens du déplacement électronique. En chimie organique, la détermination des caractères donneurs ou attracteurs des substituants, est basée sur une échelle d'électronégativité référencée par rapport à l'hydrogène.

### Classement des effets inductifs



R = Alkyl = chaîne de carbones

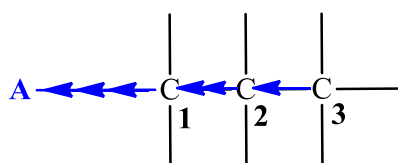
Tableau 1 : Table des effets inductifs attracteurs et donneurs.

Substituants attracteurs (-I)	Substituants donneurs (+I)
$\rightarrow \text{NR}_3^+ > \rightarrow \text{PR}_3^+ > \rightarrow \text{OR}_2^+ > \rightarrow \text{SR}_2^+$ $\rightarrow \text{OR}_2^+ > \rightarrow \text{OH} > \rightarrow \text{OR}$ $\rightarrow \text{F} > \rightarrow \text{OR} > \rightarrow \text{NR}_2$ $\rightarrow \text{F} > \rightarrow \text{Cl} > \rightarrow \text{Br} > \rightarrow \text{I}$ $\rightarrow \text{C}(=\text{O})\text{H} > \rightarrow \text{C}(=\text{O})\text{R} > \rightarrow \text{C}(=\text{O})\text{OR}$ $\rightarrow \text{OR} > \rightarrow \text{SR}$ $\rightarrow \text{C}\equiv\text{C}-\text{R} > \rightarrow \text{RC}=\text{CR}_2$ $\rightarrow \text{NO}_2 > \rightarrow \text{CN}$	<p>Métal (MgX, Li, Na.....)</p> $\text{R}-\text{C}(\text{R})_2 \rightarrow \text{R}-\text{C}(\text{R})_2\text{H} \rightarrow \text{R}-\text{CH}_2 \rightarrow \text{CH}_3$

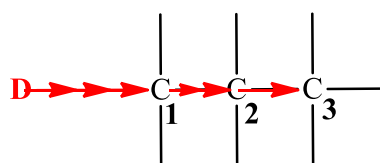
### II.2.1. Effet inductif et longueur de chaîne

L'effet inductif s'atténue avec la longueur de la chaîne carbonée.

#### Effet inductif attracteur (-I)



#### Effet inductif donneur (+I)



L'effet attracteur de A ou donneur de D **décroit** rapidement avec la distance (pratiquement null au-delà de 3 à 4 liaisons).

### II.3. Effet mésomère

Ce type d'effet concerne les liaisons covalentes **multiples** et les **électrons *n* libres**. Il consiste en déplacement d'électrons  $\pi$  ou  $n$  libre sur le squelette moléculaire. L'effet mésomère peut se transmettre sur le squelette moléculaire via la conjugaison électronique. On dit qu'il y a

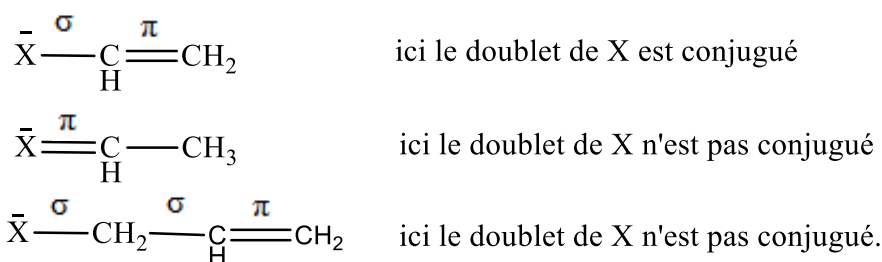
conjugaison dans une molécule quand les doubles liaisons sont séparées par des liaisons  $\sigma$  (Ex :  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ ) ou sont liés à un hétéroatome possédant des doublets libres (Ex :  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\bar{\text{I}}$ ). Dans ce cas les électrons  $\pi$  et  $n$  sont délocalisés ce phénomène est appelé **mésomérie**.

Cet effet est plus puissant que l'effet inductif et peut se propager plus facilement sur le squelette moléculaire par conjugaison. Il peut être attracteur ou donneur selon la nature de l'atome ou du groupement.

#### Effet mésomère >>>> effet inductif

-Les groupements donneurs (noté +M) sont OH,  $\text{NH}_2$ , les halogènes, etc. Un donneur par effet mésomère doit posséder un doublet conjugué. Celui-ci est séparé de la liaison  $\pi$  par une liaison  $\sigma$ .

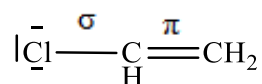
#### Exemple



#### Remarque

Si un atome répond à la condition de conjugaison et possède plusieurs doublets, il y a juste un seul doublet qui est conjugué et les autres doublets restent libres.

#### Exemple



Ici le chlore possède un doublet conjugué et deux doublets libres.

-Les attracteur par effet mésomère sont des groupements qui possèdent un hétéroatome très électronégatif lié à un carbone et possèdent une conjugaison. Exemple :  $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{C}=\text{N}$ ...etc.

Sur le Tableau 2, nous avons regroupé les différents effets attracteurs et donneurs des principaux groupements rencontrés en chimie organique en représentant par des flèches les déplacements électroniques.

Tableau 2 : Table des effets mésomères attracteurs et donneurs.

Substituants attracteurs (-M)
<p> <math>\text{—N(=O)O—} &gt; \text{&gt;C=S} &gt; \text{&gt;C=O} &gt; \text{&gt;C=N-R} &gt; \text{&gt;C=C(R)R}</math>  <math>\text{—C(=O)H} &gt; \text{—C(=O)CH}_3 &gt; \text{—C(=O)Cl} &gt; \text{—C(=O)OR} \text{ Ou } \text{—C(=O)NR}_2 &gt; \text{—C(=O)O}^-</math>  <math>\text{—C}\equiv\text{N} &gt; \text{—C}\equiv\text{C-R}</math> </p>
Substituants donneurs (+M)
<p> <math>\text{—C}^- &gt; \text{—N—} &gt; \text{—O—} &gt; \text{—X—}</math>  <math>\text{—F—} &gt; \text{—Cl—} &gt; \text{—Br—} &gt; \text{—I—}</math>  <math>\text{—O}^- &gt; \text{—O-R} &gt; \text{—O-H}</math>  <math>\text{—N(R)R} &gt; \text{—NH}_2</math> </p>

R : désigne un substituant alkyle.

Lors du déplacement des électrons conjugués dans la molécule, celle-ci passe par plusieurs formes appelées « **formes limites ou formes mésomères** ». Ces formes limites ne sont qu'une écriture, par nature, statique, pour représenter un système dynamique. Ces structures limites n'ont **ni réalité physique, ni existence indépendante**, et, par conséquent, elles ne peuvent pas être considérées comme des composés différents, en équilibre chimique.

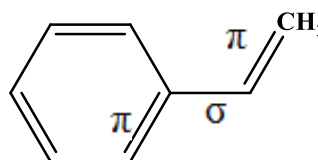
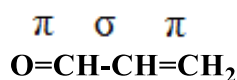
C'est le phénomène appelé **mésomérie** (qui signifie « entre plusieurs formes ») ou **résonance**. Ce phénomène est symbolisé par la double flèche  $\leftrightarrow$  qui sépare les différentes structures limites.

**-Plus une molécule présente de formes limites, plus elle est stable.**

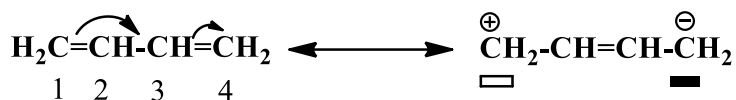
### II.3.1. Les principaux systèmes conjugués

Une structure est dite « **conjuguée** », donc **susceptible** de présenter une **délocalisation** d'électrons sur au moins 3 atomes, quand elle fait apparaître un des systèmes suivants :

#### 1) Système $[\pi-\sigma-\pi]$



Ici la forme limite s'écrit :



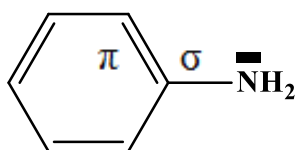
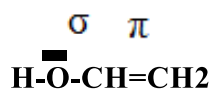
La présence de deux flèches s'explique par :

L'électron  $\pi$  du C1 sera donné au C3 et le C3 donnera à son tour son électron  $\pi$  au C4

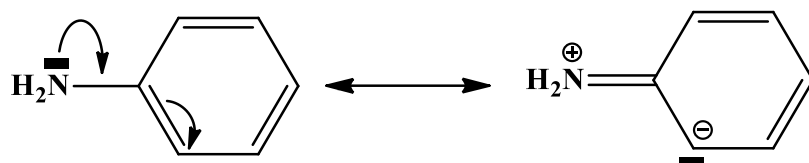
Pour éviter au carbone C3 d'avoir 5 liaisons. Donc le C1 a perdu un électron  $\pi$  (chargé +) et le C4 a gagné un électron  $\pi$  (chargé -)

Donc la liaison  $\pi$  existe entre tous les carbones de cette molécule. Elle est **délocalisée** ou **conjuguer** entre ces carbones.

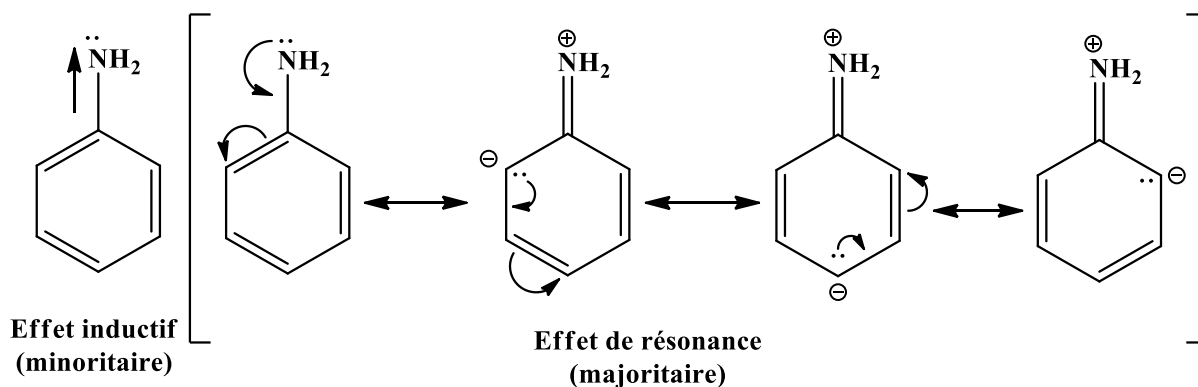
#### 2) Système $[n-\sigma-\pi]$



Ici la forme limite s'écrit :

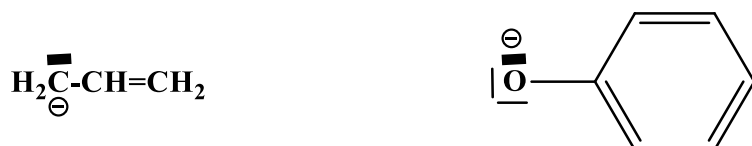


▪ Cas de l'aniline



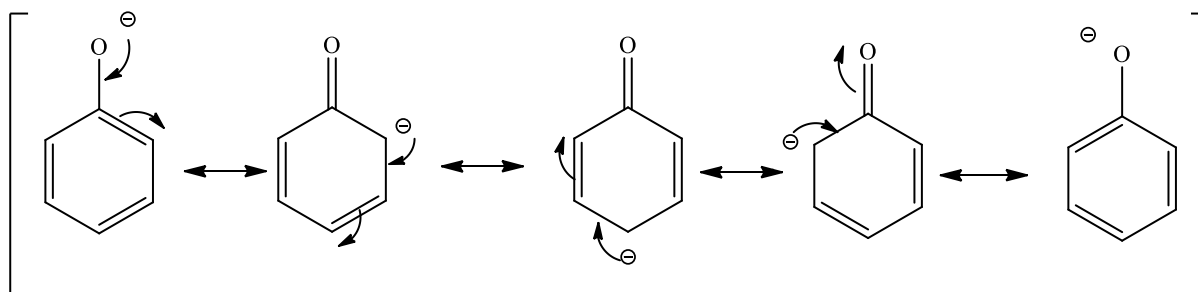
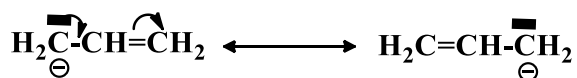
L'azote est **plus électronégatif** que le carbone, donc le groupe **amino** est **électroattracteur** par effet **inductif**. Mais la paire d'é libre de l'azote peut **se délocaliser** à travers le système  $\pi$  aromatique donc il y a activation du cycle.

3) Système [charge négative- $\sigma$ - $\pi$ ]



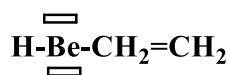
Ici la **charge moins** est **toujours accompagnée** par la formation d'un doublet sur l'ion chargé moins. Donc la charge moins se comporte comme un doublet.

La forme limite s'écrit :

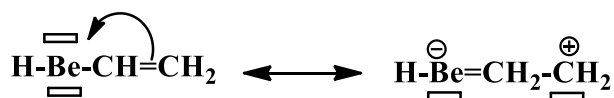


**4) Système [orbitale vacante- $\sigma$ - $\pi$ ]**

Exemple



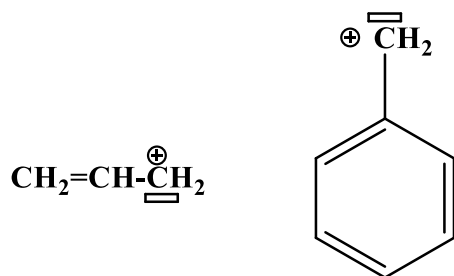
La forme limite s'écrit :



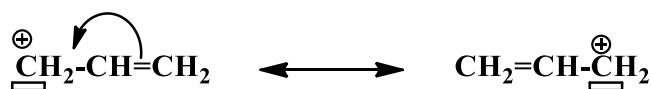
La formation d'une charge plus est toujours accompagnée par la formation d'une case vide sur l'ion chargé plus.

**5) Système [charge positive- $\sigma$ - $\pi$ ]**

Exemple

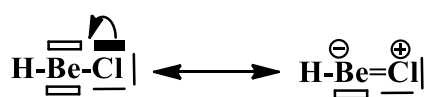


La forme limite s'écrit :

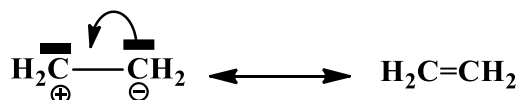


**6) Système [orbitale vacante- $\sigma$ -n]**

Exemple



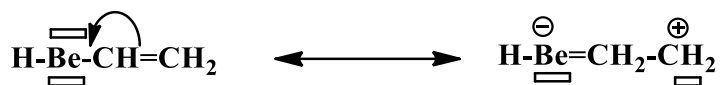
On peut imaginer le contraire : [charge positive- $\sigma$ -charge négative]



**Attention !**

Dans toutes les formes limites, vérifiez toujours que la charge totale de la molécule ou l'ion est conservée.

### Exemple

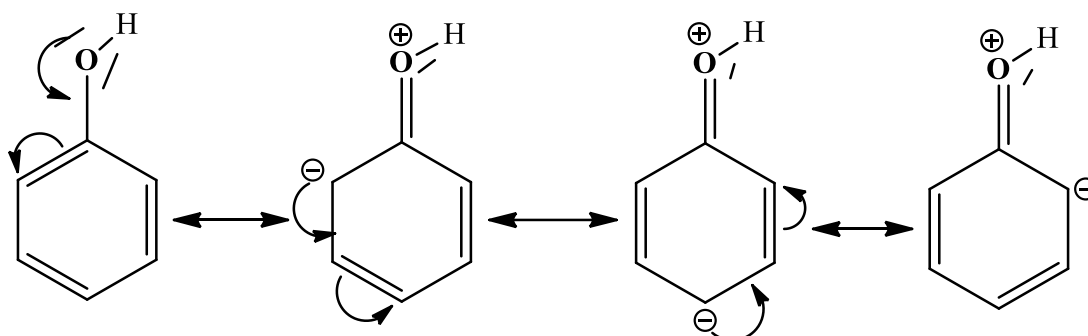


Ici la charge de la molécule de départ est neutre. Ceci est conservé dans la forme limite (la somme des charges est nulle).

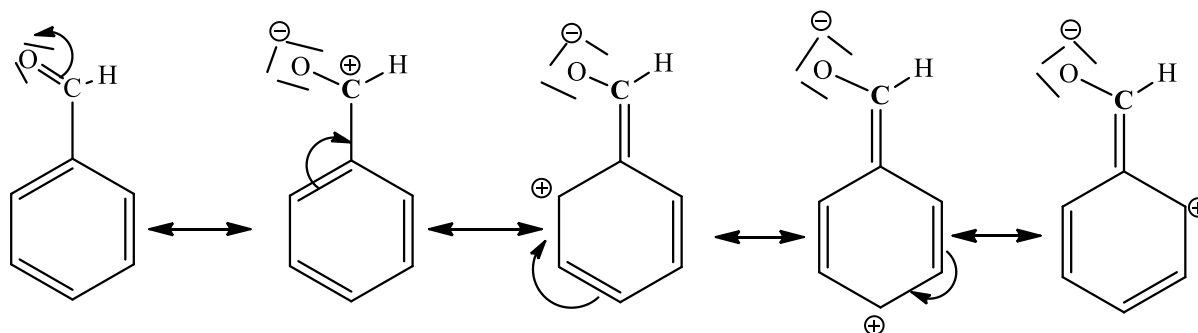
### ▪ Cycles aromatiques substitués

Un cycle conjugué qui a  $4n + 2$  ( $n$  est un nombre entier) électrons  $\pi$  en conjugaison est particulièrement stable (règle de Hückel) ; il sera dit aromatique. Le prototype de ces cycles aromatiques est le benzène avec ses six électrons  $\pi$ . Nous donnons ci-dessous quelques exemples de formes limites de benzènes substitués.

#### -Cas de phénol



#### -Cas de Benzaldéhyde



L'examen de ces formes limites montre qu'un substituant **électrodonneur** fixé sur un phényle (cas du phénol) induit des **charges partielles négatives en positions ortho et para** du substituant, alors qu'un groupement **électroattracteur** sur un phényle (cas du benzaldéhyde)

va perturber les positions ortho et para en induisant des charges partielles positives sans modifier les positions méta.

### Remarque

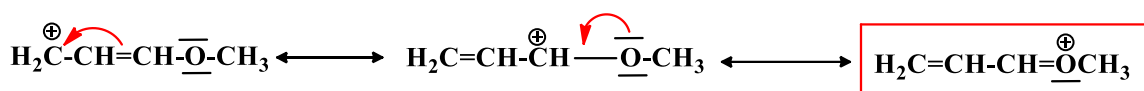
Dans le compte des formes limites, la molécule de départ n'est pas comptabilisée comme forme limite.

En résumé : Certaines formes mésomères sont plus représentatives que d'autres.

### II.3.2. Poids des formes limites de résonance

Il existe des règles pour essayer de déterminer celle(s) qui aura (auront) la (les) contribution(s) la (les) plus impliquée(s).

#### -Respect de la règle de l'octet



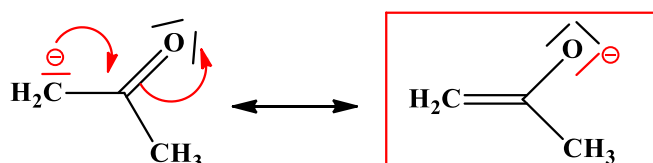
Seule forme mésomère respectant la règle de l'octet: la forme ayant le plus de poids

#### -Séparation de charges minimale



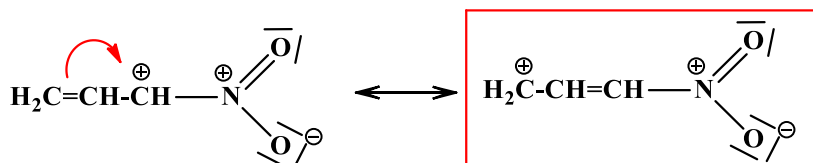
Seule forme mésomère ne faisant pas apparaître de séparation de charges: forme ayant le plus de poids.

#### -Répartition des charges selon l'électronégativité des atomes



La charge négative se trouve sur l'atome le plus électronégatif: forme ayant le plus de poids.

#### -Eloignement des charges de même signe privilégié

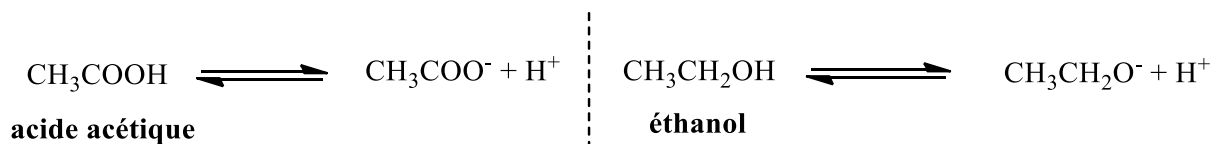


Les deux charges positives se trouvent sur des atomes plus éloignés: forme ayant le plus de poids

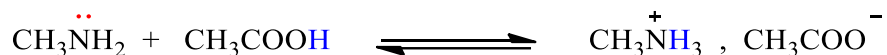
## Partie III : Acidité et basicité des composés

### III.1. Acidité et basicité selon Brønsted

L'acidité selon **Brønsted** traduit la capacité pour une entité à **donner** un **proton** (ion  $H^+$ ) à un réactif basique (l'eau ou une base). Un **acide** est donc un **composé susceptible de donner** un proton et l'acidité est liée à la vitesse à laquelle ce proton est libéré. **Plus la vitesse est grande plus l'acide est fort** (Acide acétique).



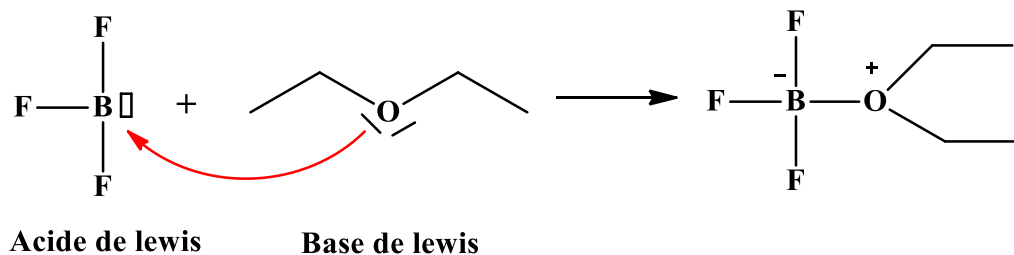
La basicité traduit l'affinité d'une entité pour les protons. Une base sera donc un composé riche en électrons susceptible de capter un proton d'un réactif acide.



### III.2. Acidité et basicité selon Lewis

Un **acide de Lewis** est une espèce contenant un atome possédant une case électronique vide et susceptible d'interagir avec un doublet électronique libre. Ex :  $\text{BF}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$

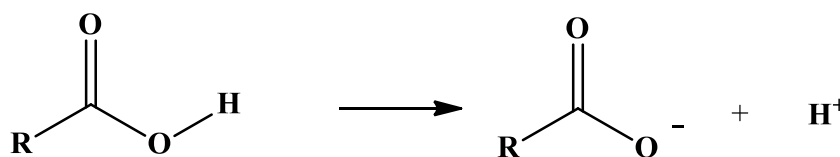
Une **base de Lewis** est une espèce possédant un doublet libre susceptible de se coordonner avec un **acide de Lewis**. Ex :  $\text{NR}_3$ ,  $\text{Et}_2\text{O}$



### III.3. Application des effets électroniques

#### III.3.1. L'acidité

Une molécule est dite **acide** si elle libère facilement des **protons**  $H^+$  (car H se lie à un atome très électro-négatif).

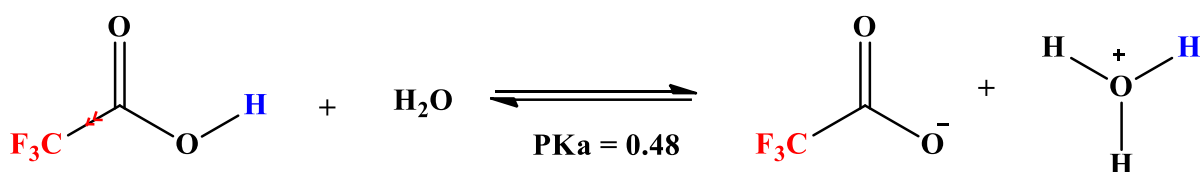
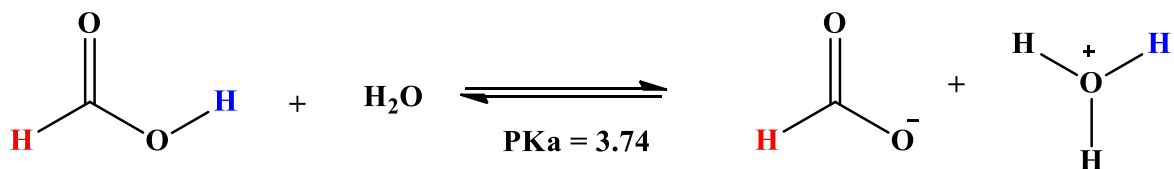
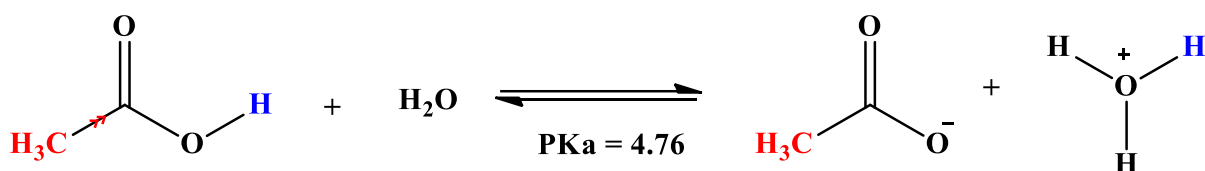


**R est un groupement qui influe sur l'acidité avec R différent de H.**

- Si le **R est un donneur d'électron**, il aura tendance à **renforcer la densité électronique** de l'oxygène du **groupement O-H** et ainsi la **liaison O-H devient plus difficile à casser** et donc **l'acidité va diminuer**.
- Par contre si le **R est un attracteur d'électrons** alors sa présence va **appauvrir l'oxygène** de ses électrons et qui à son tour **attirera d'avantage l'électron du H** de la liaison O-H pour combler ce manque en électrons et ainsi cette liaison va **être très facile à casser** et le composé sera donc **plus acide**.

Si l'acidité augmente alors la **constante d'acidité Ka va augmenter** à son tour, par contre le **pKa diminuera** car  $pKa = -\log Ka$  (la diminution est due à la présence du signe moins).

#### Exemples



Les groupements à effet **inductif (-I)** rendent le H **plus acide** (plus facilement arrachable par une base) donc **l'acide carboxylique plus acide**.

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

R-	H-	H <sub>3</sub> C-	H <sub>3</sub> C-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -
pKa	3.75	4.76	4.82

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

## Chapitre IV | Effets électroniques

-Effet inductif attracteur (-I) : **Y**-CH<sub>2</sub>-COOH

<b>Y-</b>	<b>H-</b>	<b>Br-</b>	<b>Cl-</b>	<b>F-</b>	<b>NO<sub>2</sub>-</b>
<b>PKa</b>	<b>3.17</b>	<b>2.90</b>	<b>2.87</b>	<b>2.59</b>	<b>1.68</b>

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

-Influence du nombre d'atomes électronégatifs : Cl<sub>x</sub>CH<sub>(3-x)</sub>-COOH

<b>X</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>
<b>PKa</b>	<b>2.78</b>	<b>1.26</b>	<b>0.63</b>

- L'effet (-I) augmente avec le nombre d'atomes électronégatifs.

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

<b>R-</b>	<b>H<sub>3</sub>C-CH<sub>2</sub>-CH-</b> <b>Cl</b>	<b>H<sub>3</sub>C-CH-CH<sub>2</sub>-</b> <b>Cl</b>	<b>H<sub>2</sub>C-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-</b> <b>Cl</b>
<b>PKa</b>	<b>2.86</b>	<b>4.05</b>	<b>4.53</b>

**Astuce !**

Pour se rappeler : **donneur diminue l'acidité et attracteur augmente l'acidité.**

Pour la **basicité**, logiquement c'est le contraire.

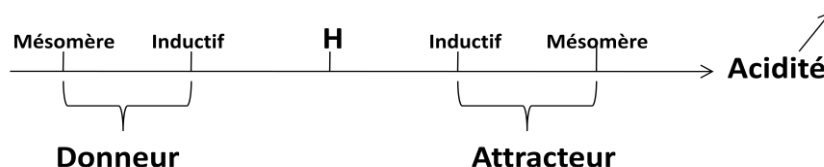
**Comment connaître si un groupement est donneur ou attracteur ?**

- Si un alkyl (une chaîne de C) : dans ce cas c'est un (+I).
- S'il possède un doublet non conjugué : dans ce cas c'est un (-I).

**Comme l'effet mésomère est très important devant l'effet inductif,**

- Alors le (+M) a toujours plus d'effet sur l'acidité et donnera le moins acide.
- Par contre (-M). Donnera le composé le plus acide.

On peut classer tous les effets dans le schéma suivant :



### III.3.2. La basicité

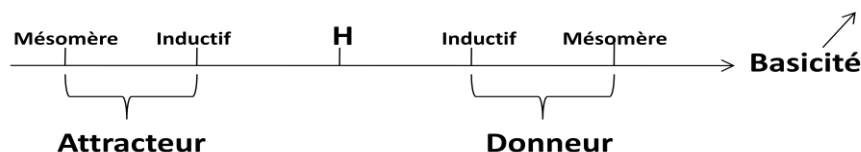
Une base est une molécule qui **peut fixer un proton** par la présence **d'un doublet sur l'azote**. Donc elle est **due à la présence de la fonction amine** dans la molécule.

**La fonction amine** est considérée comme **une base faible** comparée à la base NaOH qui est **une base forte** (dissociation totale dans l'eau).

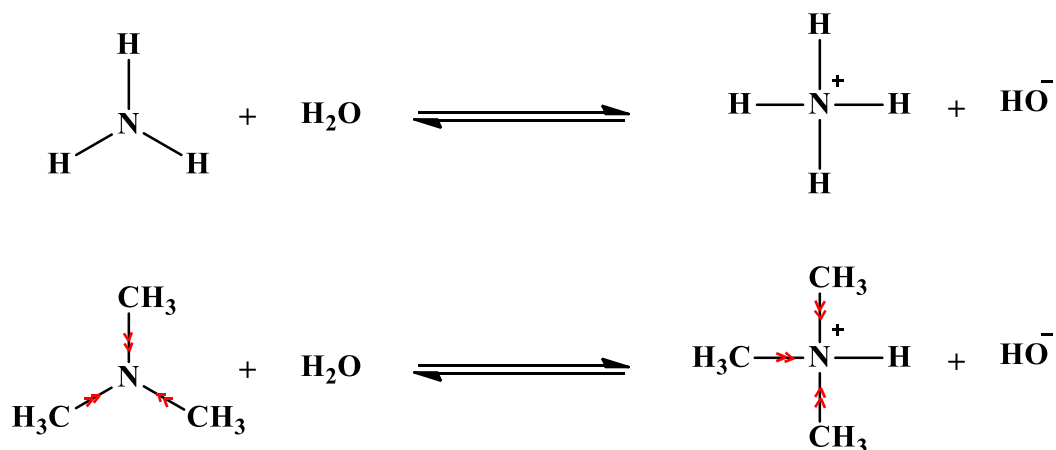
**La force de cette base amine** dépend de **la nature de ce doublet**.

- Si le doublet du **N est libre** la base sera **relativement plus forte**.
- Si le doublet du **N est conjugué** la base sera **relativement plus faible**.

Comme la base est le contraire de l'acide, donc on fait un raisonnement inverse ici



### Exemples



Dans le cas des amines, par exemple, **les groupements alkyles rendent l'amine plus basique** que les H (enrichissement du doublet non liant de l'azote et/ou stabilisation par effet **inductif +I** de l'ammonium).

## *Chapitre V*

### *Les réactions organiques et les mécanismes réactionnels*

#### **Objectifs**

#### **Partie I : Généralités sur le déroulement des réactions organiques**

- Étudier la transformation d'une molécule par une cause extérieure telle que la température ou un autre réactif
- Expliquer le déroulement de celles-ci au niveau moléculaire.

#### **Partie II : Les grands types de réactions organiques**

##### **Les Substitutions Nucléophiles (SN)**

- Connaître les mécanismes  $SN_1$  et  $SN_2$  et les principales caractéristiques.
- Prévoir le mécanisme d'une réaction de SN suivant les conditions réactionnelles.

##### **Les Eliminations (E)**

- Connaître les mécanismes  $E_1$  et  $E_2$  et les principales caractéristiques.
- Prévoir le mécanisme d'une réaction d'E suivant les conditions réactionnelles.

##### **Compétition entre substitutions nucléophiles et éliminations**

- Connaître les facteurs favorisant une SN par rapport à une E (et inversement).

##### **Les additions**

- Additions électrophiles sur les  $C=C$
- Additions nucléophiles sur  $C=O$
- Prévoir les produits d'arrivée.

##### ➤ Notions importantes de ce chapitre :

- ✓ Régiosélectivité
- ✓ Stréosélectivité
- ✓ Stéréospécificité

# Plan du cours

## I. Généralités sur le déroulement des réactions organiques

- I.1. Définitions
- I.2. Réactions concertées et multi-étapes
- I.3. Mécanisme réactionnel
  - I.3.1. Introduction
  - I.3.2. Les réactifs
    - I.3.2.1. Nucléophile
    - I.3.2.2. Electrophile
  - I.3.3. Les intermédiaires réactionnels
    - I.3.3.1. Les carbocations
    - I.3.3.2. Les carbanions
    - I.3.3.3. Les radicaux libres

## II. Les grands types de réactions organiques

- II.1. Les réactions de substitution nucléophile (SN)
  - II.1.1. Définition
  - II.1.2. Réaction de substitution nucléophile du deuxième ordre (SN<sub>2</sub>)
    - II.1.2.1. Mécanisme
    - II.1.2.2. Stéréochimie
    - II.1.2. 3. Facteurs influençant la SN<sub>2</sub>
  - II.1.3. Réaction de substitution nucléophile du premier ordre (SN<sub>1</sub>)
    - II.1.3.1. Mécanisme
    - II.1.3.2. Stéréochimie
    - II.1.3. 3. Facteurs influençant la SN<sub>1</sub>
- II.2. Les réactions d'élimination (E)
  - II.2.1. Définition
  - II.2.2. Réaction d'élimination du deuxième ordre (E<sub>2</sub>)
  - II.2.3. Réaction d'élimination du premier ordre (E<sub>1</sub>)
  - II.2.4. Compétition SN/E
- II.3. Les réactions d'addition sur la double liaison
  - II.3.1. Généralité
  - II.3.2. Addition électrophile
    - II.3.2.1. Caractères généraux
      - II.3.2.1.1. Addition d'hydracides
      - II.3.2.1.2. Hydratation
      - II.3.2.1.3. Halogénéation
      - II.3.2.1.4. Addition d'acide hypohalogéneux
  - II.3.3. Hydrogénation
  - II.3.4. Addition radicalaire
  - II.3.5. Réactions d'oxydation
    - II.3.5.1. Réaction d'époxydation
    - II.3.5.2. Réactions de formation de diol (Dihydroxylation)
    - II.3.5.3. Oxydation avec rupture des liaisons  $\sigma$  et  $\pi$ 
      - a- Ozonolyse
      - b- Oxydation par des oxydants forts (KMnO<sub>4</sub> concentré)

### **III. Les organométalliques**

#### III.1. Les organomagnésiens (réactifs de Grignard)

##### III.1.1. Généralités

##### III.1.2. Réactions d'addition

###### III.1.2.1. Addition sur les aldéhydes et les cétones non conjugués

###### III.1.2.2. Addition sur les esters

###### III.1.2.3. Addition sur les chlorures d'acides

###### III.1.2.4. Addition sur le groupe nitrile

## I. Généralités sur le déroulement des réactions organiques

### I.1. Définitions

Supposons une réaction hypothétique du type  $A + B \rightarrow C$ . Les composés de départ (ici A et B) qui réagissent entre eux portent le nom de **réactifs**, le ou les composés obtenus (ici C) sont les **produits**.

La représentation du déroulement de la réaction entre l'état initial et l'état final du point de vue énergie porte le nom de **trajet réactionnel**.

Lors d'une réaction, il arrive parfois que plusieurs produits puissent se former. Deux aspects sont alors à envisager :

- Soit il se forme préférentiellement le produit le plus stable, la réaction sera alors dite « **sous contrôle thermodynamique** » ;
- Soit la réaction évolue vers le produit apte à se former le plus rapidement, la réaction sera alors « **sous contrôle cinétique** ».

### I.2. Réactions concertées et multi-étapes

Une réaction sera concertée si elle s'effectue en une seule étape entre l'état initial et l'état final.

Considérons comme précédemment la réaction  $A + B \rightarrow C$ . Portons l'énergie en fonction de l'avancement de la réaction (Figure 1.a). Le passage de l'état initial à l'état final se fait en passant par un maximum d'énergie appelé **état de transition ET**. La durée de vie de l'état de transition est extrêmement brève ( $< 10^{-12}$  secondes) ; on ne peut donc isoler un composé dans un tel état.

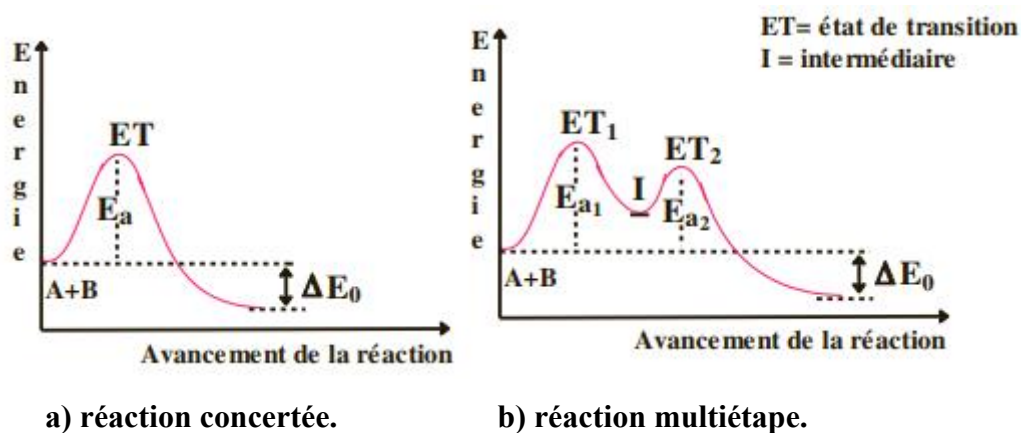


Figure 1 : Trajet réactionnel d'une réaction concertée et d'une réaction en deux étapes.

La différence d'énergie  $\Delta E_o$  entre l'état initial et l'état final est une grandeur thermodynamique car elle ne dépend que des stabilités relatives des réactifs et des produits.

- ✓ Pour qu'une réaction soit spontanée il faut que  $\Delta E_o$  soit négatif car un système physique a toujours tendance à abaisser son énergie.
- ✓  $E_a$ , qui représente l'énergie nécessaire pour parvenir à l'état de transition, porte le nom **d'énergie d'activation**.

C'est une grandeur cinétique donc liée à la constante de vitesse de la réaction  $k$  par la relation d'Arrhénius  $k = Ae^{-E_a/RT}$  ( $T$  est la température en kelvins et  $R$  la constante des gaz parfaits qui a pour valeur  $8,3 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). Il découle de cette formule que l'augmentation de l'énergie d'activation implique une diminution de la constante de vitesse. Il se peut que la réaction passe par un intermédiaire d'énergie supérieure ( $\Delta E_o > 0$ ) (Figure 1.b). Celui-ci n'est pas stable et il peut évoluer soit vers le produit initial, soit vers le produit final avec un second état de transition. On a alors une **réaction multi-étape**. On a dans le cas de ce schéma deux étapes élémentaires donc deux états de transition. Bien évidemment il peut y avoir plus de deux étapes — pour  $n$  étapes élémentaires, on a  $n$  états de transition.

L'examen du trajet réactionnel de la Figure 2.b montre également un minimum relatif d'énergie. Celui-ci correspond à un composé généralement de durée de vie assez limité tout en étant observable voire même isolable ; il porte le nom **d'intermédiaire**. Il est particulièrement important de connaître avec le plus de précision possible sa structure et son énergie car c'est sa stabilité qui va déterminer la nature du (des) produit(s) formé(s) lorsqu'une réaction est sous contrôle cinétique. En d'autres termes :

Lorsque l'on a une réaction sous contrôle cinétique, si deux ou plusieurs intermédiaires peuvent se former, c'est l'intermédiaire le plus stable qui va mener au produit majoritaire.

**NB :** On a vu que la cinétique d'une réaction dépendait de son état de transition ; cependant il a été montré qu'au cours d'une réaction la structure de cet état de transition ressemblait fortement à la structure stable la plus proche en énergie (postulat de Hammond).

Prenons le cas des réactions catalytiques. Rappelons qu'un **catalyseur** est un composé tel qu'un acide, une base, un complexe métallique ou un enzyme que l'on ajoute en petite quantité au milieu réactionnel pour que la réaction ait lieu. Un catalyseur a en général pour effet de diminuer l'énergie du ou des états de transition et donc d'augmenter considérablement la vitesse de la réaction, quitte à augmenter le nombre des étapes (Figure 2).

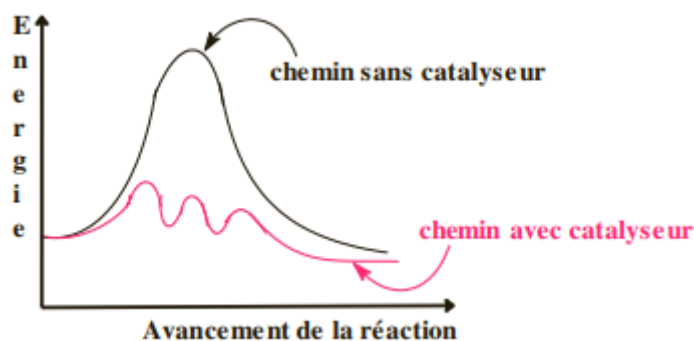


Figure 2 : Modification du trajet réactionnel lié à la présence d'un catalyseur.

L'introduction du catalyseur implique plusieurs étapes élémentaires de moindre énergie pour mener aux produits. En conclusion :

- ✓ Un état de transition correspond à un maximum d'énergie ; un intermédiaire correspond à un minimum d'énergie.

### I.3. Mécanisme réactionnel

Comprendre une réaction nécessite en toute rigueur la connaissance de nombreux paramètres :

- Est-ce une réaction concertée ou multi-étape ?
- Quelle est la nature des liaisons rompues et formées ?
- Quelles sont les structures des intermédiaires ?
- Quel est éventuellement le rôle du catalyseur ?

L'étude d'une partie ou de la totalité de ces paramètres indispensables à la compréhension d'une réaction constitue précisément l'étude du **mécanisme réactionnel**.

#### I.3.1. Introduction

Une réaction consiste à faire réagir un substrat qui est la molécule organique principale que l'on veut transformer, avec un réactif qui est l'agent de transformation. On peut aussi définir la réaction organique comme un processus au cours duquel des composés organiques sont amenés à réagir ensemble pour laisser place à de nouveaux composés.

Les participants à la réaction organique sont classés en trois catégories distinctes :

**Le substrat** : c'est la molécule principale qui subit une transformation

**Le réactif** : c'est l'agent chimique capable de provoquer une réaction.

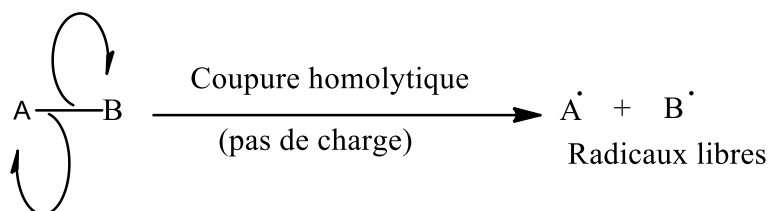
**Le produit de réaction** : on distingue :

## Chapitre V : Les réactions organiques et les mécanismes réactionnels

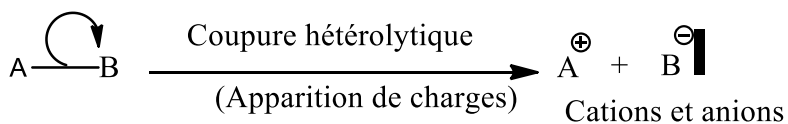
- ✓ **Le produit intermédiaire** qui représente une espèce chimique très réactive et donc de durée de vie très courte qui se forme lors d'une étape donnée d'une réaction non élémentaire et qui se consomme durant une étape ultérieure.
- ✓ **Le produit final** qui représente le composé organique final.

Lors d'une réaction il y a rupture et formation de liaisons, une liaison covalente peut se rompre de deux façons :

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



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



Ce processus constitue la très grande majorité des mécanismes réactionnels.

### I.3.2. Les réactifs

Les notions de nucléophilie et de basicité sont deux concepts liés qui traduisent l'aptitude d'un élément à céder un doublet électronique partagé ou non. De même l'électrophile et l'acidité sont liées. Cependant les notions de basicité et d'acidité sont des concepts thermodynamiques caractérisés par des constantes d'équilibre alors que la nucléophilie et l'électrophile sont des concepts cinétiques.

#### I.3.2.1. Nucléophile

Un nucléophile est un réactif (atome ou groupe d'atomes) capable de céder un doublet d'électron et qui réagit rapidement.

### I.3.2.2. Electrophile

Un électrophile est un accepteur de doublet qui réagit vite. D'une façon générale un nucléophile est un centre à forte densité électronique alors qu'un électrophile est un centre pauvre en électrons.

Exemples de nucléophiles : les anions, les hétéroatomes portant des doublets non partagés, les électrons  $\pi$ , les cycles aromatiques,  $\text{Cl}^-$  ;  $\text{Br}^-$  ;  $\text{I}^-$  ;  $\text{OH}^-$  ;  $\text{SH}^-$  ;  $\text{NH}$  ;  $\text{R-O-H}$  ;  $\text{R-S-H}$  ;  $\text{H-O-H}$ ....

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

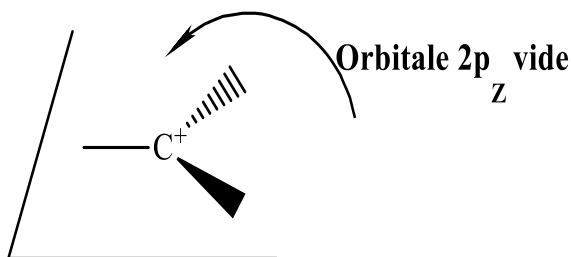
### I.3.3. Les intermédiaires réactionnels

Les intermédiaires réactionnels sont des espèces chimiques qui se forment entre 2 étapes élémentaires, ils sont très peu stables et ont une durée de vie très courte. Les principaux intermédiaires sont les **carbocations**, les **radicaux** et les **carbanions**.

#### I.3.3.1. Les carbocations

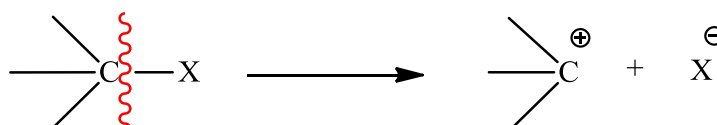
Les carbocations sont des intermédiaires possédant **une charge positive** au niveau d'un atome de carbone.

Le carbone chargé positivement est lié à ses voisins par trois liaisons  $\sigma$  et il comporte une orbitale  $2p_z$  vide ; il est par conséquent hybridé  $sp^2$  et sa structure est plane avec des angles de valence de  $120^\circ$ .

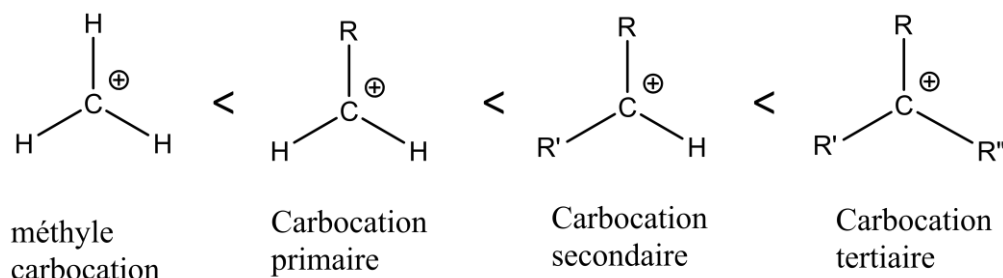


Structure du carbocation

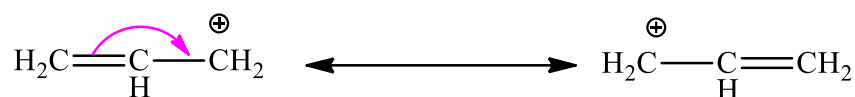
Les carbocations résultent d'une rupture hétérolytique entre un carbone et un atome plus électronégatif :



- ❖ **Stabilité des carbocations** : un carbocation est d'autant plus stable qu'il est plus substitué. En effet, les groupements alkyles ont un effet inductif donneur qui vient compenser la charge positive sur l'atome de carbone. L'ordre de stabilité est donc le suivant :



L'effet mésomère qui est plus puissant l'emporte sur l'effet inductif, une stabilisation plus importante pourra être obtenue par résonance comme dans le cas du cation allyle :

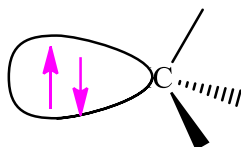


Du point de vue réactivité, les carbocations étant des centres déficients en électrons, ils ne pourront réagir que sur des sites à forte densité électronique. On dira qu'un carbocation est un réactif électrophile.

### I.3.3.2. Les carbanions

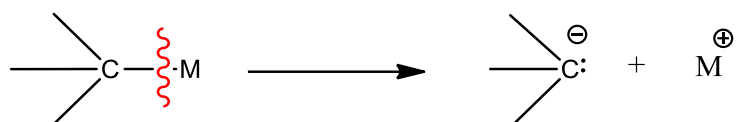
Les carbanions sont des intermédiaires qui possèdent **une charge négative** au niveau d'un atome de carbone

Le carbone portant la charge négative a trois voisins et un doublet n. Il est donc hybridé  $sp^3$  et a une structure **tétraédrique**.



**Structure du carbanion.**

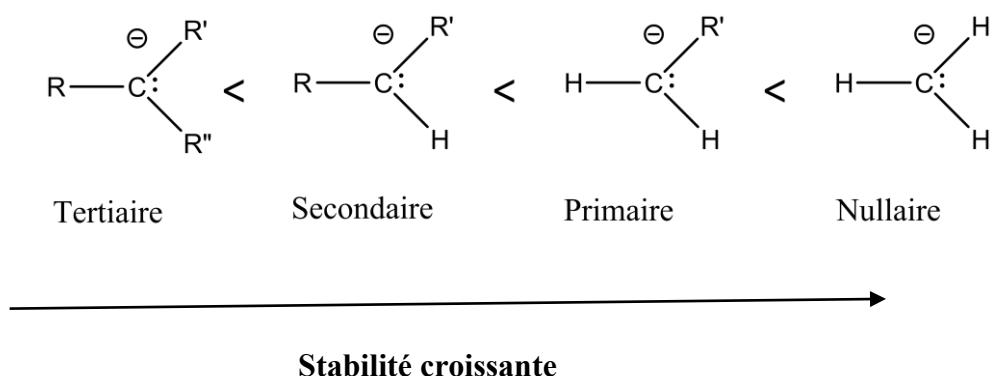
Les carbanions résultent d'une rupture hétérolytique entre un carbone et un atome moins électronégatif que le carbone.



Le carbone porte un doublet non liant, il a cinq électrons de valence, il porte une charge négative et il est nucléophile.

#### ❖ Stabilité des carbanions

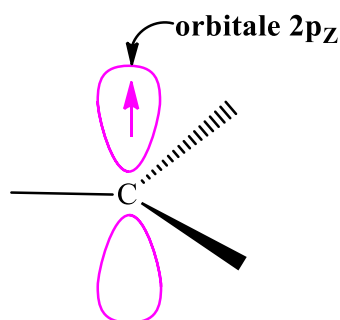
Un carbanion est d'autant moins stable qu'il est plus substitué. En effet, l'effet inductif donneurs des groupements alkyles accentue la charge négative sur l'atome de carbone et déstabilise le carbanion. Un effet attracteur (-I) à l'effet inverse. La délocalisation de la charge négative par mésomérie est un facteur stabilisant comme pour les carbocations.



#### I.3.3.3. Les radicaux libres

Les radicaux sont des intermédiaires qui ont **un électron célibataire** au niveau d'un atome de carbone.

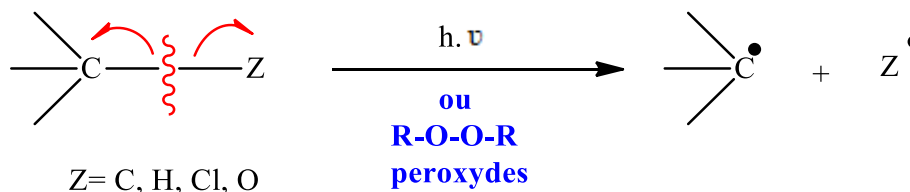
Avec l'orbitale  $2p_z$  à demi saturée le carbone portant l'électron célibataire est proche de l'hybridation  $sp^2$  et sa géométrie est quasiment plane



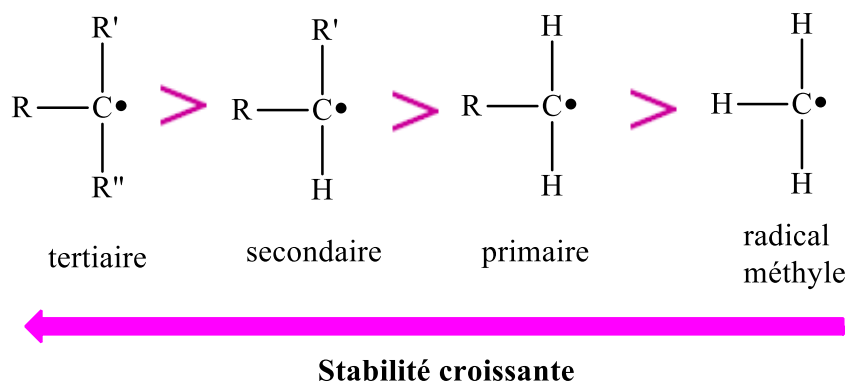
Structure du radical

## Chapitre V : Les réactions organiques et les mécanismes réactionnels

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



La stabilité des radicaux carbonés est analogue à celle des carbocations, c'est-à-dire que des effets inductifs ou mésomères donneurs (+I, +M) peuvent les stabiliser en diminuant leur déficit électronique.



## II. Les grands types de réactions organiques

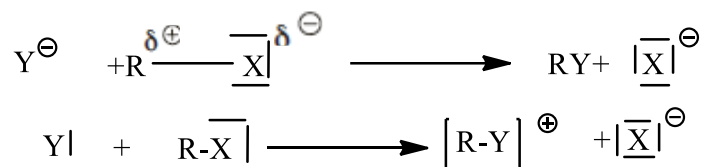
Les réactions organiques sont classées par comparaison entre réactifs et produits ou par la nature des ruptures de liaisons.

### II.1. Les réactions de substitution nucléophile (SN)

#### II.1.1. Définition

Un réactif nucléophile est un réactif qui présente une zone de forte densité électronique ; il est soit chargé négativement comme  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{PhSO}_3^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CN}^-$  soit neutre. Dans ce dernier cas, il possède au moins un doublet libre comme  $\text{Et}_3\text{N}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ .

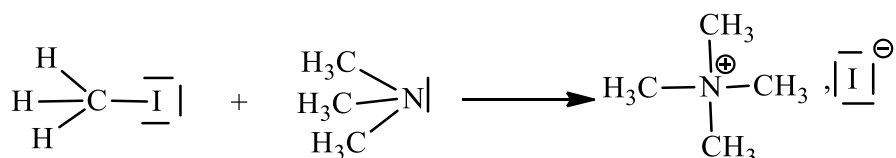
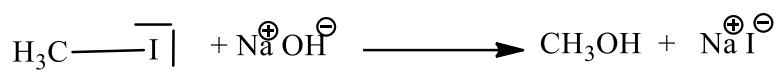
Les dérivés halogénés donnent lieu à des réactions de **substitution nucléophile** avec des réactifs chargés ou neutres selon les schémas suivants :



$Y^{\ominus}$  = Nucléophile

$\text{X}^{\ominus}$  = groupe partant ou nucléofuge

Les exemples, ci-dessous, illustrent ces deux cas de figure :



Le mécanisme a été proposé sur des bases principalement cinétiques. Suivant les conditions on observe :

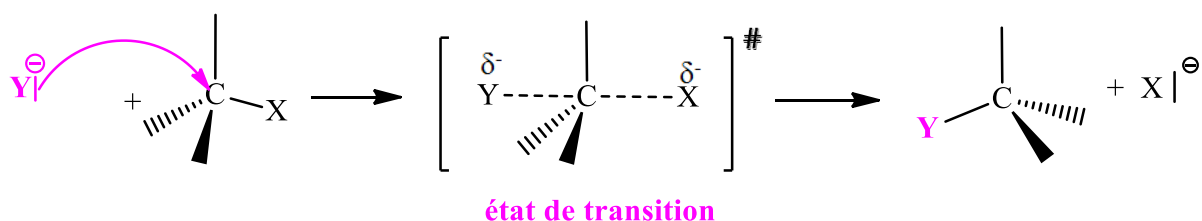
- Soit un second ordre cinétique (substitution nucléophile du deuxième ordre notée  $\text{S}_\text{N}2$ )
- Soit un premier ordre cinétique (substitution nucléophile du premier ordre notée  $\text{S}_\text{N}1$ ).

Nous étudierons séparément ces deux mécanismes assez différents.

## II.1.2. Réaction de substitution nucléophile du deuxième ordre ( $\text{S}_\text{N}2$ )

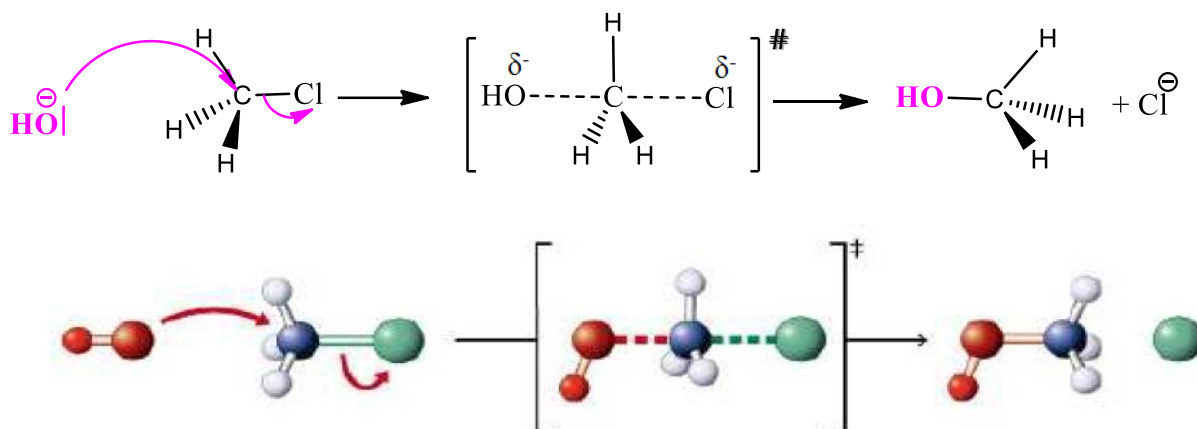
### II.1.2.1. Mécanisme

Pour rendre compte du second ordre cinétique ( $v = k [\text{RX}][\text{Y}^-]$ ), Ingold a proposé un mécanisme bimoléculaire concerté.



L'attaque par le nucléophile  $\text{Y}^-$  se fait par le côté opposé à l'halogène, selon un processus de déplacement concerté (en une seule étape). L'état de transition est un état de « dispersion de charges » qui met en jeu à la fois le nucléophile et le substrat.

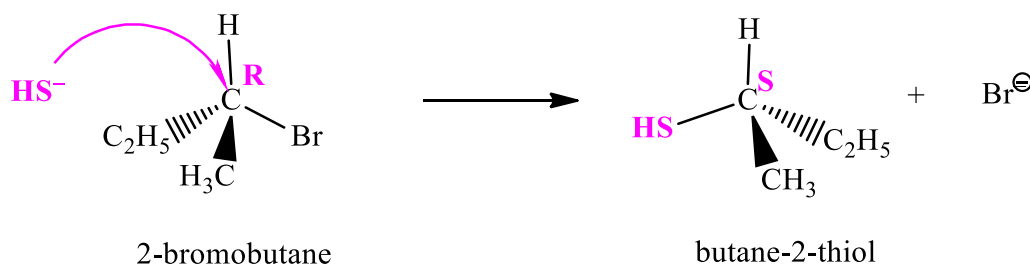
Exemple



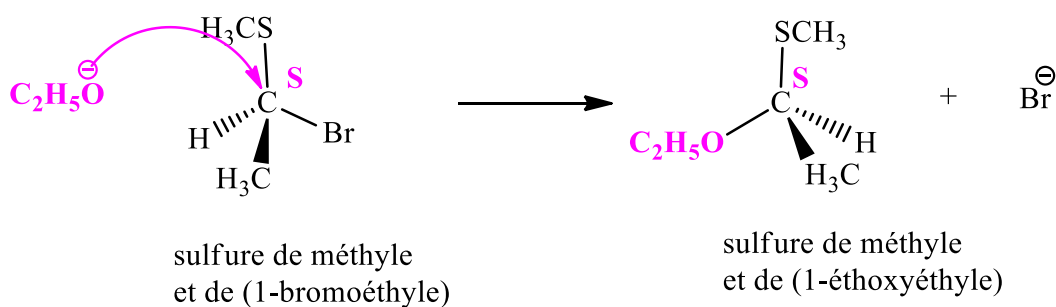
### II.1.2.2. Stéréochimie

Le mécanisme ci-dessus montre que le nucléophile  $Y^-$  doit se placer du **côté opposé** au groupe partant  $X$ , plus précisément  $Y^-$  se placera en position antiparallèle par rapport à la liaison  $C-X$ . Si le carbone est asymétrique, la réaction se fait donc avec **inversion de configuration** on obtient un seul énantiomère. C'est une réaction **stéréospécifique**.

Exemple



Remarquons que l'inversion de configuration n'implique pas obligatoirement un passage  $R \rightarrow S$  (ou inversement). En effet, les caractères  $R$  ou  $S$  dépendent uniquement des règles de priorité. **Exemple :**



Ces inversions de configuration portent le nom **d'inversion de Walden**.

### II.1.2. 3. Facteurs influençant la $S_N2$

#### ▪ Influence du nucléophile

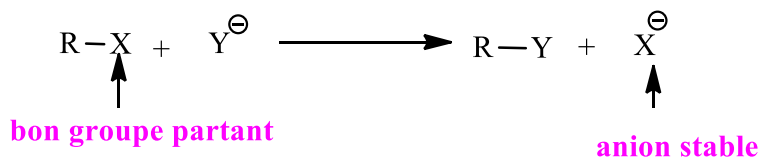
La force du nucléophile ou **nucléophilicité** est définie comme son aptitude à effectuer des substitutions nucléophiles. C'est un **paramètre cinétique** alors que la **basicité est un paramètre thermodynamique**. Il n'est donc **pas obligatoirement** lié à la basicité.

L'ordre des nucléophilicité, par exemple, pour les groupes oxygénés est le suivant :  $RO^- > OH^- > RCOO^- > ROH > H_2O$  ; un nucléophile chargé négativement sera toujours plus fort que son acide conjugué ( $OH^- > H_2O$ ). En outre, pour les halogènes la nucléophilie décroît du plus gros au plus petit ( $I^- > Br^- > Cl^- > F^-$  qui est l'ordre inverse de la basicité.)

- La **concentration** du nucléophile intervenant dans la cinétique, celui-ci va avoir une grande influence sur la vitesse de la substitution nucléophile d'ordre 2 ( $S_N2$ ).
- Les **nucléophiles encombrés** sont de **mauvais réactifs**.

#### ▪ Influence de la nature du groupe partant

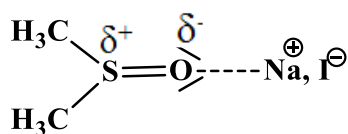
Un bon groupe partant **X** ou **nucléofuge** doit conduire à un anion  $X^-$  stable c'est-à-dire peu basique.



Dans les halogènes, le caractère nucléofuge varie dans le même sens que la nucléophilicité.

#### ▪ Influence du solvant

Les réactions  $S_N2$  seront favorisées dans des **solvants aprotiques polaires**, c'est-à-dire des solvants à fort moment dipolaire et à faible caractère acide comme le diméthylsulfoxyde ou DMSO ( $(CH_3)_2S=O$ ), le diméthylformamide ou DMF ( $H(CO)N(CH_3)_2$ ), l'acétone ou encore l'acétonitrile ( $CH_3C\equiv N$ ). En effet, ces solvants solvatent les cations en libérant ainsi l'anion. Prenons l'exemple de l'iodure de sodium NaI dans le DMSO :



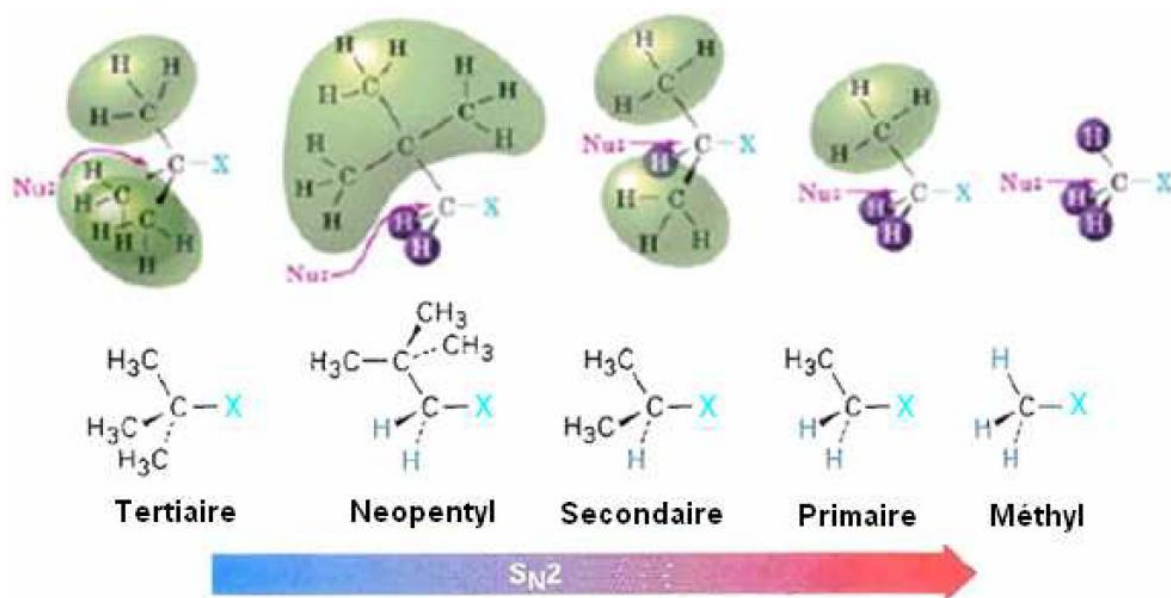
La nucléophilicité de  $I^-$  va augmenter

## ▪ Influence de l'encombrement stérique du substrat

L'examen du mécanisme montre que les réactions  $S_N2$  sont très sensibles à l'encombrement stérique du dérivé halogéné. En effet, une gêne stérique importante au niveau du carbone portant l'halogène empêche le nucléophile  $Y^-$  de s'approcher antiparallèlement à la liaison C–X.

L'ordre des réactivités (c'est-à-dire des vitesses) est donc le suivant :

**Primaire > secondaire > tertiaire**



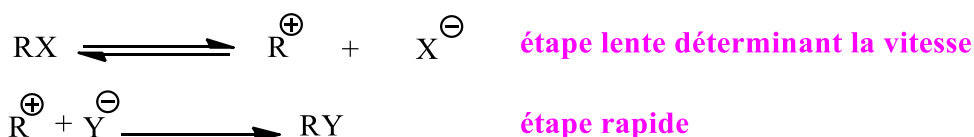
**L'encombrement stérique augmente avec la classe du substrat**

Source : <http://nadia-boulekras.e-monsite.com/medias/files/4-substitution-nucleophile-1.pdf>

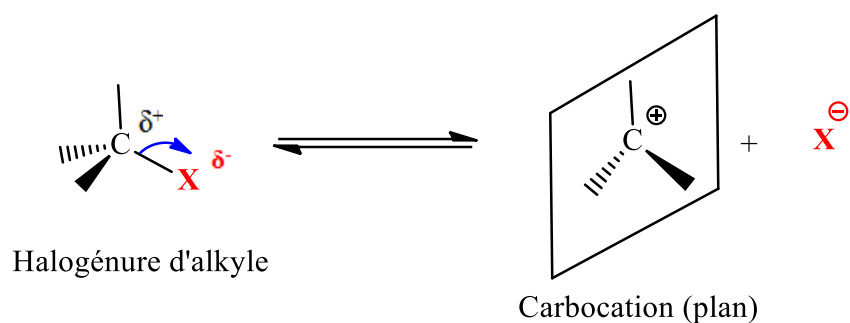
## II.1.3. Réaction de substitution nucléophile du premier ordre ( $S_N1$ )

### II.1.3.1. Mécanisme

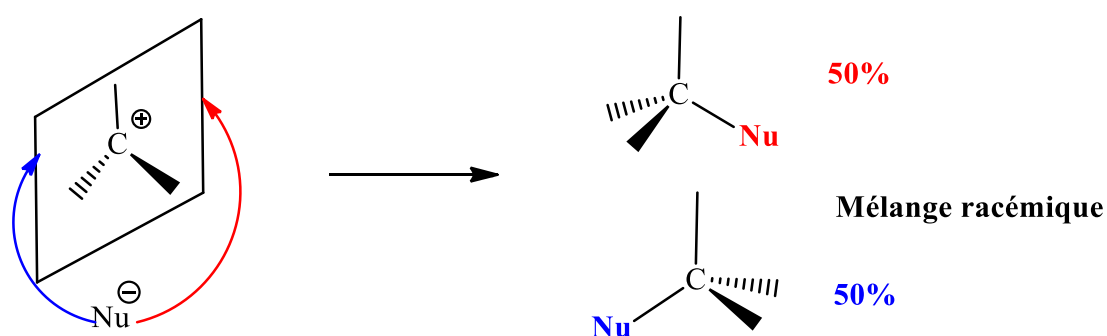
Les réactions de substitution nucléophile du premier ordre ont une vitesse qui obéit à la loi de vitesse :  $v = k [RX]$ . La réaction est monomoléculaire, elle se fait en deux étapes avec un **carbocation** comme entité intermédiaire :



- **1ère étape (lente et limitante par sa vitesse) :** départ du nucléofuge et formation d'un carbocation plan.



- **2ème étape (rapide)** : attaque du réactif nucléophile sur le carbocation, des deux côtés du plan.



**Parcours en deux étapes**

### II.1.3.2. Stéréochimie

Si la réaction est appliquée à des halogénures optiquement actifs, elle entraîne une racémisation : le carbocation intermédiaire étant plan, l'attaque du nucléophile peut se faire d'un côté ou de l'autre du plan.

### II.1.3. 3. Facteurs influençant la $SN_1$

- **Influence de la nature du nucléophile**

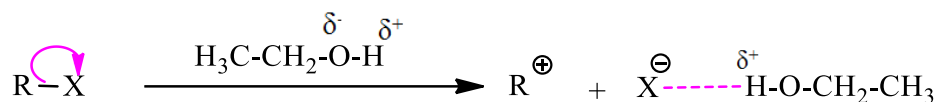
Le nucléophile n'intervenant pas dans l'équation cinétique, il n'a généralement pas d'influence quant à l'évolution de la réaction  $SN_1$ .

- **Influence de la nature du groupe partant**

L'étape lente de ce processus étant la formation du carbocation induit par le départ de l'halogène, la vitesse de la réaction augmente avec le pouvoir nucléofuge du groupe partant  $X^-$  comme cela a déjà été observé pour les réactions  $SN_2$ .

## ▪ Influence du solvant

L'étape déterminant la vitesse de la réaction conduit à la formation de deux ions chargés. En présence d'un solvant **protique polaire** (solvant présentant un proton labile tel qu'un alcool), l'anion  $X^-$  du groupe partant est **solvaté**, favorisant ainsi la formation du carbocation.



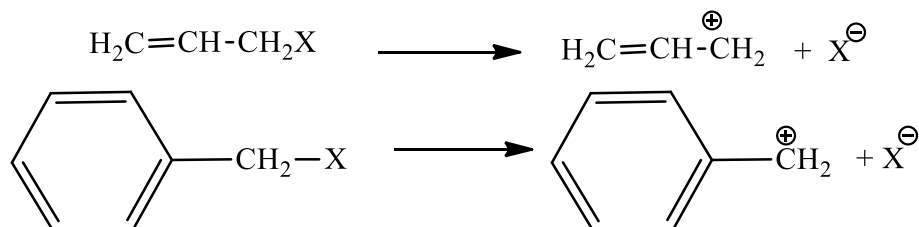
La réaction est donc fortement accélérée par les **solvants protiques polaires**.

## ▪ Influence de la nature du dérivé halogéné

Les carbocations tertiaires étant plus stables, la réaction  $SN_1$  se fera préférentiellement avec des **dérivés tertiaires**. Les substituants du carbocation stabiliseront la charge positive du carbone  $sp^2$  par leurs effets inductifs donneurs. L'ordre des réactivités pour le processus  $SN_1$  est donc :

**Tertiaire > secondaire > primaire**

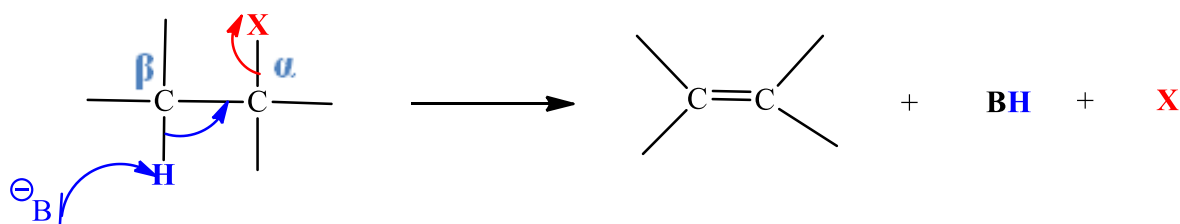
Cette réaction se fera encore plus facilement avec des composés **allyliques** ou **benzyliques** car les carbocations formés sont stabilisés par résonance.



## II.2. Les réactions d'élimination (E)

### II.2.1. Définition

En chimie organique, une **élimination** est une réaction qui transforme un **alcane** substitué (halogénoalcane, alcool...) en **alcène**. Le bilan d'une élimination sur un substrat saturé correspond au remplacement de deux liaisons  $\sigma$  par une liaison  $\pi$  :



-La réaction est **une  $\beta$ -élimination** : le H arraché est en  $\beta$  de l'atome de carbone portant l'halogène.

-Les halogénoalcanes subissent aux réactions d'élimination de H-X – (déshydrohalogénéation, élimination  $\beta$ , élimination-1,2)

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

Comme pour la substitution nucléophile, la réactivité des dérivés halogénés pour une élimination augmente avec la polarisabilité de la liaison C-X. Il existe une élimination unimoléculaire et une élimination bimoléculaire que l'on note respectivement  $\text{E}_1$  et  $\text{E}_2$ .

### ▪ Régiosélectivité

Les réactions d'élimination sont régiosélectives : s'il existe plusieurs H portés par des carbones voisins de C-X, un seul sera attaqué de manière préférentielle.

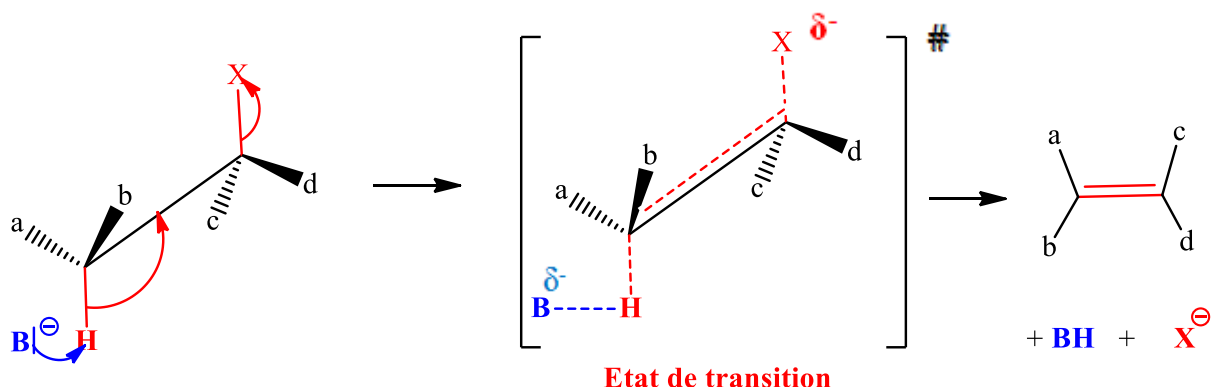
### ▪ Règle de Zaitsev

Une élimination E, sous contrôle thermodynamique, conduit à l'alcène le plus stable (souvent le plus substitué).

## II.2.2. Réaction d'élimination du deuxième ordre ( $\text{E}_2$ )

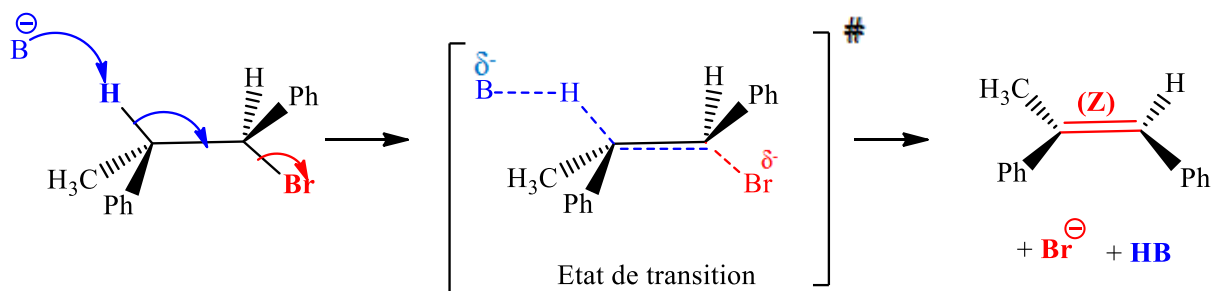
### ▪ Mécanisme de la réaction

L'attaque de la base et la rupture des liaisons C-X et C-H se font simultanément : la base attaque la liaison C-H qui s'affaiblit, pendant que la liaison C-X se polarise. Elle est du second ordre cinétique ( $v = k [\text{RX}] [\text{B}^-]$ ).



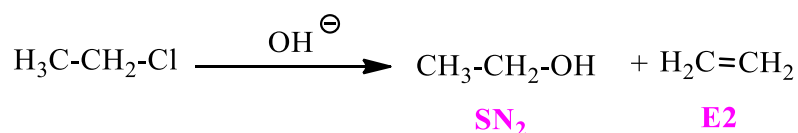
Les liaisons C-X et C-H doivent être dans le (même plan), X et H doivent se trouver sur deux côtés opposés (en position anti) pour diminuer les répulsions.

## Exemple

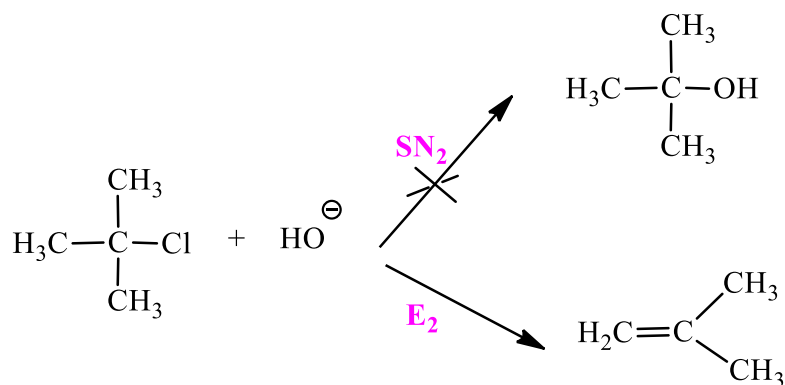


Ph : phényle

Le mécanisme E<sub>2</sub> sera toujours favorisé par une base forte quel que soit le dérivé halogéné, mais avec les dérivés halogénés primaires et secondaires il peut y avoir concurrence avec la réaction S<sub>N</sub>2.

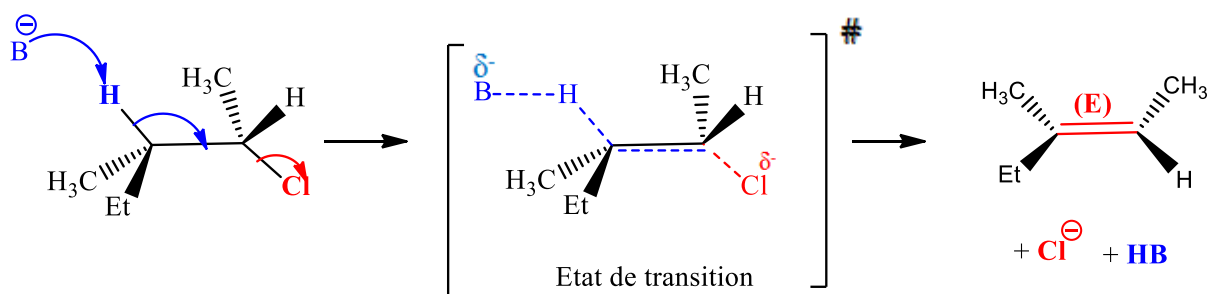


Les réactifs peu basiques et très nucléophiles comme les iodures (I<sup>-</sup>) ou les éthanoates (CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>) favoriseront la réaction S<sub>N</sub>2. Enfin, pour des raisons cinétiques, un halogénure tertiaire ne conduira, en milieu basique, qu'à une élimination E<sub>2</sub>.



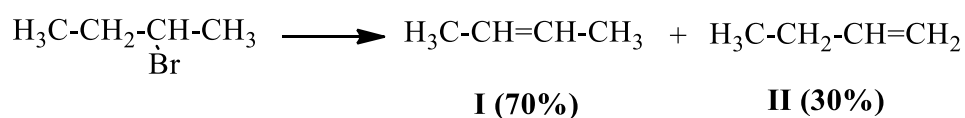
Les facteurs favorisant l'élimination de deuxième ordre (E<sub>2</sub>) sont les mêmes que ceux favorisant la substitution d'ordre deux (S<sub>N</sub>2) à savoir solvant aprotique polaire et un bon groupe partant (I > Br > Cl > F).

- **Stereochimie** : la réaction se fait en une seule étape. L'élimination se fait exclusivement quand H et X sont dans un même plan, en position antiparallèle. Obtention d'un seul alcène de configuration Z ou E : **Réaction stéréospécifique**



### ▪ Régiosélectivité

Pour se fixer les idées, effectuons une élimination de bromure d'hydrogène sur le 2-bromobutane. Deux produits peuvent se former :



Expérimentalement, c'est le composé **I** qui se forme préférentiellement. Différentes études thermodynamiques et théoriques ont montré que l'alcène le plus substitué, c'est-à-dire l'alcène qui a le plus de substituants alkyles sur les carbones  $\text{sp}^2$ , était le plus stabilisé thermodynamiquement. D'où **la règle de Zaïtzev** : Si plusieurs alcènes peuvent se former au cours de l'élimination, c'est l'alcène le **plus substitué** qui est obtenu préférentiellement.

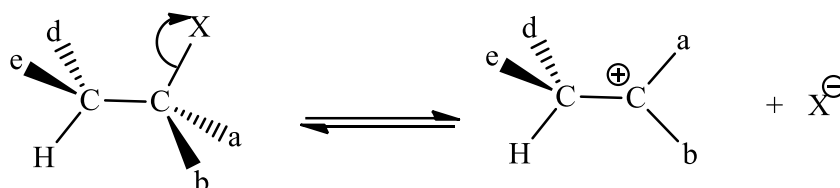
Dans l'exemple ci-dessus, le composé **I**, substitué par deux groupements méthyles au niveau des carbones  $\text{sp}^2$ , est plus stable que le composé **II**, substitué seulement par un groupement éthyle. Il se forme donc préférentiellement.

### II.2.3. Réaction d'élimination du premier ordre ( $\text{E}_1$ )

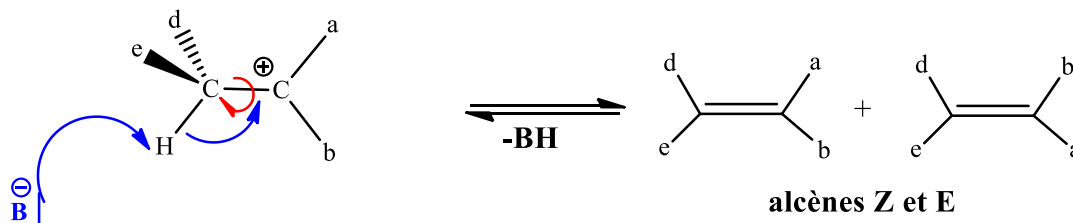
**Mécanisme de la réaction** : La réaction est dite d'ordre 1 ou unimoléculaire, car elle obéit à une loi de vitesse de premier ordre :  $v = k [\text{R-X}]$ . La vitesse de réaction est proportionnelle à la concentration du substrat et indépendante de la concentration de la base.

La  $\text{E}_1$  se déroule en **deux étapes** :

**1ère étape** : (lente et limitante par sa vitesse) : la liaison C-X se rompt et un carbocation plan se forme :



**2ème étape (rapide)** : la base arrache un proton porté par un carbone adjacent à la liaison C-X, pour conduire à un alcène :

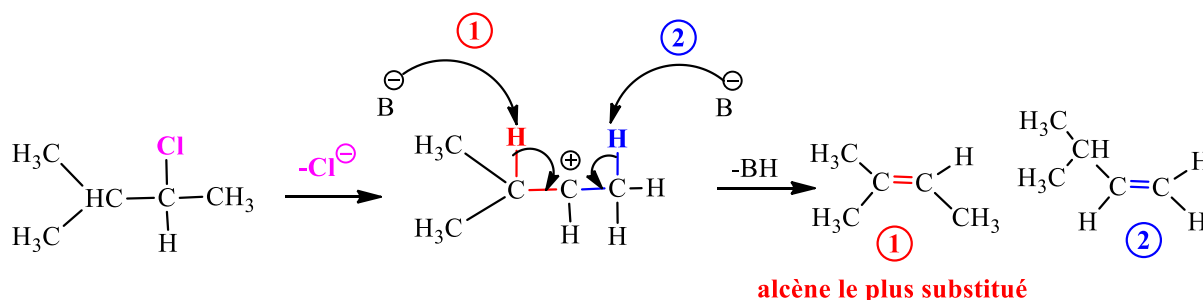


#### ▪ Stéréochimie

La réaction conduit à un mélange **de stéréoisomères Z et E**, à cause de la libre rotation autour de la liaison C-C : Réaction **non stéréospécifique**.

#### ▪ Régiosélectivité

-S'il existe plusieurs hydrogènes en  $\beta$  différents, il se pose un problème de **régiosélectivité**. La réaction est régiosélective : d'après la règle de Zaitsev, si plusieurs alcènes peuvent se former, on obtient majoritairement l'alcène le plus stable, c'est-à-dire le plus substitué.



Comme pour la réaction  $S_N1$ , l'étape lente de ce processus multi-étape est la formation du carbocation. Les facteurs favorables sont les mêmes que pour la substitution d'ordre 1 ( $S_N1$ ) : des **dérivés tertiaires**, des **solvants protiques polaires** et de **bons groupes partants**.

## II.2.4. Compétition SN/E

Type de réaction	SN <sub>1</sub>	E <sub>1</sub>	SN <sub>2</sub>	E <sub>2</sub>
Mécanisme	1 étape $v = k [R-X]$		2 étapes $v = k [R-X][Nu]$ $v = k [R-X][B]$	
Intermédiaire	Carbocation		Etat de transition	
Stéréochimie	Mélange racémique	2 alcènes Z et E (Zaïtsev)	Inversion de Walden (1 seul énantiomère)	1 seul alcène (Zaïtsev)
Influence du nucléophile	Nucléophile moyen	Base faible	Bon Nucléophile	Base forte
Influence du groupe partant	Bon groupe partant		Moins bon groupe partant	
Influence du substrat (dérivé halogéné)	Tertiaire ou secondaire		Nullaire, Primaire ou secondaire	
Influence du solvant	Polaires protiques (facilitant la formation du carbocation par liaisons hydrogène)		Polaires aprotiques (solvatent le cation associé au nucléophile)	

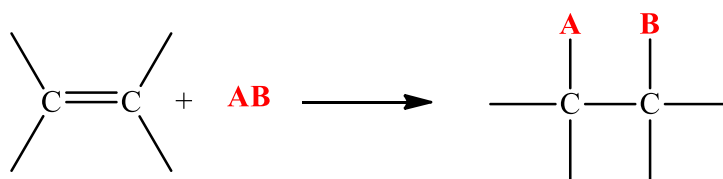
## II.3. Les réactions d'addition sur la double liaison

### II.3.1. Généralités

Les alcènes sont des composés présentant une liaison double carbone-carbone. Ils sont également appelés oléfines.

Les deux atomes de carbone sont hybridés  $sp^2$ , la liaison carbone-carbone  $\sigma$  est formée par combinaison de deux orbitales hybrides  $sp^2$ , la liaison  $\pi$  de plus haute énergie est formée par le recouvrement de deux orbitales 2p, cette dernière favorisera les réactions d'addition. La double liaison confère à la molécule un centre riche en électron d'où la nucléophilie des alcènes. Quant à l'hybridation  $sp^2$  des carbones, elle confère une planéité à la molécule, avec possibilité d'isomérisation Z et E.

Le schéma général de la réaction est le suivant :



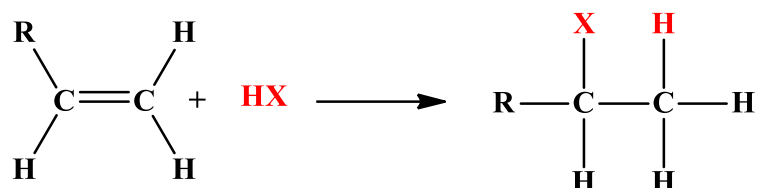
## II.3.2. Addition électrophile

### II.3.2.1. Caractères généraux

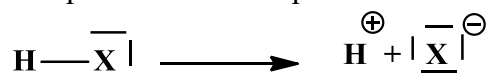
De par sa densité électronique le nuage  $\pi$  est un centre riche en électrons. Un réactif électrophile pourra se fixer en premier sur cette double liaison. Les exemples qui suivent nous aiderons à comprendre ce concept.

#### II.3.2.1.1. Addition d'hydracides

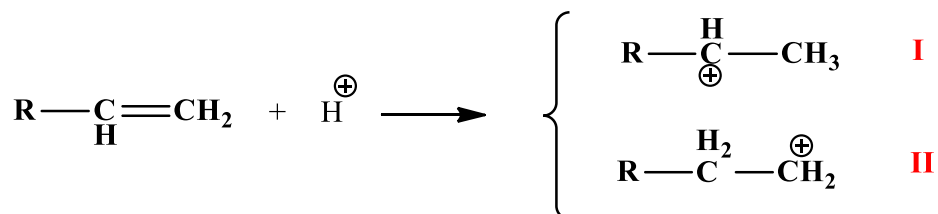
L'équation bilan de la réaction d'addition d'un hydracide sur une double liaison est le suivant



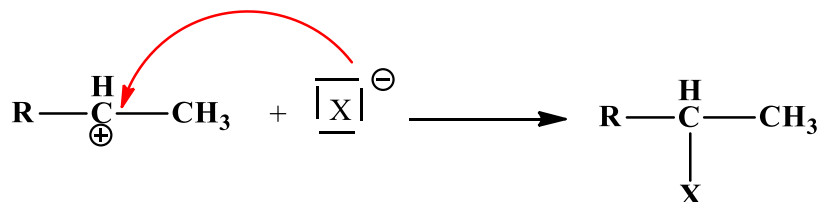
Du point de vue mécanistique le processus débute par la dissociation de l'hydracide :



Le centre  $\pi$  étant riche en électrons, c'est le proton  $\text{H}^+$  (l'électrophile) qui va se fixer en premier conduisant à la formation d'un carbocation.



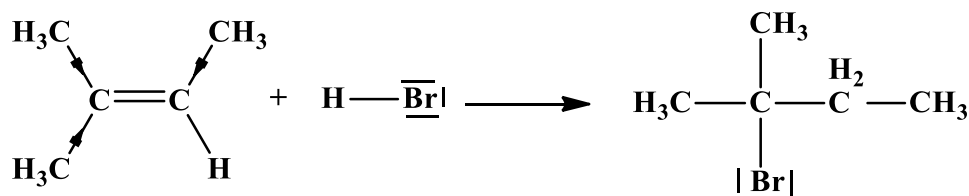
Le carbocation I est secondaire donc plus stable. Il se formera préférentiellement et réagira sur l'anion  $\text{X}^-$ .



Cette règle est générale et est connue sous le nom de règle de Markovnikov.

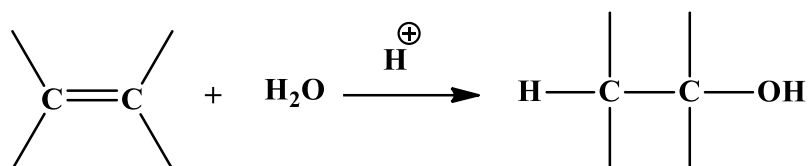
Lors d'une addition électrophile, l'hydrogène se fixe sur le carbone le moins substitué et l'anion sur le carbone le plus substitué (le moins hydrogéné) au niveau de la double liaison.

Exemple

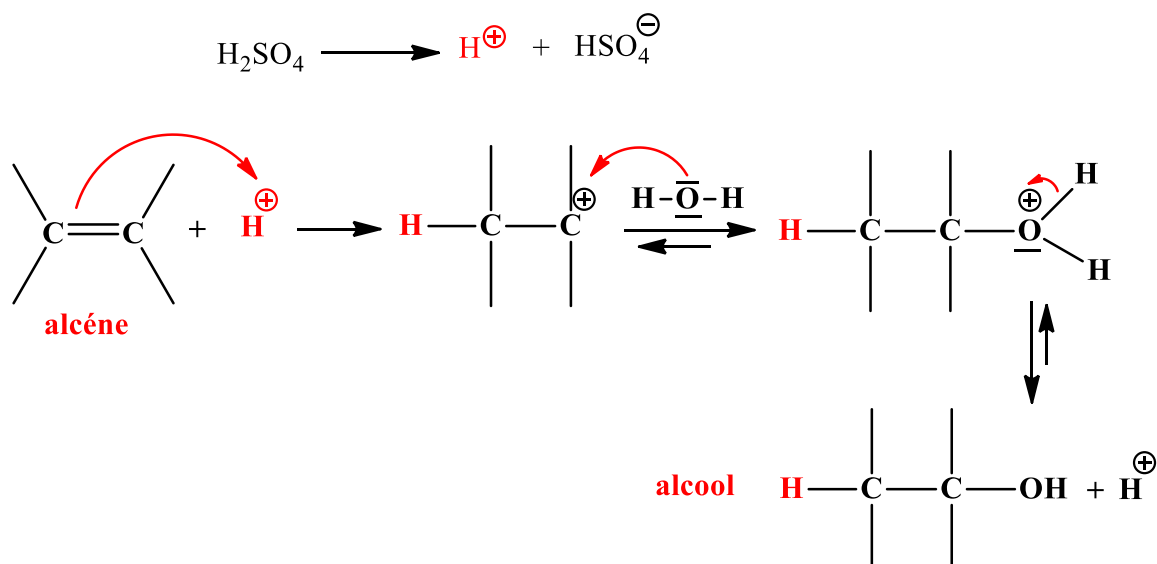


### II.3.2.1.2. Hydratation

La molécule d'eau étant faiblement ionisée, l'addition d'eau sur un alcène ne se fait qu'en présence d'un catalyseur acide ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ...). La réaction conduit à un alcool.



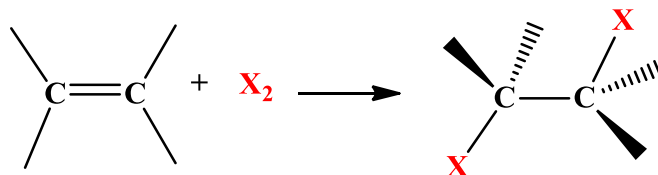
Le proton  $\text{H}^+$  de l'acide attaque en premier la double liaison pour former un carbocation, le doublet de l'eau se fixe dans une seconde étape sur ce dernier.



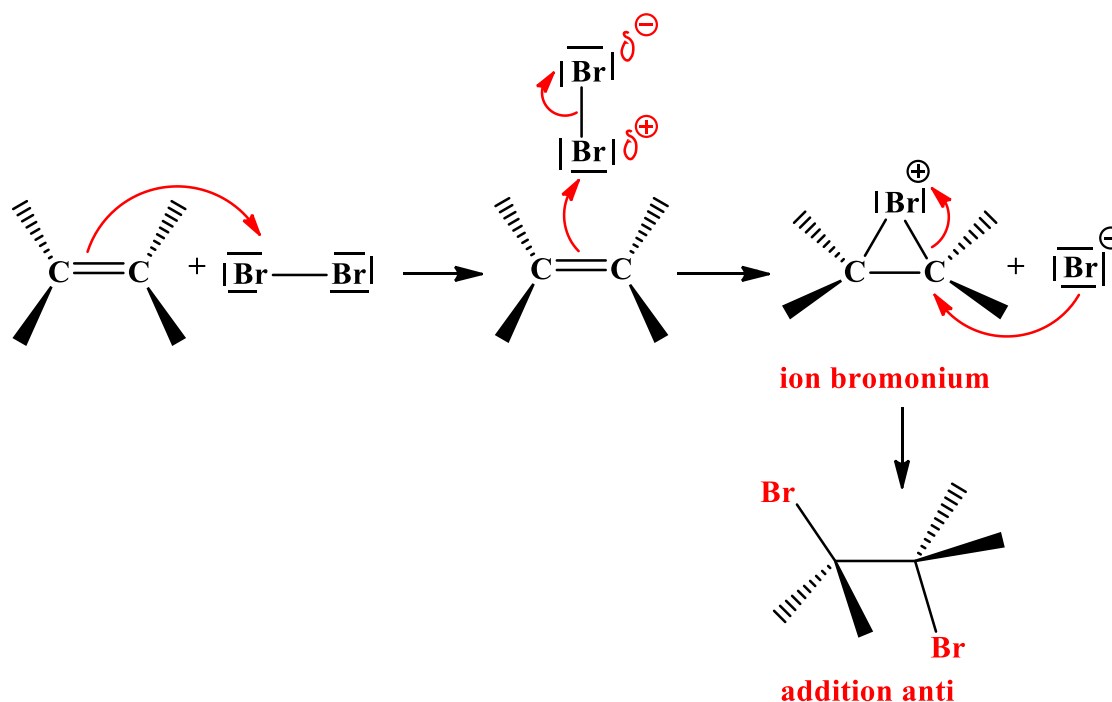
Il va de soi que dans ce cas, nous appliquons également la règle de Markovnikov. L'hydratation d'un alcène dissymétrique conduit majoritairement à la formation de l'alcool le plus substitué.

## II.3.2.1.3. Halogénéation

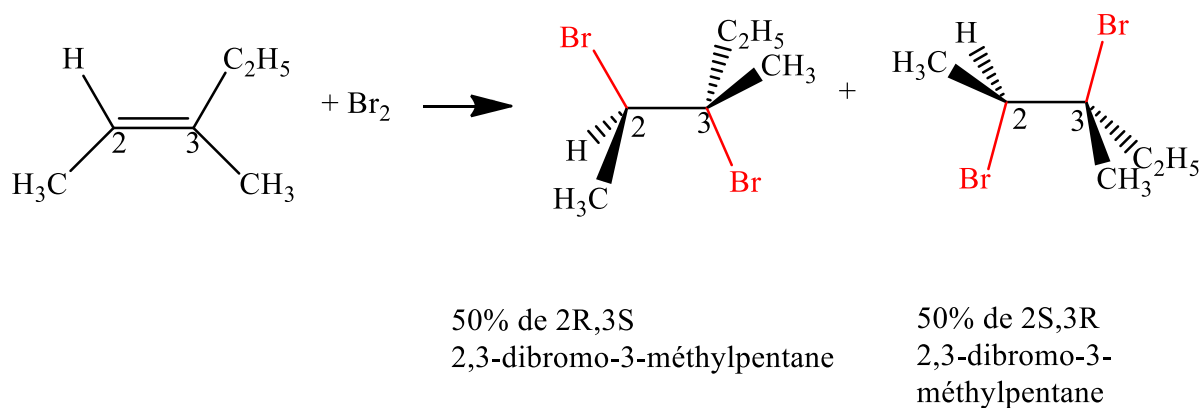
L'addition d'un dihalogène ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ) sur la double liaison d'un alcène mène à un composé dihalogéné avec une stéréospécificité *trans* (anti).



Le mécanisme réactionnel fait intervenir une polarisation de la liaison  $\text{X}-\text{X}$ , suivie de la formation d'un ion ponté (ion halogénium). L'anion  $\text{X}^-$  va se fixer sur la face opposée de l'ion ponté.



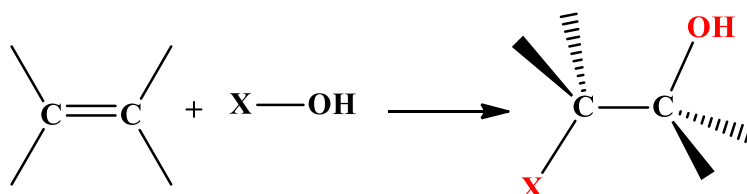
**Exemple :** addition de  $\text{Br}_2$  sur le 3-méthylpent-2-ène



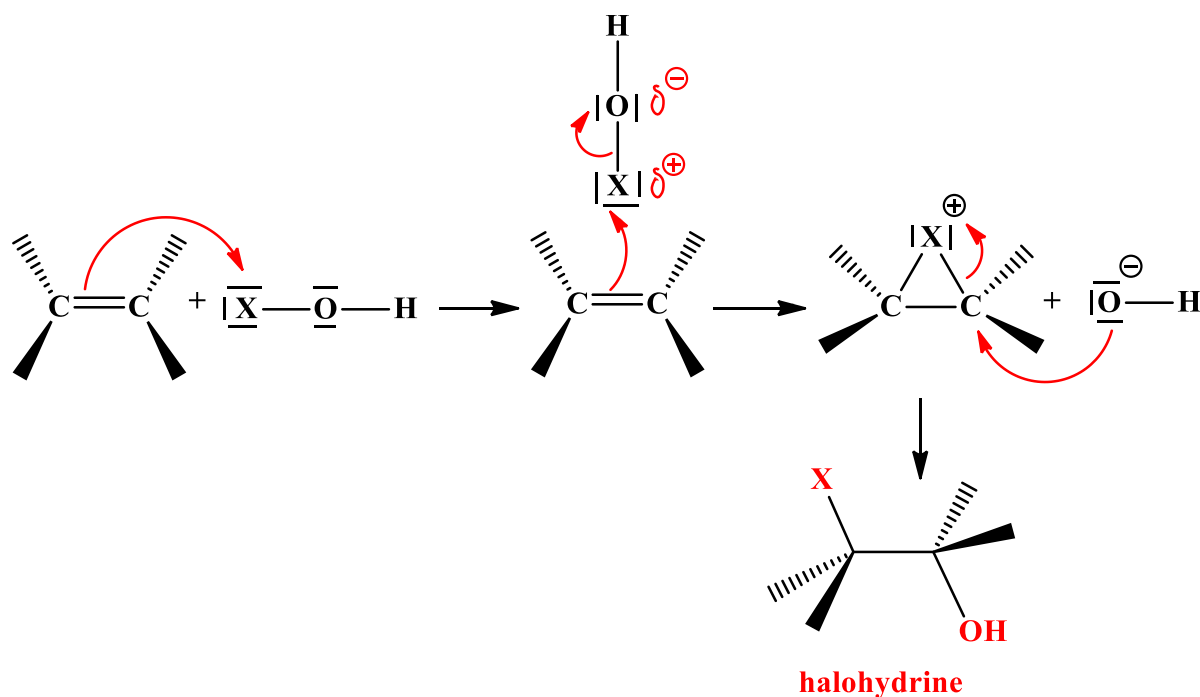
Les composés (2R, 3R) et (2S, 3S) ne sont pas formés.

#### II.3.2.1.4. Addition d'acide hypohalogéneux

Les acides hypohalogéneux sont des acides ayant pour formule  $\text{XOH}$  ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$ ). Leur polarité est positive pour l'halogène et négative pour le groupement hydroxyle. La réaction générale de l'addition de l'acide hypohalogéneux sur un alcène est la suivante :

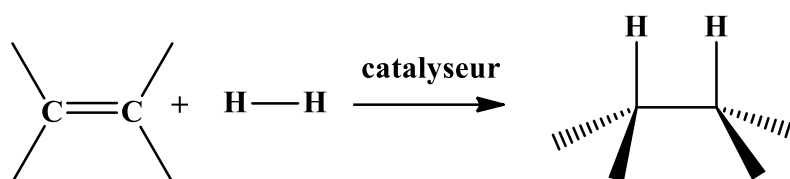


L'addition est stéréospécifique, elle est *anti* et se déroule selon le même processus que l'addition de dihalogènes et même à une halohydrine.

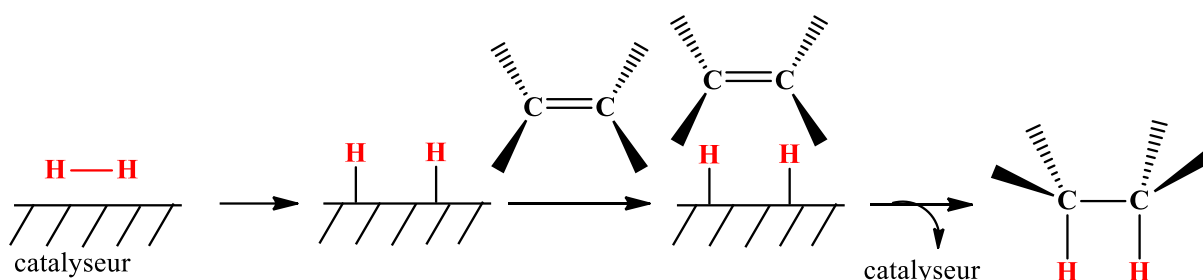


#### II.3.3. Hydrogénation

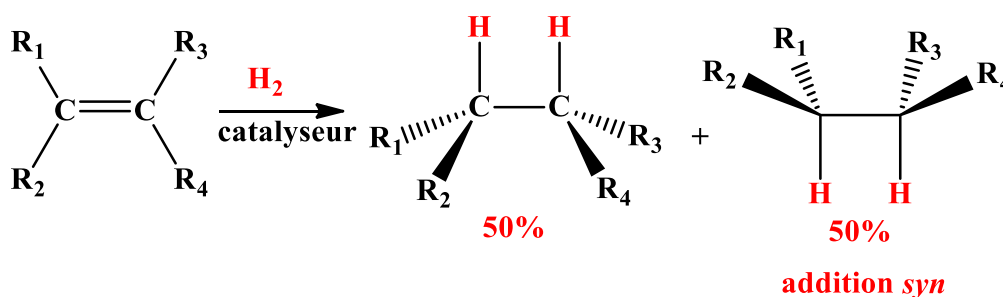
L'action du dihydrogène sur un alcène en présence d'un catalyseur métallique (Ni Raney, Pd, Pt, Rh) conduit à un alcane avec une stéréospécificité *syn* (attaque des deux hydrogènes du même côté de la double liaison).



Cette réaction n'est pas ionique comme les réactions décrites précédemment. Elle se fait par activation du dihydrogène à la surface du catalyseur. Le dihydrogène est adsorbé sur ce dernier, la liaison H-H s'affaiblit et les deux hydrogènes se fixent sur une seule face de l'alcène (addition *syn*).

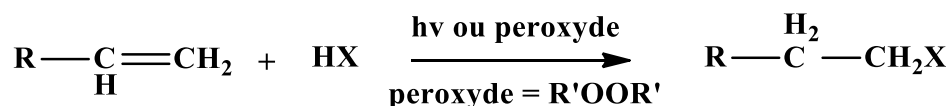


Exemple :

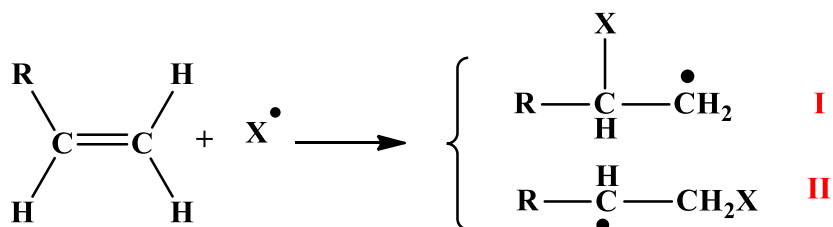


### II.3.4. Addition radicalaire

L'addition radicalaire d'un hydracide sur un alcène est une addition anti-Markovnikov. Ce phénomène porte le nom d'**effet Kharasch**. Le mécanisme s'effectue en présence de lumière (UV,  $h\nu$ ) et/ou de peroxydes (eau oxygénée ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) ; ROOR) qui induit la rupture homolytique de la double liaison.



Les radicaux  $\text{X}^\cdot$  sont induits par la lumière ou le plus souvent par un peroxyde ( $\text{R}'\text{OOR}'$ ). Le mécanisme de la réaction est le suivant :



Le radical II est plus stable que le radical I. De même, que les carbocations, les radicaux sont stabilisés par des substituants donneurs et déstabilisés par les substituants attracteurs

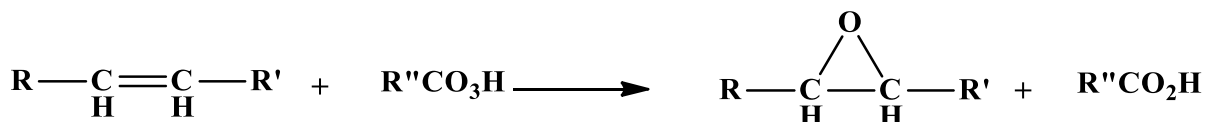
En règle générale :

- Une addition classique (**hétérolytique**) induit l'application de la **règle de Markovnikov** : le produit majoritaire, le plus stable, est celui dans lequel l'addition de l'hydrogène s'effectue sur le carbone le moins substitué (le plus hydrogéné).
- Une addition radicalaire (**homolytique**) induit l'application de la règle **anti Markovnikov (effet Kharasch)** : le produit majoritaire est celui dans lequel on additionne l'hydrogène sur le carbone le moins substitué.

### II.3.5. Réactions d'oxydation

#### II.3.5.1. Réaction d'époxydation

L'action d'un peracide  $\text{R}-\text{CO}-\text{O}-\text{OH}$  sur un alcène conduit à la formation d'un époxyde (ou oxacyclopropane).



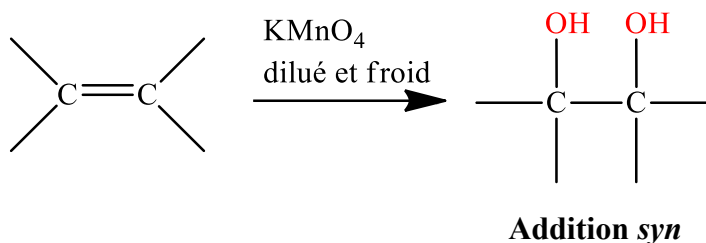
Le pont oxygéné se fixe avec la même probabilité de part et d'autre de l'alcène plan.

La stéréochimie de l'alcène de départ est conservée.

Les époxydes constituent des intermédiaires de synthèse très importants.

### II.3.5.2. Réactions de formation de diol (Dihydroxylation)

L'action du permanganate de potassium  $\text{KMnO}_4$  dilué à froid ou de tétraoxyde d'osmium ( $\text{OsO}_4$ ) sur un alcène conduit à la formation d'un diol.



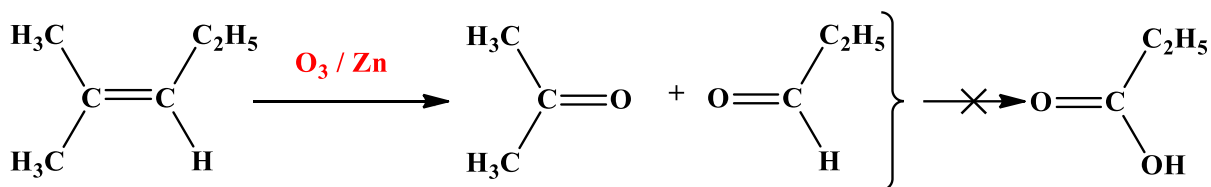
La réaction est stéréospécifique de type *syn*: les deux groupements  $-\text{OH}$  se fixent du même côté de la double liaison.

### II.3.5.3. Oxydation avec rupture des liaisons $\sigma$ et $\pi$

#### a) Ozonolyse

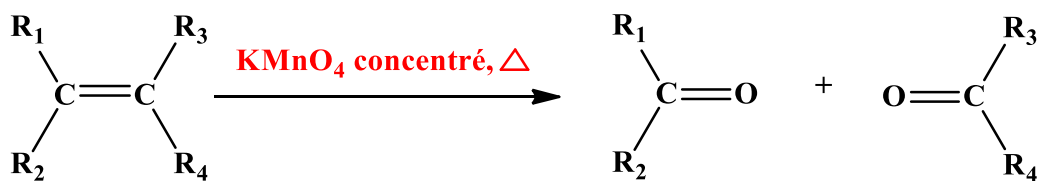
L'ozonolyse est la réaction de l'**ozone** ( $\text{O}_3$ ) sur un alcène. Elle conduit à des aldéhydes et/ou des cétones.

L'utilisation de zinc empêche la réaction de se poursuivre jusqu'à l'acide en cas de formation d'aldéhyde.

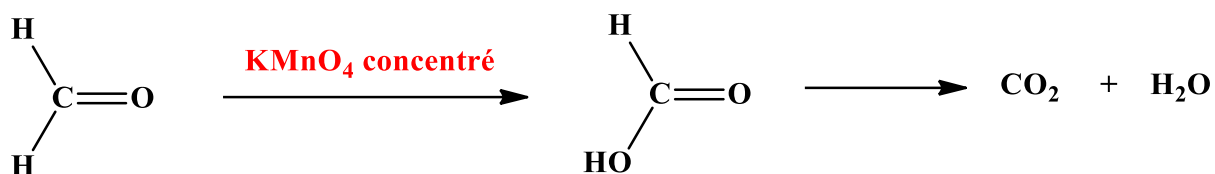


#### b) Oxydation par des oxydants forts ( $\text{KMnO}_4$ concentré)

L'oxydation en présence de permanganate de potassium concentré entraîne la rupture immédiate de la double liaison.



Dans le cas de la formation d'un aldéhyde, celui-ci est immédiatement oxydé en acide. Si l'aldéhyde formé est du méthanal, il sera oxydé en acide formique qui se décompose à son tour en dioxyde de carbone et eau.



### III. Les organométalliques

Les organométalliques sont des composés qui possèdent une liaison carbone-métal. Les métaux étant des composés électropositifs, l'atome de carbone est riche en électrons, il a donc un caractère nucléophile.

Ces composés sont très réactifs, ils n'existent pas à l'état naturel et sont synthétisés à partir des dérivés monohalogénés.

De nombreux métaux peuvent donner des organométalliques : Li, Mg, Cu, Zn... En synthèse organique, les plus utilisés sont les lithiens (R-Li) et surtout les magnésiens (RMgX).

En 1912, le chimiste français Victor Grignard a reçu le prix Nobel pour sa découverte des organomagnésiens appelés couramment réactifs de Grignard.

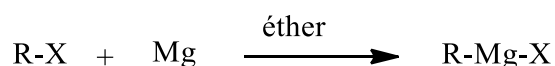
#### III.1. Les organomagnésiens (réactifs de Grignard)

##### III.1.1. Généralités

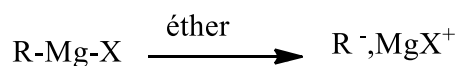
Ce sont les premiers organométalliques synthétisés au début du XXe siècle. Leur formule générale est :



où X est un halogène (Cl, Br, I) et R est un groupement alkyle, une chaîne carbonée insaturée ou encore un groupement aryle. Les **organomagnésiens** sont obtenus *in situ* par réaction d'un halogénure d'alkyle ou d'aryle sur le magnésium dans un éther.



Les organomagnésiens sont très sensibles à l'eau et doivent être préparés dans des conditions rigoureusement anhydres. La liaison carbone-métal étant très polarisée, tout se passe comme si on avait les deux formes limites suivantes :

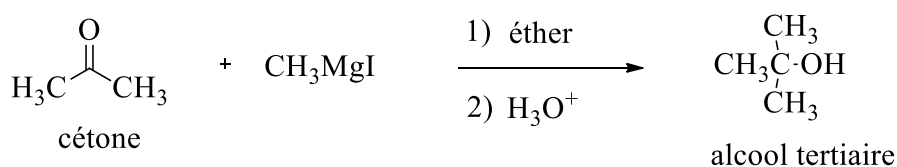
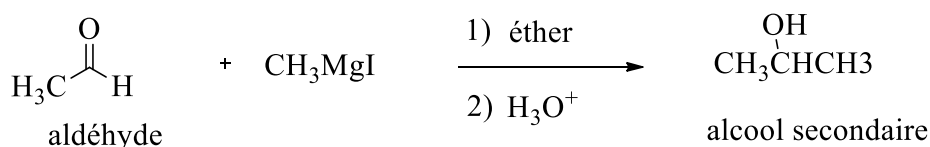
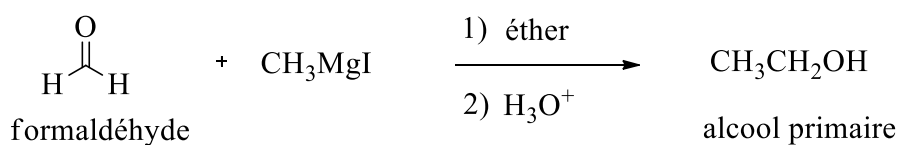
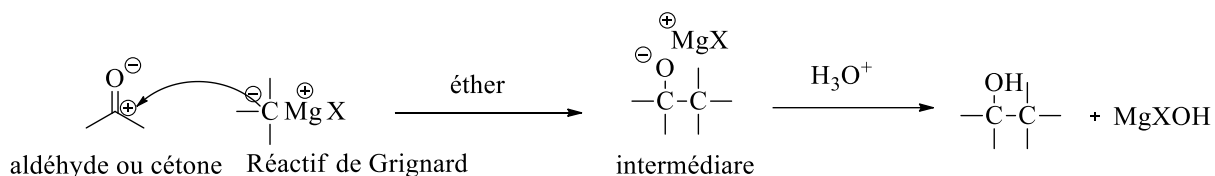


### III.1.2. Réactions d'addition

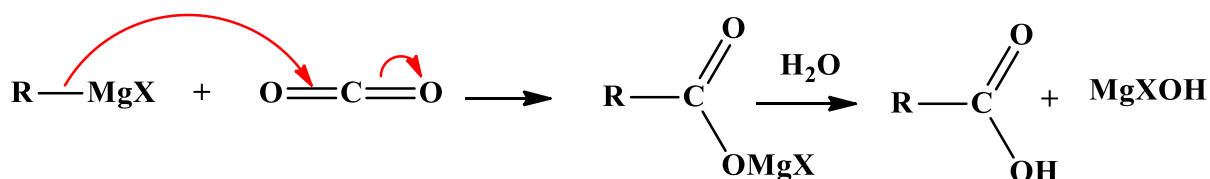
Elles permettent, par la création de liaisons carbone-carbone, la synthèse d'un grand nombre de composés. L'addition se fait uniquement sur des doubles ou triples liaisons fortement polarisées (C=O ou C≡N). Ces réactions sont toujours suivies d'une hydrolyse.

#### III.1.2.1. Addition sur les aldéhydes et les cétones non conjugués

Ces réactions mènent à des alcools. Le schéma général est le suivant :

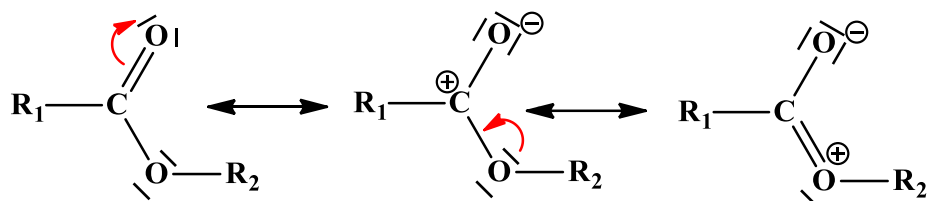


Un organomagnésien réagit également sur l'anhydride carbonique (CO<sub>2</sub>) solide pour donner un acide :

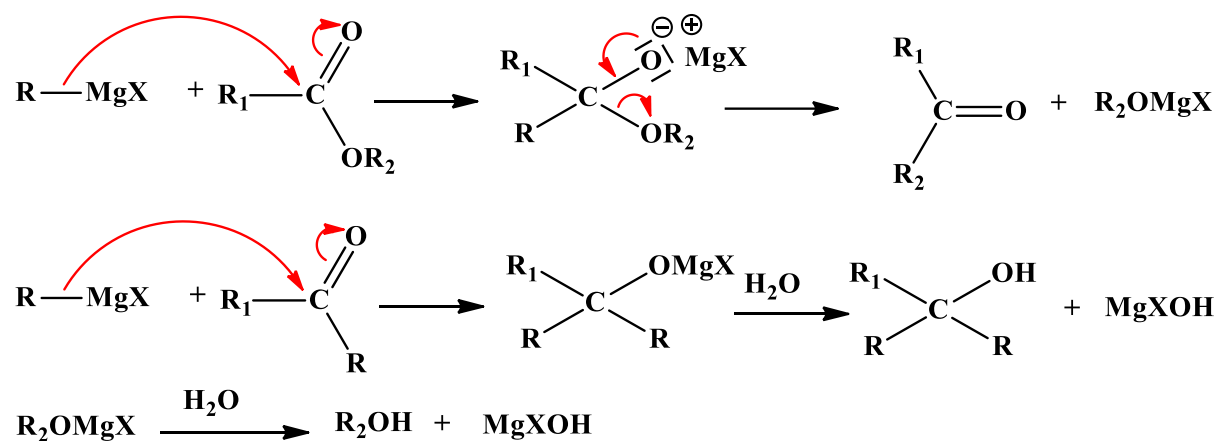


### III.1.2.2. Addition sur les esters

Les esters sont moins réactifs que les cétones ou les aldéhydes en raison de l'effet mésomère donneur du groupement  $OR_2$ .



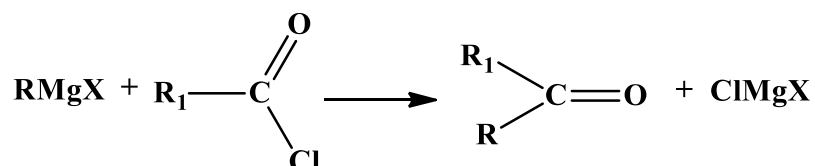
Le schéma général sera tout d'abord identique à ce que nous avons vu précédemment dans le cas des aldéhydes et des cétones :

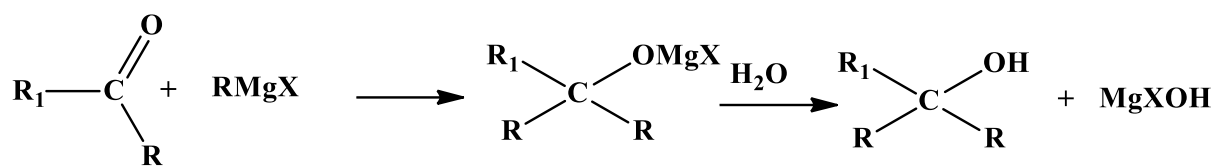


$-OR_2$  étant un bon groupe partant, il y a élimination de  $R_2OMgX$  et formation d'une cétone qui, en raison de sa plus grande réactivité réagira aussitôt avec l'organomagnésien de départ pour donner, après hydrolyse, un alcool tertiaire.

### III.1.2.3. sur les chlorures d'acides

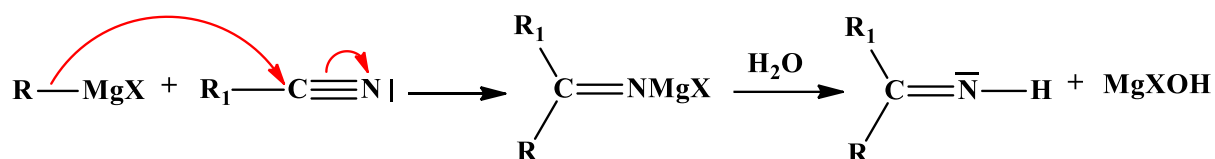
Cette réaction est tout à fait analogue à celle des esters. Elle conduit également à un alcool tertiaire selon le schéma :



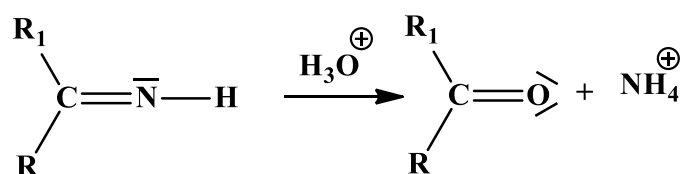


#### III.1.2.4. Addition sur le groupe nitrile

Les organomagnésiens réagissent sur les nitriles pour mener à des sels d'imines qui, par hydrolyse, conduisent à des imines :



À l'exception du cas où elle est substituée par un groupement aryle, l'imine est thermodynamiquement instable et conduit à une cétone.



- ✓ Les organométalliques constituent des composés clefs aussi bien pour l'allongement de chaînes carbonées que pour l'élaboration de composés fonctionnalisés tels que les alcools, les aldéhydes, les cétones ou encore les acides carboxyliques dans le cas des organolithiens.
- ✓ Ces composés sont impliqués dans des réactions d'addition ou de substitution.
- ✓ Ces composés sont très sensibles à l'eau.

# *Travaux Dirigés*

**TD N°0**

**Formule de Lewis et géométrie des molécules (VSEPR)**

**Exercice 01**

1. Donner la notation de Lewis des molécules et ions suivants :

$\text{H}_2$  ;  $\text{Cl}_2$  ;  $\text{H}_2\text{O}$  ;  $\text{H}_3\text{O}^+$  ;  $\text{NH}_3$  ;  $\text{NH}_4^+$  ;  $\text{CH}_4$  ;  $\text{C}_2\text{H}_6$  ;  $\text{SF}_4$  ;  $\text{SF}_6$  ;  $\text{PCl}_3$  ;  $\text{PCl}_5$  ;  $\text{NCl}_3$

2. Quels sont parmi ces composés ceux qui ne respectent pas la règle de l'Octet ?

3. En se basant sur les structures électroniques des atomes de soufre et de phosphore, expliquer la formation des molécules  $\text{SF}_6$  et  $\text{PCl}_5$ .

4. Prévoyez les différentes valences possibles du phosphore. Les deux chlorures  $\text{PCl}_3$  et  $\text{PCl}_5$  existent. Expliquer pourquoi on ne connaît que le composé  $\text{NCl}_3$  alors que le composé  $\text{NCl}_5$  n'existe pas.

**Exercice 02**

Ecrire les formules de Lewis des composés suivants en indiquant la géométrie des molécules :

$\text{ICl}$ ,  $\text{BBr}_3$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{SOCl}_2$ ,  $\text{NH}_2\text{OH}$ ,  $\text{PCl}_5$ ,  $\text{SF}_6$

**Exercice 03**

On donne les numéros atomiques des éléments suivants :

$\text{C} : Z=6$  ;  $\text{H} : Z=1$  ;  $\text{S} : Z=16$  ;  $\text{O} : Z=8$  et  $\text{Cl} : Z=17$ .

1. Donner les géométries des molécules suivantes en les analysant avec la méthode VSEPR.

2. Indiquer le type de chacun des atomes centraux, analyser successivement chacun des atomes centraux lorsqu'il y en a plusieurs.

a-  $\text{C}_2\text{H}_6$

b-  $\text{C}_2\text{H}_2$

c-  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$

d-  $\text{C}_2\text{H}_4$

e-  $\text{OCCl}_2$

**Données :**  $5\text{B}$ ,  $6\text{C}$ ,  $7\text{N}$ ,  $8\text{O}$ ,  $9\text{F}$ ,  $15\text{P}$ ,  $16\text{S}$ ,  $17\text{Cl}$ ,  $35\text{Br}$ ,  $53\text{I}$

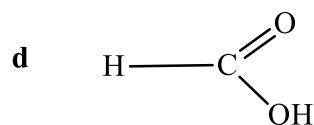
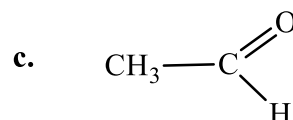
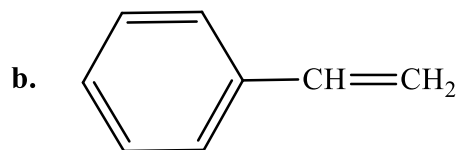
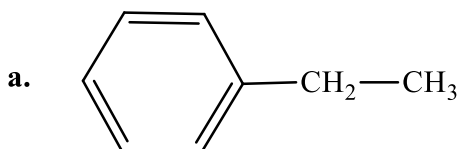
### Exercice n°4

Les éléments aluminium (Al ; Z=13) et chlore (Cl; Z=17) amènent à la formation du trichlorure d'aluminium  $\text{AlCl}_3$  et de l'ion  $\text{AlCl}_4^-$ .

- a- donner la configuration électronique de ces deux atomes ainsi que la répartition de leurs électrons dans leurs cases quantiques de la couche externe.
- b- En déduire leur représentation de Lewis.
- c- Expliquer la formation des liaisons dans  $\text{AlCl}_3$  et indiquer la géométrie de cette molécule (faire un schéma). Discuter de la valeur des angles de liaisons.
- d- Expliquer la formation des liaisons dans  $\text{AlCl}_4^-$  et indiquer la géométrie de cet ion (faire un schéma). Discuter de la valeur des angles de liaisons.
- e- Sous l'élément aluminium dans le tableau périodique, on trouve l'élément Ga (Galium) Z=31. Donner sa configuration électronique ainsi que la répartition des électrons dans les cases quantiques de sa couche externe. Quelle caractéristique partage t'il avec l'aluminium ?

### Exercice n° 5

A l'aide de la méthode VSEPR, analyser chacun des carbones des molécules. En déduire si la molécule complète est plane ou non plane.



**TD N° 1**

**Hybridation des Orbitales Atomiques**

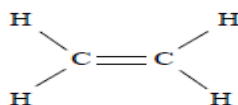
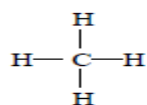
**Exercice n° 1**

Pour l'atome de Carbone et l'atome d'Hydrogène

- 1-Donner la configuration électronique dans leur état fondamental.
- 2-Représenter leur couche de valence avec le modèle des cases quantiques.
- 3-Représenter la " forme géométrique " de leurs orbitales atomiques de valence.
- 4-Quel composé devrait se former entre ces deux atomes si on considérait simplement le recouvrement de leurs orbitales atomiques de valence dans leur état fondamental?
- 5-En réalité ce composé est très instable et n'existe pas à l'état naturel.  
Le composé naturel le plus simple entre ces deux atomes est le méthane de formule CH<sub>4</sub>.
- 6-Expliquer la formation de ce composé.
- 7-Quelle géométrie devrait avoir ce composé si on considérait simplement le recouvrement des orbitales atomiques de valence de C et H ?
- 8-Quelle est la géométrie réelle du méthane ?
- 9-Quel type d'hybridation permet de le décrire correctement ?

**Exercice n° 2**

Représenter le recouvrement des orbitales dans les molécules suivantes :

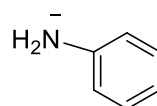
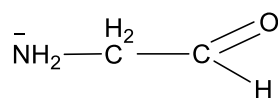
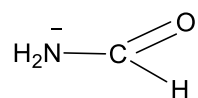
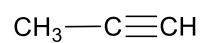
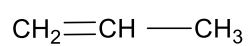
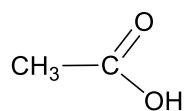


**Exercice n° 3**

Décrire le système des liaisons dans une molécule de méthanal, généralement appelé formaldéhyde, qui a pour formule de Lewis : H<sub>2</sub>C=O

**Exercice n° 4**

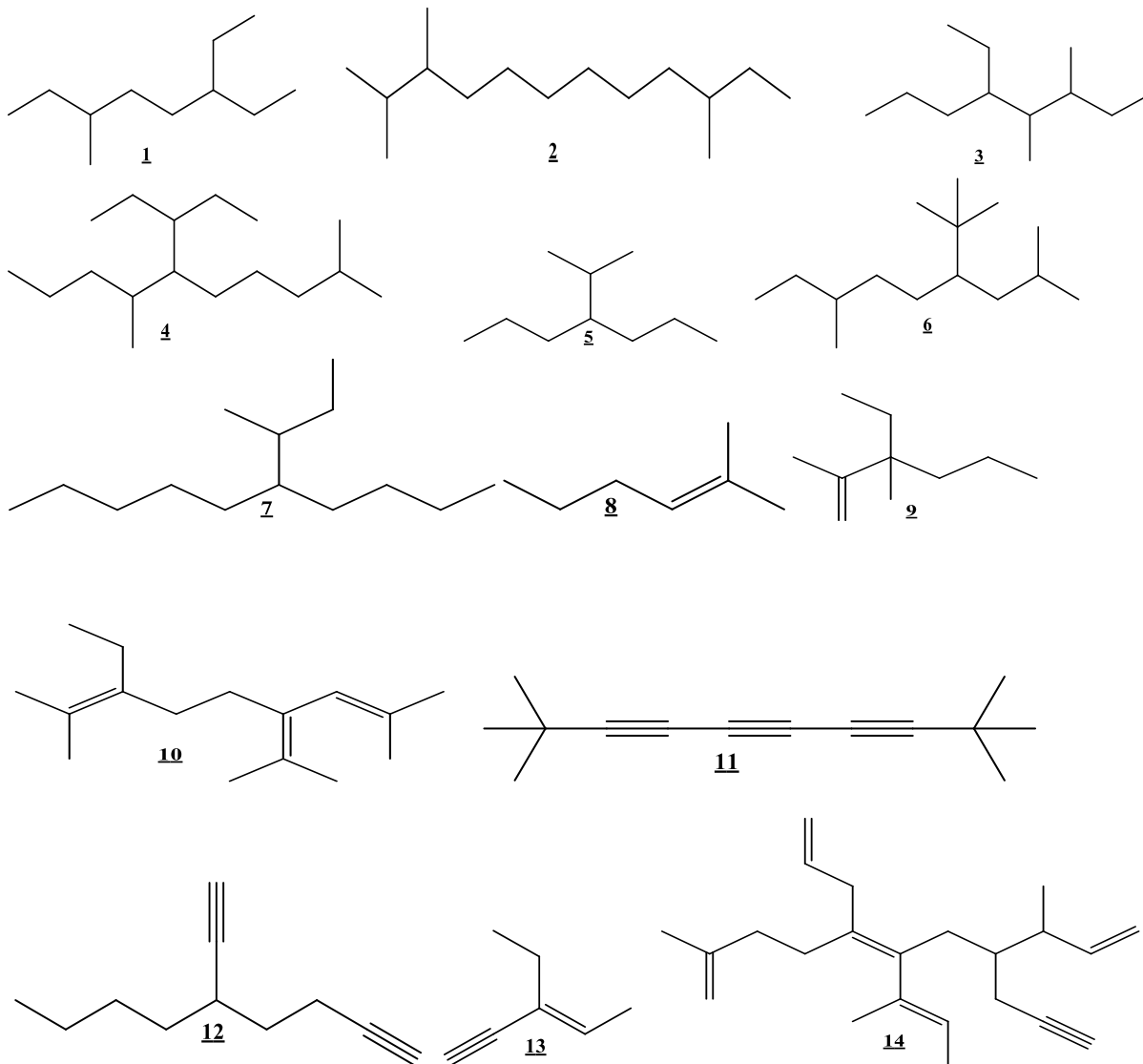
Déterminer l'état d'hybridation de chaque atome dans les composés suivants :



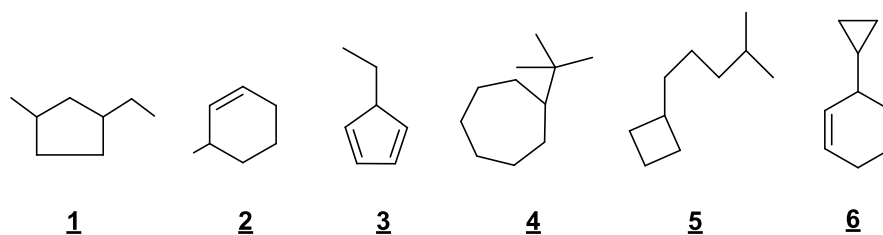
**TD N°2**

**Nomenclature en Chimie organique**

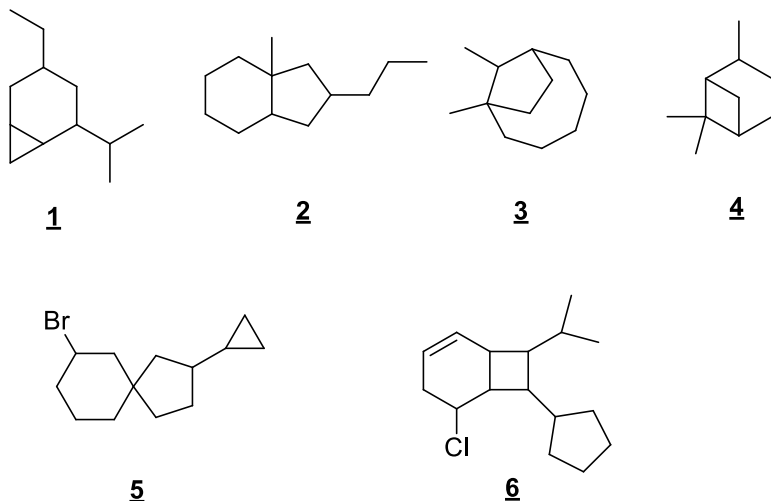
**Exercice 1 :** Donnez le nom systématique (IUPAC) des hydrocarbures acycliques suivants :



**Exercice 2 :** Nommez selon IUPAC les hydrocarbures monocycliques suivants :



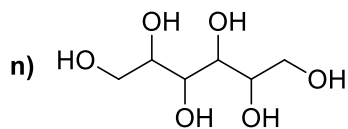
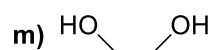
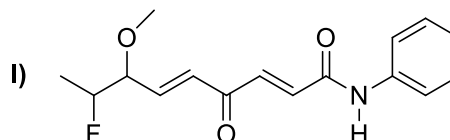
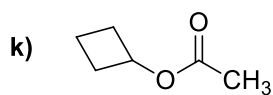
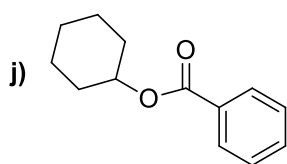
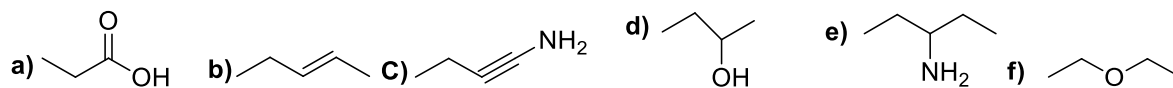
**Exercice 3 :** Nommez selon IUPAC les hydrocarbures bicycliques suivants :



**Exercice 4 :** Représentez les molécules suivantes :

- 1-amino-4-(cyclobut-2-enyl)-4-methoxybutan-1-ol
- butandione
- butandial
- benzoate d'éthényle
- o, o, p*-trinitro-méthylbenzène ou *o, o, p*-trinitrotoluène
- N, N*-diméthyl-2-phénylbutanamide
- vinyl benzène ou éthénylbenzène
- 3-(3-méthylbutyl) phénol ou 3-isopentyl phénol
- cyclohex-3-èn-1-ol ou cyclohex-3-énol
- acide *p*-aminobenzoïque ou acide 4-aminobenzoïque
- 3-(2-hydroxycyclopentyl) pentanitrile
- 3-oxo-2-phénylpropanamide
- N*-benzyl-5-amino-2-éthyl-3-hydroxycyclohexanone
- 3-(cycloprop-2-en-1-yl)benzaldehyde
- 1, 2-diphényléthane-1, 2-dione

**Exercice 5 :** Donnez le nom systématique (IUPAC) des molécules suivantes :

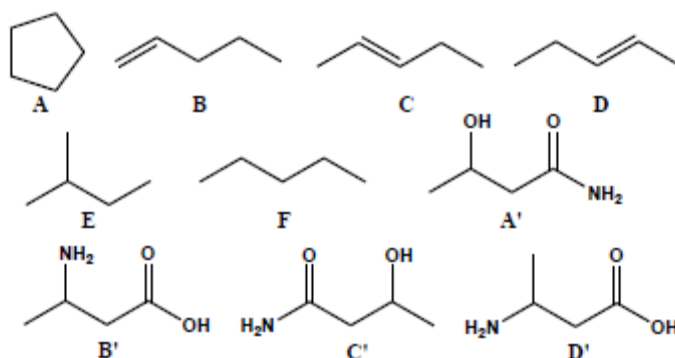


**TD N°3**

**Isoméries et Stéréoisoméries**

**Exercice 1**

Parmi les composés suivants, lesquels sont isomères ? Précisez le type d'isomérisation



**Exercice 2**

Classez par priorité décroissante (selon les règles CIP) les groupements suivants :

**Série 1 :**  $-\text{CONH}_2$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{COOCH}_3$ ,  $-\text{COCl}$ ,  $-\text{CH}_2\text{OH}$

**Série 2 :**  $-\text{C}\equiv\text{CCH}_3$ ,  $-\text{C}\equiv\text{N}$ ,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ,  $-\text{CCl}_3$

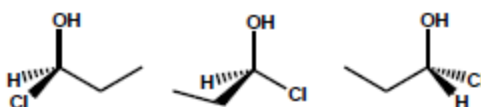
**Exercice 3**

Donner la représentation en projective (CRAM) des composés suivants :

(3S) -chlorohexane et son énantiomère.

**Exercice 4**

Donnez les relations de stéréoisomérisation de ces composés. Précisez la configuration absolue du centre asymétrique.



**Exercice 5**

Donner la représentation des composés suivants selon les représentations de Cram, Fisher et Newman : Méso-butan-2,3-diol ; (2S, 3R) -2-bromo-3-chloropentane

## Travaux Dirigés

### Exercice 6

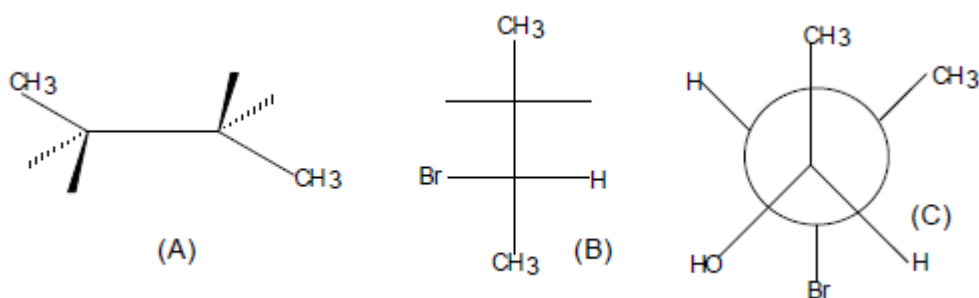
(R)-HOCH<sub>2</sub>CHOHCH=CH<sub>2</sub> réagit à froid avec le KMnO<sub>4</sub> pour donner deux produits ayant la même formule, HOCH<sub>2</sub>CHOHCHOHCH<sub>2</sub>OH. Un produit est optiquement actif et l'autre est optiquement inactif. Donner la configuration absolue et R / S de leurs carbones asymétriques.

### Exercice 7

On considère la molécule de 3-bromo butan-2-ol (CH<sub>3</sub>-CH(Br)-CH(OH)-CH<sub>3</sub>) dont les trois stéréoisomères A, B et C montrés ci-dessous :

Sachant que A et C sont des énantiomères et que B et C sont des diastéréoisomères :

a- Compléter les représentations de A et de B en indiquant les configurations absolues des carbones asymétriques.



b- Quelle relation existe-t-il entre les stéréoisomères A et B ?

### Exercice 8

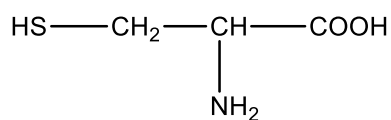
La conformation la plus stable du cyclohexane est la conformation chaise, elle respecte bien la géométrie tétraédrique des carbones du cycle. Une autre conformation respecte cette géométrie, c'est la conformation bateau, pourtant cette dernière conformation est moins stable. Représenter en projection de Newman les conformations chaise et bateau du cyclohexane selon l'axe C2-C3 et C6-C5 et justifier la plus grande stabilité de la conformation chaise.



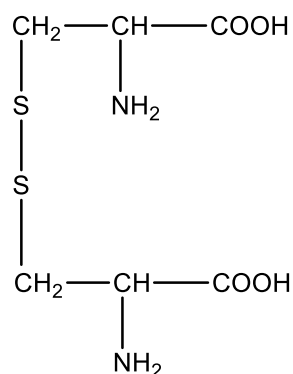
## Travaux Dirigés

### Exercice 9 (d'après Paris Ouest, examen blanc)

L'oxydation d'un mélange racémique de cystéine **1** conduit à la formation de plusieurs stéréoisomères de la cystine **2**.



Cystéine 1



Cystine 2

**1-**Expliquer la formation de plusieurs stéréoisomères.

**2-**Représenter en projection de Fischer les différents stéréoisomères de la cystine 2 (on disposera verticalement la chaîne carbonée avec un COOH en haut et en bas).

**3-**Indiquer les relations de stéréoisomérisation entre les différentes structures.

**TD N°4**

**Effets électroniques**

**Exercice 1**

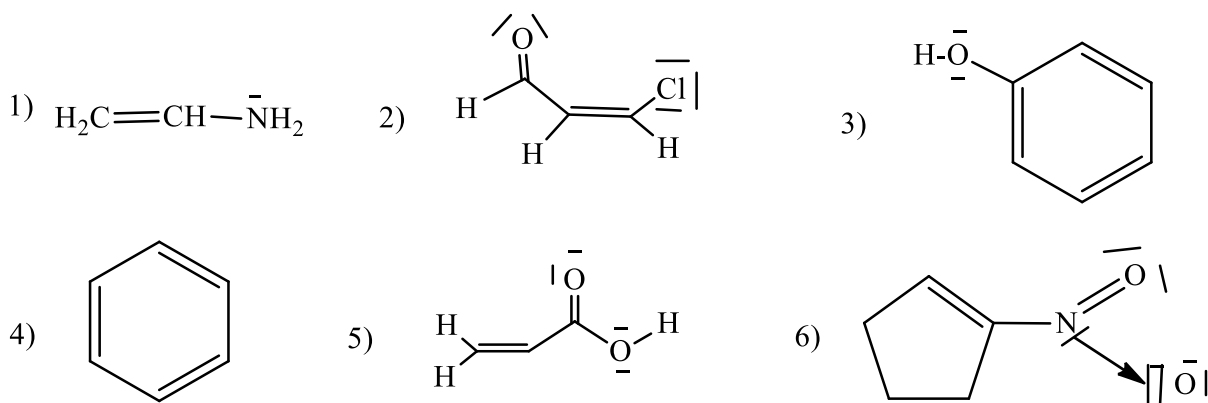
Préciser pour chacun des groupements suivants, la nature des effets électroniques (+I, -I, +M, -M):

-OCH<sub>3</sub>, -COCH<sub>3</sub>, -COOCH<sub>3</sub>, -OCOCH<sub>3</sub>, -CCl<sub>3</sub>, -COCl, CN

-NH<sub>2</sub>, -NO<sub>2</sub>, -NHCOCH<sub>3</sub>, -NEt<sub>2</sub>, -N<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, -CH<sub>3</sub>.

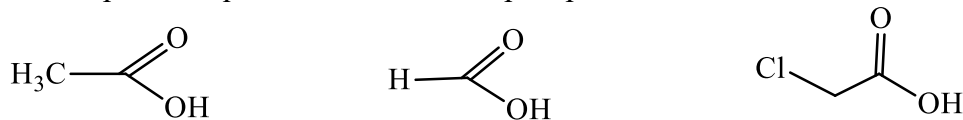
**Exercice 2**

Donner les formes limites des molécules suivantes :

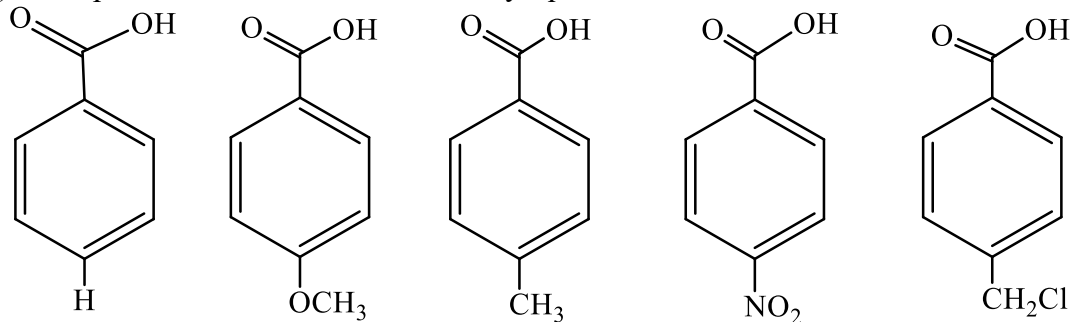


**Exercice 3**

a) Attribuer pour chaque acide sa valeur de pKa parmi ses valeurs : 2,8 ; 3,8 ; 4,7

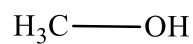
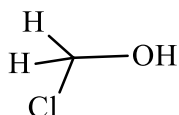
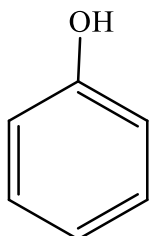


b) Comparer l'acidité des acides carboxyliques suivants :



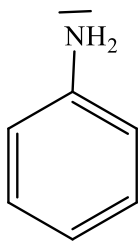
**Exercice 4**

Comparer l'acidité des molécules suivantes : Ph-OH, ClCH<sub>2</sub>OH, CH<sub>3</sub>OH

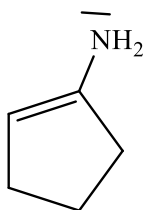


**Exercice 5**

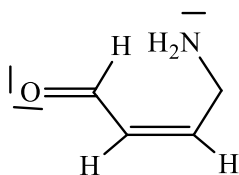
Comparer la basicité des molécules suivantes :



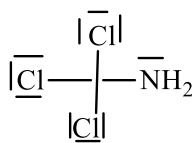
(A)



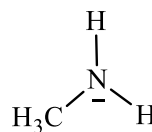
(B)



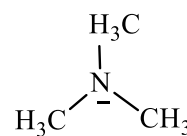
(C)



(D)



(E)



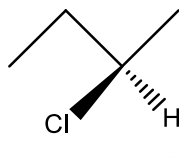
(F)

**TD N ° 5**

**Substitution nucléophile**

**Exercice 1**

On réalise une substitution nucléophile du chlore par l'iode sur le composé suivant :



Pour cela, on fait réagir NaI et le composé en solution dans l'acétone.

1- Nommer le composé en précisant la configuration absolue du carbone asymétrique.

On suppose qu'il s'agit d'une  $S_N1$ .

2- Donner le mécanisme de la réaction.

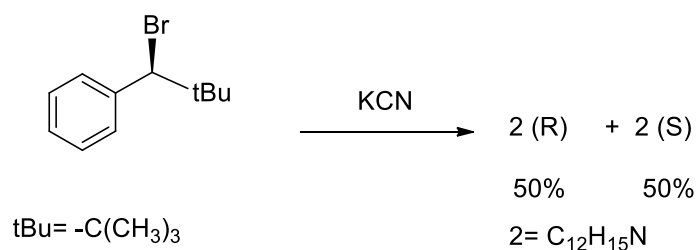
3- Quel(s) est(sont) le(s) produit(s) obtenu(s) ? Justifier. On suppose qu'il s'agit d'une  $S_N2$ .

4- Donner le mécanisme de la réaction.

5- Quel(s) est(sont) le(s) produit(s) obtenu(s) ? Justifier.

**Exercice 2**

Le composé **1**, traité par le cyanure de potassium KCN, conduit au composé **2** sous ses deux configurations (R) et (S), notées **2(R)** et **2(S)**, dans les proportions indiquées sur le schéma ci-dessous :



1- Quelle est la nature de la réaction mise en jeu pour passer de **1** à **2** ?

2- Indiquer la configuration absolue du composé **1** en précisant l'ordre de priorité des substituants.

3- Donner la structure, en représentation de Cram, des composés **2(R)** et **2(S)**.

4- Ce mélange 2(R) + 2(S) est-il optiquement actif ?

## Travaux Dirigés

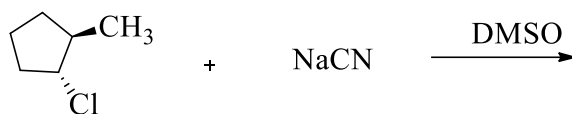
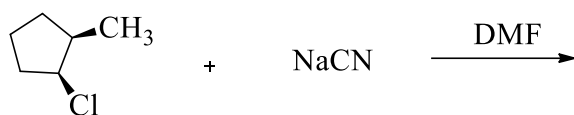
### Exercice 3

On dispose de 2-chloropropane. On le fait réagir avec de la soude diluée à froid en solution aqueuse.

- 1- Écrire l'équation de réaction et identifier le produit formé en donnant son nom et sa formule.
- 2- Quel est le nom donné au mécanisme probable de cette réaction ?
- 3- Donner le mécanisme de cette réaction.
- 4- Quelle est la classe de l'alcool obtenu ?

### Exercice 4

Compléter les équations suivantes et préciser pour chaque réaction s'il s'agit d'une  $S_N1$  ou  $S_N2$  ? Justifier.



**TD N°6**

**Elimination + Addition électrophile**

**Exercice 1**

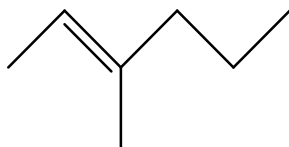
On chauffe, en présence de potasse (KOH) dissoute dans l'éthanol, du (2R, 3S) -2-bromo-3-méthylpentane. La réaction ayant lieu est E<sub>2</sub>. Donner son mécanisme et représenter le produit majoritaire formé.

**Exercice 2**

Quels sont les stéréoisomères obtenus par hydrogénation catalytique du (E)-3,4-diméthylhept-3-ène ?

**Exercice 3**

On considère la molécule suivante, notée A :



a. Nommer cette molécule en précisant de quel diastéréoisomère il s'agit.

**Addition électrophile.**

b. Donner la formule topologique et nommer les produits que l'on peut obtenir par action de H-Br sur la molécule A.

c. Combien de stéréoisomères possèdent chacun des composés pouvant se former ? Justifier.

d. Quel composé se forme majoritairement ? Justifier.

e. Donner le mécanisme de l'hydratation en milieu acide de A, représenter et nommer le composé B majoritairement formé.

f. Donner la représentation de Cram des différents stéréoisomères de B en indiquant la relation de stéréoisomérisie existant entre eux. Les nommer.

**Hydrogénation**

g. Quels sont les réactifs nécessaires à l'hydrogénation catalytique d'un alcène ?

h. Donner la formule topologique et nommer le produit formé par hydrogénation catalytique de la molécule A.

## ***Travaux Dirigés***

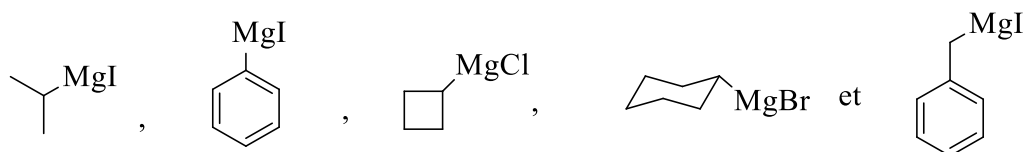
### **Exercice 4**

Représenter tous les alcènes que l'on peut obtenir lorsque l'on traite par NaOH le 3-bromo-3,4-diméthylhexane. Quel est l'isomère majoritaire ? Justifier.

**TD N°7**  
**Réaction Des Organométalliques**

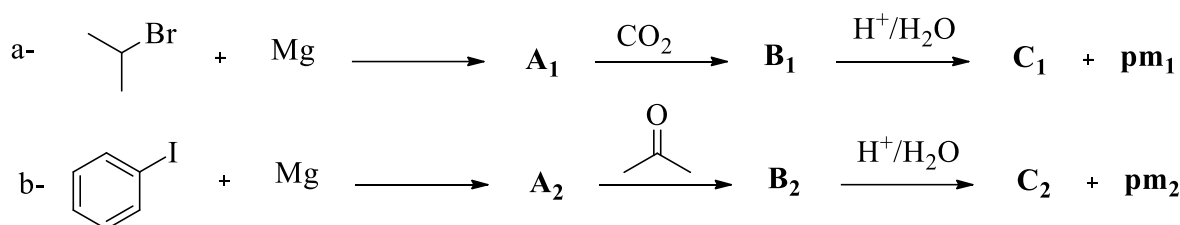
**Exercice 1**

Nommez les composés suivants :



**Exercice 2**

Complétez les réactions suivantes :

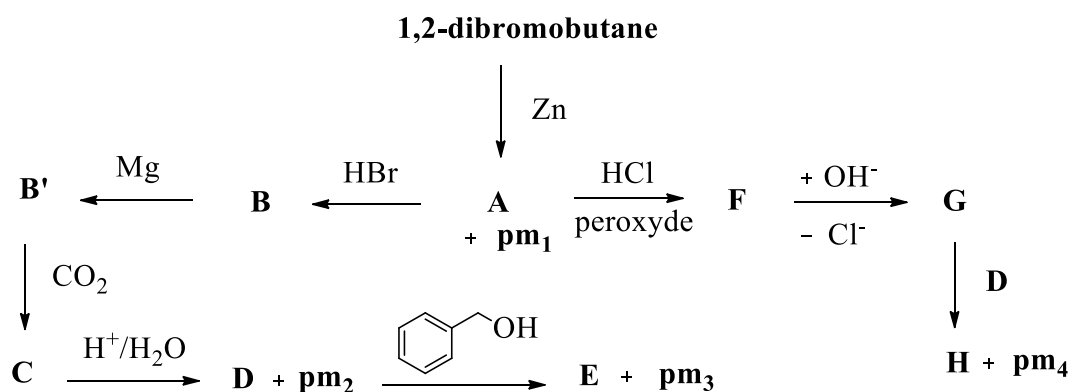


Détaillez le mécanisme de la réaction (a).

- Pm : produit minéral.

**Exercice 3**

Soit le schéma réactionnel suivant :



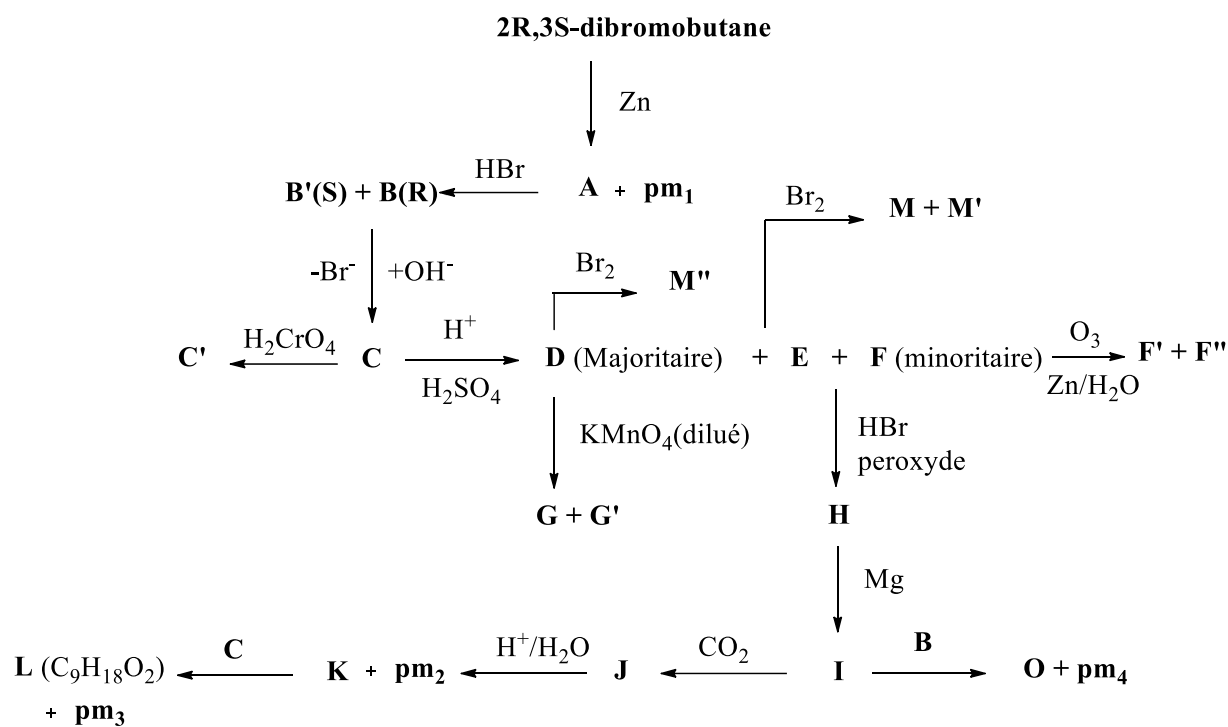
- a- Donner la structure des composés A, B, B', C, D, E, F, G, H, pm1, pm2, pm3 et pm4.
- b- Nommer les composés B', D, E et H.
- c- Détailler le mécanisme des étapes :

## Travaux Dirigés



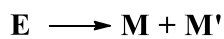
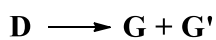
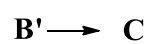
### Exercice 4

Soit le schéma réactionnel suivant :



a- Donner la structure de tous les composés organique et minéraux de ces réactions.

b- De quels types sont les réactions :



République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

**Concours national d'Accès aux Ecoles Supérieures**  
**Année universitaire 2017/2018**  
**DOMAINE : SNV-Biotechnologie**

**EPREUVE : Chimie Organique**  
**Coefficient = 1    Durée : 1h00**

**Sujet N°1**

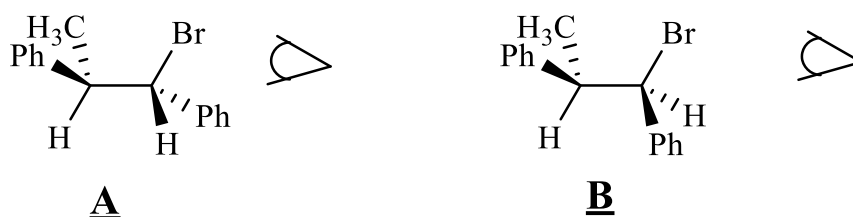
**Exercice 1 (5pts)**

On donne les acides carboxyliques suivants : acide 2-méthylpropanoïque, acide éthanoïque, acide chloroéthanoïque, acide bromoéthanoïque, acide dichloroéthanoïque.

- 1) Écrire les formules topologiques de ces composés.
- 2) Classer ces composés par ordre croissant d'acidité en leur attribuant une valeur de pKa parmi les valeurs suivantes : 4,86 ; 4,76 ; 3,17 ; 2,90 ; 2,86 ; 1,25. Justifier votre réponse.

**Exercice 2 (7pts)**

- 1) Indiquer selon les règles de Chan, Ingold et Prélog la configuration absolue des carbones asymétriques des composés suivants :



- 2) Quelle est la relation stéréochimique qui existe entre **A** et **B** ?
- 3) Représenter **A** et **B** en projection de Newman selon l'axe reliant les carbones asymétriques.
- 4) Le traitement du composé **A** par une base forte à chaud dans un solvant polaire aprotique, conduit au produit **C** :
  - a) Établir la structure du produit **C** et indiquer le type de mécanisme de cette réaction

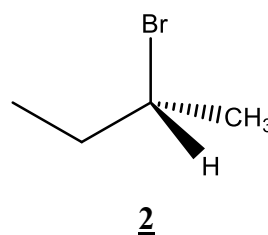
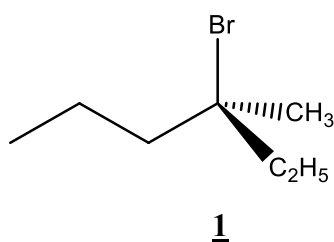
## Travaux Dirigés

b) Nommer le produit **C** selon la nomenclature systématique (IUPAC).

### Exercice 3 (8pts)

L'action de la soude diluée en solution aqueuse sur les composés **1** et **2** conduit aux composés **3** et **4** respectivement et donne lieu :

- Pour le premier composé **1**, à une équation de vitesse de la forme :  $v = k [\text{substrat}]$
- Pour le second composé **2** : à une équation de vitesse de la forme :  $v' = k' [\text{substrat}] [\text{soude}]$ .



- 1) Identifier le type de réaction mis en jeu.
- 2) Donner le mécanisme des deux réactions et la configuration des composés **3** et **4** obtenus.
- 3) Quel type de solvant utilise-t-on pour chaque réaction ?

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

**Concours national d'Accès aux Ecoles Supérieures**

**Année universitaire 2017/2018**

**DOMAINE : SNV-Biotechnologie**

**EPREUVE : Chimie Organique**

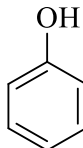
**Coefficient = 1     Durée : 1h00**

**Sujet N°2**

**Exercice 1 (6pts)**

On compare l'acidité des composés suivants : phénol, 4-méthoxyphénol, 4-méthylphénol, 4-nitrophénol.

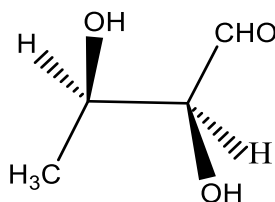
- 3) Écrire les formules topologiques de ces 4 composés.
- 4) Classer ces composés par ordre croissant d'acidité. Justifier votre réponse.
- 5) Écrire les formules mésomères limites de la molécule du phénol (**A**):



**(A)**

**Exercice 2 (6pts)**

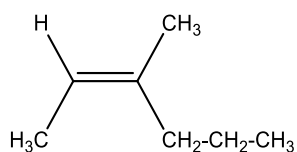
- 1) Représenter tous les stéréoisomères de configuration de 2,3-dihydroxybutanal en Fischer et indiquer la relation de stéréoisomérisie existant entre chaque structure.
- 2) Donner les représentations de Newman et de Fischer de 2S, 3R-dihydroxybutanal (**B**).



**(B)**

**Exercice 3 (8pts)**

On considère la molécule suivante, notée (**A'**) :



**(A')**

- 1) Nommer cette molécule en précisant de quel diastéréoisomère il s'agit.
- 2) Donner la formule topologique et nommer les produits que l'on peut obtenir par action de H-Br sur la molécule (**A'**).
- 3) Combien de stéréoisomères possèdent chacun des composés pouvant se former ? Justifier.
- 4) Quel composé se forme majoritairement ? Justifier.
- 5) Quels sont les stéréoisomères obtenus par hydrogénation catalytique de (**A'**) ?
- 6) Représenter et nommer le composé (**B'**) majoritairement formé par l'hydratation en milieu acide de (**A'**) ?

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

**Concours national d'Accès aux Ecoles Supérieures**

**Année universitaire 2017/2018**

**DOMAINE : SNV-Biotechnologie**

**EPREUVE : Chimie Organique**

**Coefficient = 1     Durée : 1h00**

### **Sujet N° 3**

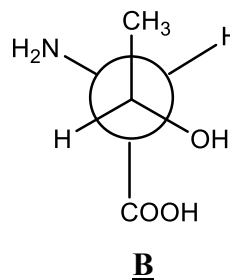
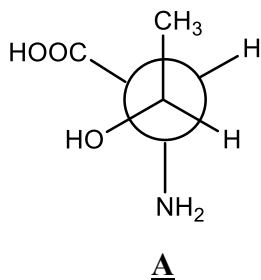
#### **Exercice 1 (6pts)**

On compare l'acidité des composés suivants : l'acide 4-chlorobutanoïque, le propyne, le propan-2-ol, et le 3-cyanophénol.

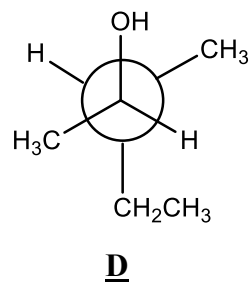
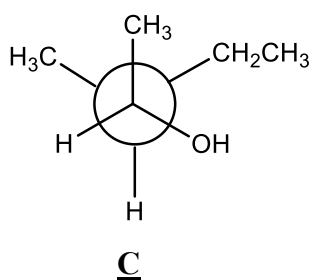
- 1) Ecrire les formules topologiques de ces 4 composés.
- 2) Classer ces composés par ordre croissant d'acidité en leur associant une valeur de pKa parmi les valeurs suivantes : 4,5 ; 25,5 ; 17,1 ; 8,6. Justifier votre réponse.

#### **Exercice 2 (6pts)**

- 1) Convertir les molécules suivantes en représentation de Cram puis les nommer en précisant leur configuration absolue (R/S).
- 2) Quelle relation existe-t-il entre les molécules A et B, C et D?

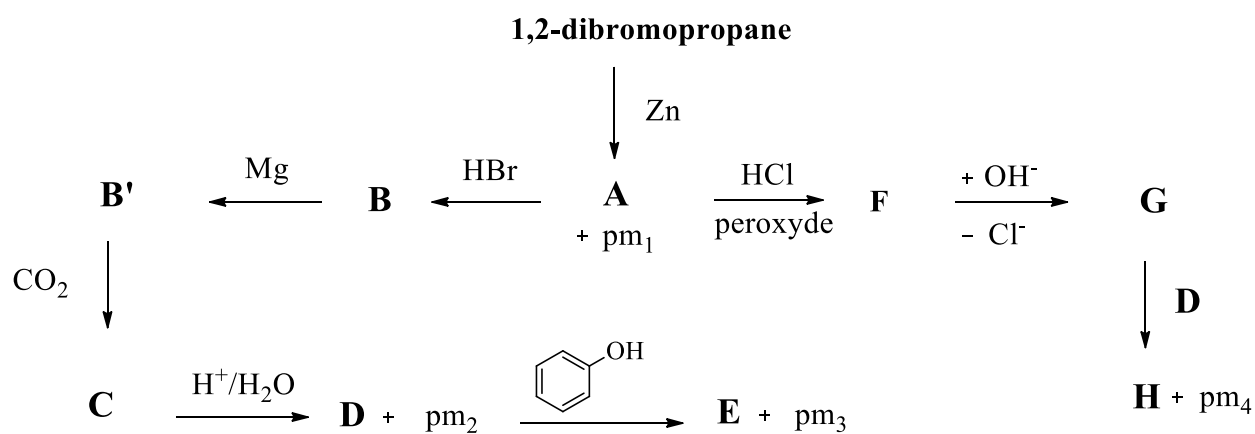


## Travaux Dirigés



### Exercice 3 (8pts)

Soit le schéma réactionnel suivant :



▪ pm : produit minéral

d- Donner la structure des composés A, B, B', C, D, E, F, G, H, pm<sub>1</sub>, pm<sub>2</sub>, pm<sub>3</sub> et pm<sub>4</sub>.

e- Nommer les composés B', D, E et H.

## Références (Livres, sites internet)

- [1] P. Arnaud, *Cours « Chimie organique »*, 18<sup>ème</sup> éd. Dunod, 2009.
- [2] P. Arnaud, « *Exercices de chimie organique* », 4<sup>ème</sup> éd. Dunod, 2010.
- [3] K.P.C. Vollhardt, N. E. Schore, C. Eskenazi, « *Traité de chimie organique* », 5<sup>ème</sup> éd. De Boeck Université, 2009.
- [4] J. Mc Murry, E. Simanek, « *Chimie organique Les grands principes -Cours et exercices corrigés* », 2<sup>ème</sup> éd. Dunod, 2007.
- [5] P. Krausz, R. Benhaddou, R. Granet, « *Mini manuel de chimie organique, Cours + Exo* ». Dunod, Paris, 2008.
- [6] N. Lubin-Germain, J. Uziel, « *Chimie organique en 25 fiches* ». Dunod, Paris, 2008.
- [7] É. Marche, « *Chimie organique, cours, exercices, annales et QCM corrigés* ». Dunod, Paris, 2005.
- [8] A. Ammi-Said, « *Ammi-Chimie* », 1<sup>ère</sup> éd, 2014.
- [9] <https://fr.slideshare.net/lahrichiMohammed/peuchmaur-marine-p04>. Consulté le 15/07/2019.
- [10] <https://www.unine.ch/files/live/sites/macrochem/files/shared/Cours/Nomenclature.pdf>. Consulté le 15/07/2019.
- [11] <http://www.univ-lemans.fr/fr/index.html>. Consulté le 14/07/2019.
- [12] <http://www.chimie-briere.com/TD2002-03/Molecules/serie8/SERIE%208.htm>. Consulté le 12/07/2019.
- [13] [http://kelou73.free.fr/Livres\\_Profs/TermS/p3s2%20-%20Chiralite.pdf](http://kelou73.free.fr/Livres_Profs/TermS/p3s2%20-%20Chiralite.pdf). Consulté le 11/07/2019.
- [14] [http://perso.numericable.fr/chimorga/Niveau\\_L1/confor/conf.php](http://perso.numericable.fr/chimorga/Niveau_L1/confor/conf.php). Consulté le 15/07/2019.
- [15] <http://membres.lycos.fr/nico911/chorga.html>. Consulté le 15/07/2018.
- [16] <http://nadia-boulekras.e-monsite.com/medias/files/4-substitution-nucleophile-1.pdf>. Consulté le 19/07/2019.