

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE MINISTERE  
DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE BATNA 2  
FACULTE DE MEDECINE  
DEPARTEMENT DE PHARMACIE



# POLYCOPIE COURS DE CHIMIE ORGANIQUE

**CLASSES PREPARATOIRES**

Dr GUENFOUD FATIHA

ANNEE UNIVERSITAIRE 2020-2021



## PREFACE

Ce support de cours de chimie organique est destiné aux étudiants de la deuxième année classe préparatoire. Son contenu est conforme au nouveau programme de la nouvelle réforme entrée en vigueur depuis 2015

Dans ce support de cours, l'étudiant apprendra, dans un premier chapitre, la nomenclature des molécules en chimie organiques par l'application de règles adoptées par l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (UICPA).

Dans un second chapitre, il se familiarisera avec les représentations des molécules dans l'espace ainsi que la détermination des configurations géométriques E et Z ou absolues R et S et enfin, la chiralité, l'énantiomérisation, la diastéréoisomérisation et la projection de Fischer des molécules optiquement actives.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude des effets électroniques comme les effets inductifs et les effets mésomères ainsi que leurs différentes applications dans l'explication de la stabilité des intermédiaires réactionnels, l'acidité et la basicité des composés organiques.

Le quatrième chapitre est destiné à l'étude de quelques réactions prévues dans le programme telles que : substitution, élimination, addition et réaction compétitive entre substitution et élimination. Ces réactions permettront aux étudiants l'acquisition des notions de bases nécessaires à la compréhension des mécanismes réactionnels des réactions de la chimie organique.

Ce polycopié n'est qu'un complément de cours. Il ne pourra, en aucune façon, dispenser l'étudiant de sa présence en cours. Les applications non corrigées seront d'une manière ou d'un autre traitées soit dans la séance de cours ou dans les séances de travaux dirigés.



# Sommaire

## CHAPITRE I

### LA NOMENCLATURE

1. Les constituants d'une molécule organique .....	01
2. Les états d'hybridation de l'atome de carbone.....	01
2.1. Hybridation $sp^3$ .....	02
2.2. Hybridation $sp^2$ .....	02
2.3. Hybridation $sp$ .....	02
3. Nomenclature du carbone .....	03
4. Formules des composés organiques.....	03
4.1. Formule brute.....	03
4.2. La Formule développée.....	04
4.3. La formule semi développée .....	04
4.4. La formule topologique.....	05
5. La nomenclature .....	05
5.1. La nomenclature systématique .....	05
5.2. La nomenclature usuel (ou trivial) .....	06
6. Nomenclature des alcanes .....	06
6.1. Les radicaux alkyles.....	06
6.2. Les alcanes à chaînes linéaires .....	07
6.3. Les alcanes à chaînes ramifiés .....	07
6.4. Les alcanes cycliques .....	09
7. Nomenclature des alcènes.....	09
7.1. Alcènes linéaires .....	09
7.2. Alcènes ramifiés .....	09
7.3. Alcènes cycliques .....	10
8. Nomenclature des alcynes.....	10
9. Nomenclature des halogénoalcanes .....	11
10. Nomenclature des éthers-oxydes R-O-R' .....	11
11. Nomenclature des composés fonctionnels .....	12
11.1. Définition d'une fonction.....	12
11.2. Détermination du nom d'une molécule fonctionnalisée .....	13
12. Les acides carboxyliques (RCOOH).....	13

13. Les anhydrides d'acides (RCOOOCR')	14
14. Les ester (RCOOR')	14
15. Les amides (RCONR <sub>1</sub> R <sub>2</sub> )	14
16. Les halogénures d'acides ou d'acyles (RCOX, X= F, Cl, Br, I):	15
17. Les nitriles (R CN)	15
18. Les aldéhydes (RCOH)	15
19. Les cétone (RCOR')	16
20. Les alcools (ROH)	16
21. Les amines (RNH <sub>2</sub> )	17
21.1. Les amines primaires	18
21.2. Les amines secondaires et tertiaires	18
22. Les dérivés substitués du benzène	19
22.1. Dérivés monosubstitué	19
22.2. Dérivés disubstitués	20
23. Les composés polyfonctionnels	20
23.1. Plusieurs groupements fonctionnels identiques	20
23.2. Plusieurs groupements fonctionnels différents	21
Exercice	25

## CHAPITRE II

### STEREOCHIMIE DES MOLECULES ORGANIQUES

1. Isométrie structurale (ou de constitution)	27
1.1. L'isométrie de chaîne	27
1.2. L'isométrie de position	27
1.3. L'isométrie de fonction	28
1.4. Tautomérie	28
2. Détermination du degré (ou nombre) d'insaturation (DI ou NI)	29
3. Les Différents Représentation Des Molécules Dans L'espace	30
3.1. Représentation projective ou convention de Cram	30
3.2. Représentation perspective (ou perspective cavalière)	31
3.3. Représentation de Newman	33
3.4. Représentation de Fischer (représentation des sucres)	34
3.4.1. Représentation des composés à 1 carbone sp <sup>3</sup>	35
3.4.2. Représentation de Fischer des composés à plusieurs carbones	35

4. Isomérisme stérique ou stéréoisomérisme.....	36
4.1. Stéréoisomères de conformation .....	37
4.1.1. Cas des hydrocarbures linéaires .....	37
4.1.2. Cas des cycles .....	40
4.1.2.1. La conformation chaise .....	40
4.1.2.2. La conformation bateau .....	40
4.1.3. Interaction diaxiale 1-3 .....	41
4.1.3.1. Cas d'un cyclohexane monosubstitué .....	41
4.1.3.2. Cas d'un cyclohexane disubstitué .....	41
4.2. Stéréoisomères de configuration .....	42
4.2.1. Chiralité et Enantiomérisme .....	42
4.2.2. Enantiomères .....	43
4.2.2.1. Activité optique ou pouvoir rotatoire .....	43
4.2.2.2. Carbone asymétrique.....	44
4.2.3. Cas de chiralité.....	45
4.2.3.1. Molécules possédant un atome de carbone asymétrique .....	45
4.2.3.2. Molécule possédant plusieurs atomes de carbone asymétriques .....	45
4.2.3.3. Chiralité axiale .....	46
4.3. Configuration absolue (nomenclature des énantiomères).....	47
4.4. Diastéréoisomère.....	51
5. Configuration relative .....	51
5.1. Nomenclature Erythro et threo.....	51
5.2. Nomenclature Mésos .....	52
6. Stéréoisomérisme géométrique.....	52
6.1. Isomérisme Cis-Trans des alcènes.....	53
6.2. Isomérisme Cis-Trans des cyclaniques .....	53
6.3. Isomérisme Z, E.....	54
Exercices .....	56

### CHAPITRE III

#### REACTIVITE EN CHIMIE ORGANIQUE

1. Les effets électroniques.....	60
1.1. Rappel .....	60
2. L'effet inductif .....	61

2.1. Types d'effets inductifs.....	61
2.1.1. Effet inductif attracteur (-I).....	61
2.1.2. Effet inductif donneur (+I).....	61
2.2. Classement des effets inductifs .....	61
2.2.1. Classement de l'effet inductif attracteur (-I).....	62
2.2.2. Classement de l'effet inductif donneur (+I).....	62
2.3. Facteurs influents sur l'effet inductif:.....	62
2.3.1. Electronégativité de l'élément .....	62
2.3.2. Distance .....	62
2.3.3. Nombre de groupements .....	63
3. Mésonérie et résonance .....	63
3.1. Les principaux systèmes conjugués .....	64
3.2. Conséquence de la mésonérie et de la conjugaison .....	67
4. Effet mésomère .....	67
4.1. Classement des effets mésomères .....	67
4.1.1. Effet mésomère attracteur (-M).....	67
4.1.2. Effet mésomère donneur (+M) .....	68
5. Effets électroniques et propriétés acido-basiques des composés organiques .....	68
5.1. Influence de l'effet inductif sur l'acidité.....	68
5.2. Influence de l'effet inductif sur la basicité .....	70
5.3. Influence de l'effet mésomère sur l'acidité .....	70
5.4. Influence de l'effet mésomère sur la basicité .....	71
6. Application des effets électroniques sur la stabilité des intermédiaires réactionnels .....	72
6.1. Les intermédiaires réactionnels.....	72
6.1.1. Carbocations.....	72
6.1.2. Carbanions .....	73
6.1.3. Radicaux libres.....	74
6.1.4. Les carbènes .....	75
7. Les réactifs (Nucléophiles - Électrophiles) .....	75
7.1. Les nucléophiles.....	75
7.2. Les électrophiles .....	76
8. Acido-basicité de Brönsted et de Lewis.....	76
8.1. Acido-basicité de Brönsted .....	76
8.2. Acido-basicité de Lewis.....	77
9. Orientation des réactions ou sélectivité .....	77



9.1. Régiosélectivité .....	77
9.2. Stéréosélectivité .....	78
9.3. Stéréospécificité .....	79
10. Le rôle du solvant dans les réactions chimiques .....	80
10.1. Les solvants non polaires .....	80
10.2. Les solvants polaires .....	80
10.2.1. Les solvants polaires protiques .....	80
10.2.2. Les solvants polaires aprotiques .....	80
Exercices .....	81

## CHAPITRE IV

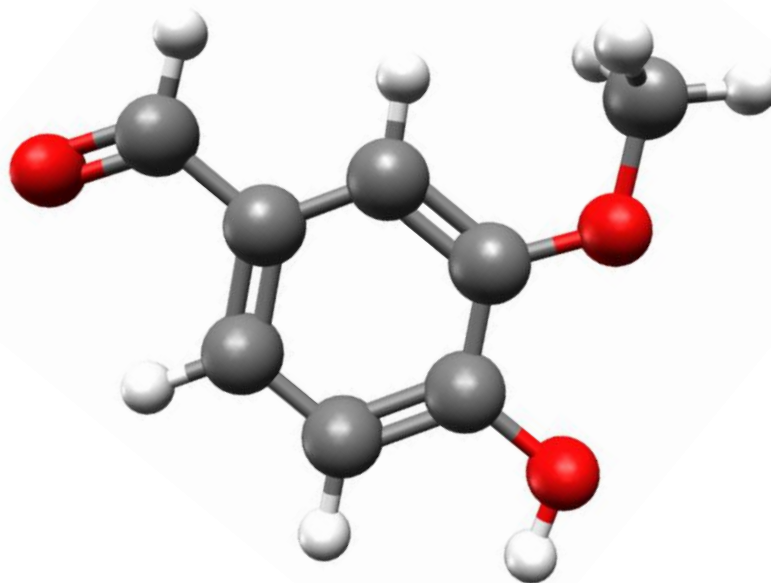
### NOTIONS DE MECANISMES REACTIONNELS

Les principaux mécanismes réactionnels .....	84
1. Réactions de substitution .....	84
1.1. Les réactions de Substitution Nucléophile (SN) .....	84
1.1.1 Substitution nucléophile d'ordre 1 (SN <sub>1</sub> ) .....	85
1.1.1.1. Facteurs influençant le mécanisme réactionnel SN <sub>1</sub> .....	87
1.1.2. Substitution nucléophile d'ordre 2 (SN <sub>2</sub> ) .....	89
1.1.2.1. Facteurs influençant le mécanisme réactionnel SN <sub>2</sub> .....	90
1.2. Les réactions de Substitution Electrophile (SE). .....	91
1.2.1. Chloration (Halogénéation) .....	92
1.2.2. Bromation (Halogénéation) .....	93
1.2.3. Nitration .....	93
1.2.4. Sulfonation .....	93
1.2.5. Alkylation (Friedel - Crafts) .....	94
1.2.6. Acylation (Friedel - Crafts) .....	94
1.2.7. Réactions de substitution électrophile sur les benzènes substitués .....	95
1.3. Les réactions de Substitution Radicalaire (SR) .....	97
2. Réactions d'addition .....	98
2.1. Réactions d'addition électrophile sur C=C .....	98
2.1.1. Addition d'un halogénure d'hydrogène H – X (hydracides halogénés) .....	98
2.1.2. Addition de dihalogènes X <sub>2</sub> .....	99
2.1.3. Addition d'eau (H <sub>2</sub> O) en milieu acide (Hydratation) .....	100
2.2. Addition nucléophile .....	101

2.3. Addition radicalaire .....	102
3. Réaction d'élimination.....	104
3.1. Mécanisme d'élimination d'ordre 1 ( $E_1$ ) .....	104
3.1.1. Facteurs influençant le mécanisme réactionnel $E_1$ .....	106
3.2. Mécanisme d'élimination d'ordre 2 ( $E_2$ ) .....	107
3.2.1. Facteurs influençant le mécanisme réactionnel $E_2$ .....	108
4. Réaction compétitif entre la substitution nucléophile et l'élimination .....	109
4.1. Compétition $SN_1$ - $E_1$ .....	109
4.2. Compétition $SN_2$ - $E_2$ .....	110
Exercices .....	111
Exercices supplémentaires .....	115
Bibliographie .....	119

# CHAPITRE I

# LA NOMENCLATURE



La chimie organique est définie comme étant la chimie des composés du carbone et de l'hydrogène (composés organiques), y compris ceux qui renferment des hétéroatomes, tels O, N, S, P, les halogènes (F, Cl, Br, I) et certains métaux (Mg, Li, Na, B, Zn, Sn, Se). Ces composés peuvent être naturels ou synthétiques et elle étudie leurs structures et leurs réactivités.

Exemples :

$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{-CH}_3$  : l'atome de l'oxygène O est un hétéroatome

$\text{Cl-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Cl}$  : l'atome de chlore Cl est un hétéroatome

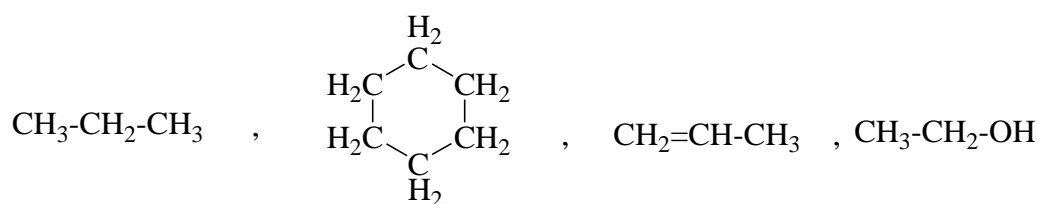
$\text{CH}_3\text{-NH}_2$  : l'atome de l'azote N est un hétéroatome

## 1. Les constituants d'une molécule organique

Une molécule organique est constituée :

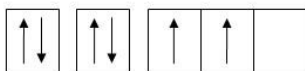
- D'un squelette carboné (chaîne principale) constitué par des enchaînements carbonés aux formes diverses (chaîne, cycle, ...).
- D'insaturations (doubles ou triples liaisons).
- De groupes fonctionnels caractéristiques des fonctions chimiques (alcool, acide, amine...)

Exemples :

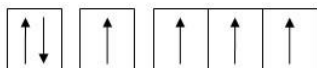


## 2. Les états d'hybridation de l'hybridation de l'atome de carbone

L'hybridation du carbone permet d'expliquer la géométrie des molécules organiques et la nature des liaisons au sein des molécules organiques. L'atome de carbone a 6 électrons dont 4 sur sa couche externe. Sa structure électronique est la suivante :



Cette configuration électronique ne permet pas d'expliquer la tétravalence du carbone. En effet, les liaisons du carbone forment un tétraèdre et sont parfaitement équivalentes. Il faut donc envisager le carbone dans un état excité avec la formation d'orbitale hybride.

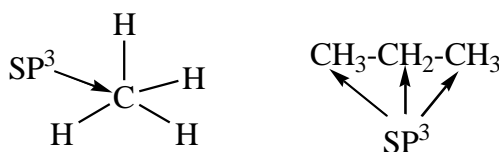


On a 3 état d'hybridation :  $SP^3$ ,  $SP^2$ ,  $SP$

### 2.1. Hybridation $sp^3$

Les orbitales p et s de la couche externe du carbone vont se recombiner pour former 4 orbitales hybrides  $sp^3$ . La géométrie de cet état d'hybridation est un tétraèdre et correspond au groupe d'arrangement  $AX_4$  dans la théorie de Gillespie (VSEPR). Les liaisons forment entre elles un angle de  $109,28^\circ$ .

Exemples:



### 2.2. Hybridation $sp^2$

Cet état permet la formation des doubles liaisons par recouvrement latéral des orbitales p non hybridées. Les 3 orbitales hybrides  $sp^2$  sont coplanaires (dans le même plan) et forment entre elles un angle de  $120^\circ$ . La géométrie correspond au groupe  $AX_3$ .

Exemples:

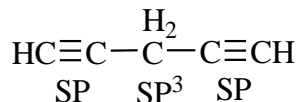


### 2.3. Hybridation $sp$

C'est l'état d'hybridation permettant la formation d'une triple liaison. Une orbitale s et une orbitale p se combinent pour former 2 orbitales  $sp$  situées sur le même axe.

Elles permettent la formation des liaisons  $\sigma$ . Les 2 orbitales p non hybridées complètent la triple liaison par recouvrement latéral et formation de 2 liaisons  $\pi$ . La géométrie correspond au groupe  $AX_2$ . La molécule formée est linéaire et rigide (pas de rotation possible).

Exemple :



### 3. Nomenclature du carbone

Un atome de carbone est dit :

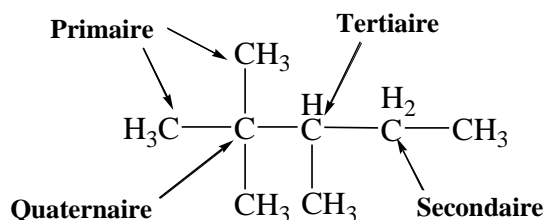
**Primaire** : s'il est lié à un seul atome de carbone

**Secondaire** : s'il est lié à deux atomes de carbone

**Tertiaire** : s'il est lié à trois atomes de carbone

**Quaternaire** : s'il est lié à quatre atomes de carbone

Exemple :



### 4. Formules des composés organiques

Il existe plusieurs formules pour représenter les composés organiques

#### 4.1. Formule brute

À tout composé organique correspond une formule brute, par exemple  $C_xH_yO_z$ , Elle indique la nature et le nombre des atomes qui constituent la molécule, mais ne donne aucun renseignement sur la nature des liaisons et la manière dont les atomes sont reliés entre eux.

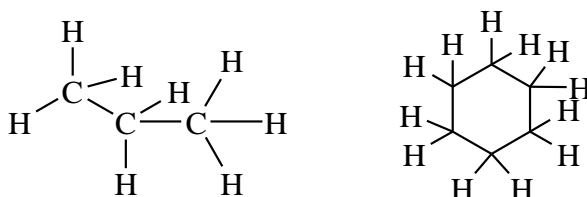
Exemples :



#### 4.2. La Formule développée

Elle donne la manière dont les atomes sont reliés entre eux. Il suffit de respecter la règle de valence des éléments qui constituent le composé (C tétravalent, H monovalent, O divalent, N trivalent...). Cette notation lourde n'a d'autre intérêt que pédagogique.

Exemples :



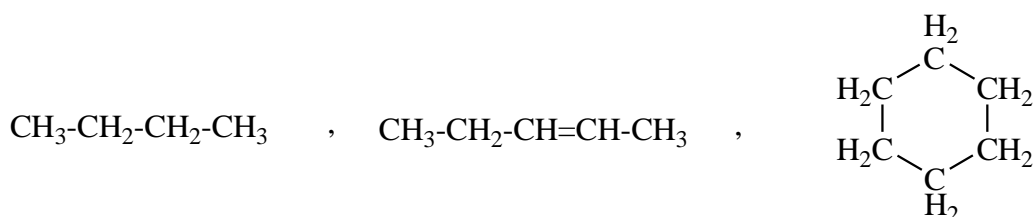
écriture développée

#### 4.3. La formule semi développée

La formule semi-développée d'une molécule représente cette molécule en montrant la nature des liaisons entre les différents groupements qui composent la molécule. C'est le mode de représentation le plus utilisé, car c'est celui qui permet de déduire le maximum d'informations (géométrie, réactivité...) en un minimum de temps.

Formule condensée ou les liaisons CH ne sont pas représentées

Exemples :



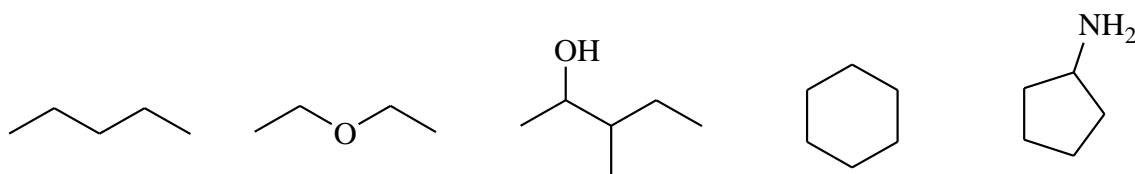
#### 4.4. La formule topologique

C'est une représentation moléculaire simplifiée utilisée en chimie organique et développée par le chimiste organicien **Friedrich Kekulé**. Une formule topologique fait abstraction de la représentation des atomes de carbone et d'hydrogène pour ne montrer que la structure du squelette. Ce type de formule très utilisé en biochimie pour représenter les grosses molécules (substances naturelles), est une représentation très simplifiée de la molécule:

- La chaîne carbonée est disposée en zigzag; c'est une ligne brisée qui peut comporter des ramifications; Les atomes de carbone et les atomes d'hydrogène qui leur sont liés ne sont pas représentés. Les liaisons multiples sont mentionnées.

- Les atomes autres que C et H figurent par leur symbole, ainsi que les atomes d'hydrogène qu'ils portent éventuellement.

Exemples :



#### 5. La nomenclature

La nomenclature est un ensemble de règles permettant de nommer, 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 permet de :

- Trouver le nom d'une molécule connaissant la structure.
- Trouver la structure d'une molécule connaissant le nom.

##### 5.1. La nomenclature systématique

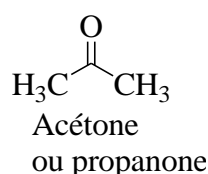
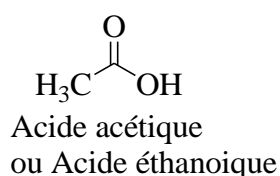
Elle a été établie par un organisme international, l'UICPA (Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée), souvent désigné par son nom anglais IUPAC (International Union for Pure and Applied Chemistry) ; afin de définir les noms des composés organiques.



## 5.2. La nomenclature usuel (ou trivial)

Le nom usuel d'un composé est un nom consacré par l'usage, il a souvent une origine historique, ou évocateur de sa source naturelle.

Exemples :



## 6. Nomenclature des alcanes

Les alcanes sont des hydrocarbures saturés (constitués de C et de H uniquement, pas de liaisons multiples), linéaires ou ramifiés, de formule brute  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ . Les alcanes portent un nom constitué de la façon suivante : **Préfixe** (indiquant le nombre de carbones de la chaîne) + **suffixe** « **ane** ». Voir le tableau 1.

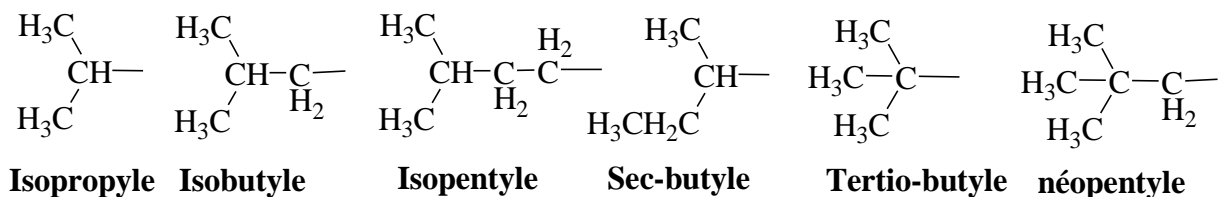
### 6.1. Les radicaux alkyles : $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ .

Si on en enlève un atome d'hydrogène à l'un des carbones de la chaîne d'un alcane, on obtient un radical monovalent appelé radical « alkyle ». Le nom de ce radical est formé en remplaçant la terminaison « **ane** » par « **yle** » dans le nom de l'alcane. Voir le tableau 1.

**Tableau 1 : Noms des principaux alcanes et radicaux alkyles**

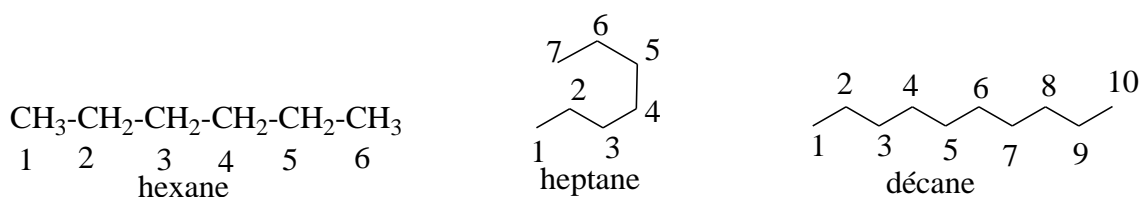
Nombre de carbone	Alcane	Radical alkyle	Nombre de carbone	Alcane	Radical alkyle
1	Méthane	Méthyle	11	Undécane	Undécyle
2	Ethane	Ethyle	12	Dodécane	Dodécyle
3	Propane	Propyle	13	Tridécane	Tridécyle
4	Butane	Butyle	14	Tétradécane	Tétradécyle
5	Pentane	Pentyle	15	Pentadécane	Pentadécyle
6	Hexane	Hexyle	16	Hexadécane	Hexadécyle
7	Heptane	Heptyle	17	Heptadécane	Heptadécyle
8	Octane	Octyle	18	Octadécane	Octadécyle
9	Nonane	Nonyle	19	Nonadécane	Nonadécyle
10	Décane	Décyle	20	Eicosane	Eicosyle

Exemples de noms spécifiques de certains radicaux alkyles ramifiés



## 6.2. Les alcanes à chaînes linéaires

Exemples :



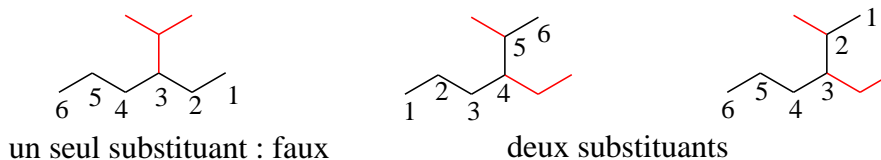
## 6.3. Les alcanes à chaînes ramifiées

Un alcane ramifié est constitué d'une chaîne principale et de substituants (groupements alkyles). Pour le nommer, on applique les règles IUPAC :

### Règle IUPAC n°1 :

La chaîne principale est toujours la chaîne carbonée la plus longue, elle porte le nom de l'alcane correspondant. Si une molécule présente deux ou plusieurs chaînes d'égale longueur, on choisit comme chaîne principale, celle qui porte le plus grand nombre de substituants.

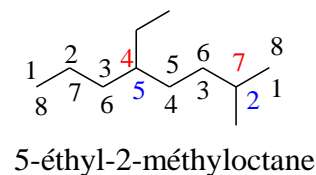
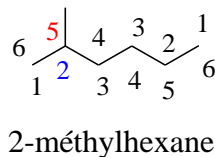
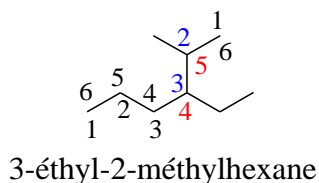
Exemple :



### Règle IUPAC n°2 :

En préfixe, on ajoute le nom (sans le « e » final) du groupement **alkyle** fixé sur la chaîne principale. On donne le plus petit indice au carbone qui porte ce groupement. Lorsqu'il y a plusieurs groupements, on numérote la chaîne dans le sens qui donne l'indice le plus faible entre les deux modes de numérotage possibles. Voir le tableau 1.

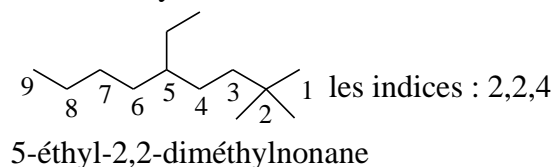
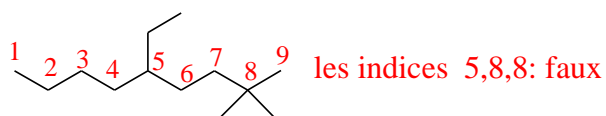
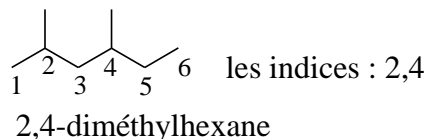
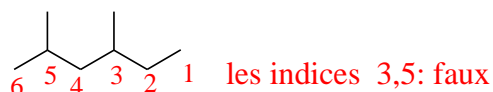
Exemples :



### Règle IUPAC n°3 :

Lorsqu'il y a plusieurs groupements identiques, on place les indices: **di, tri, tétra, penta, hexa, hepta, octo, nona, déca...** devant le nom du groupement.

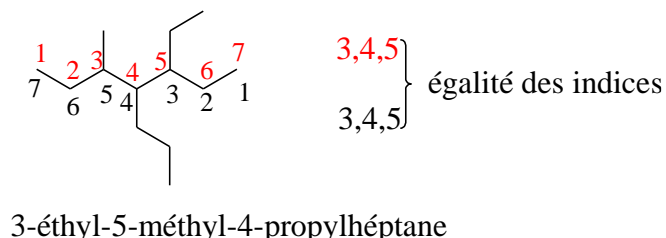
Exemples :



### Règle IUPAC n°4 :

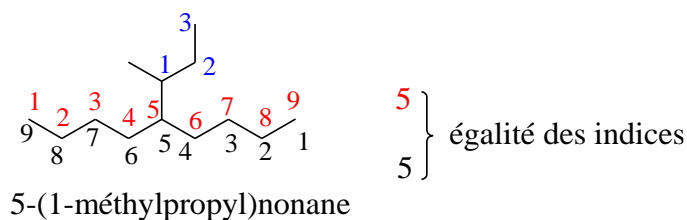
Lorsqu'il y a plusieurs chaînes latérales, on les nomme dans l'ordre alphabétique. Le plus petit nombre étant affecté au groupe placé en tête dans l'ordre alphabétique.

Exemple :



### Règle IUPAC n°5 :

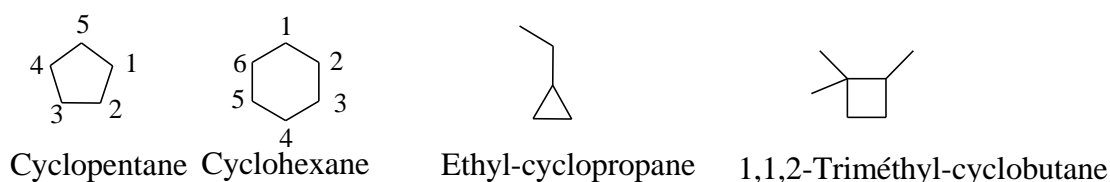
La nomenclature des chaînes latérales suit les mêmes règles que celle des chaînes principales avec la seule exception que le carbone d'attache à la chaîne principale porte le numéro 1 :



## 6.4. Les alcanes cycliques

Les alcanes cycliques sont appelés **cycloalcanes**

Exemples :



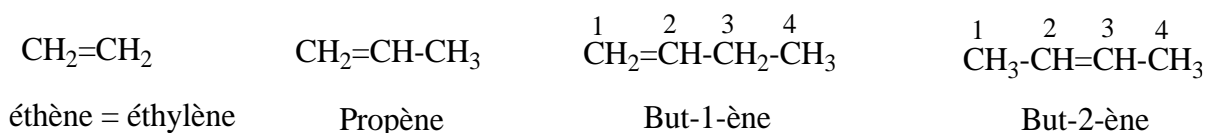
## 7. Nomenclature des alcènes

Les alcènes sont des hydrocarbures de formule brute  $C_nH_{2n}$  et avec une double liaison, on dit que la molécule est insaturée. Le suffixe de la famille est : **ène**

### 7.1. Alcènes linéaires

- La chaîne est numérotée de bout en bout et l'indice de position du premier carbone  $sp^2$  rencontré est indiqué dans le nom, juste devant **-ène**, précédé et suivi d'un tiret.
- Le sens de numérotation est celui attribuant le plus petit indice possible au carbone  $sp^2$ .

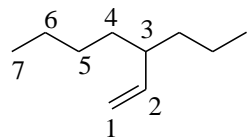
Exemples :



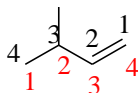
### 7.2. Alcènes ramifiés

- Le nom principal est issu de celui de la chaîne de carbone la plus longue contenant la double liaison.

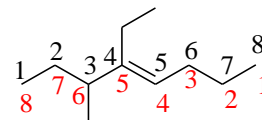
- Cette chaîne est numérotée de bout en bout de façon à attribuer le plus petit chiffre au 1er carbone  $sp^2$  rencontré, puis, si plusieurs possibilités subsistent, de façon à ce que l'ensemble des indices de position des substituants soit le plus faible possible (même règle que pour les alcanes).



3-Propylhept-1-ène

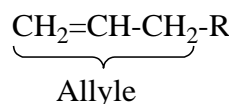
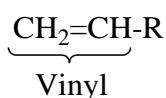


3-Méthylbut-1-ène



4-Ethyl-3-méthyl-oct-4-ène

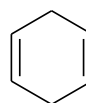
- Certains enchaînements contenant une double liaison portent un nom d'usage parfois retrouvé dans certains noms :



### 7.3. Alcènes cycliques



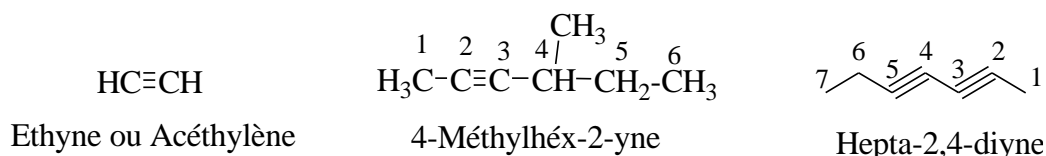
Cyclobutène



Cyclohexa-1,4-diène

## 8. Nomenclature des alcynes :

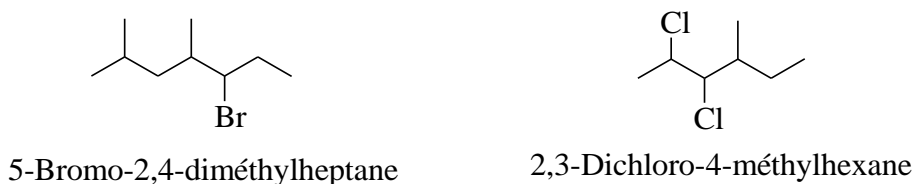
- Les alcynes sont des HC insaturés de formule brute  $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$  comportant une liaison triple  $\text{C}\equiv\text{C}$ . Le nom se déduit de celui de l'alcane en remplaçant le suffixe "**ane**" par "**yne**" dans la plus longue chaîne carbonée contenant la liaison multiple.
- La position de la triple liaison dans la chaîne principale est indiquée par un indice placé avant le suffixe «**yne**».
- Les atomes de carbone portant la triple liaison doivent avoir les plus petits indices.
- Le 1<sup>er</sup> terme est l'éthyne, pour lequel on utilise en pratique le nom usuel, acétylène, d'où l'appellation de composés « acétyléniques » donnée parfois aux alcynes.



## 9. Nomenclature des halogénoalcanes

Les halogénoalcanes sont nommés de la même façon que les alcanes e considérant l'halogène comme un substituant sur la chaîne carbonée principale.

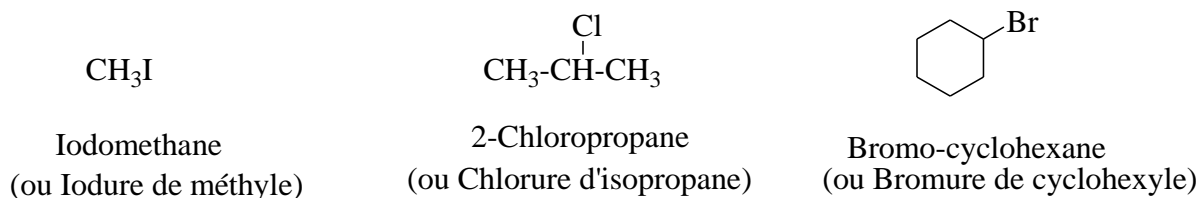
Exemples :



Beaucoup d'hlogénoalcanes simples sont aussi nommés en tant qu'halogénures d'alkyles.

Exemple :

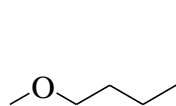
$\text{CH}_3\text{I}$  peut être nommé iodométhane ou iodure de méthyle



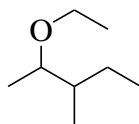
## 10. Nomenclature des éthers-oxydes R-O-R'

La fonction éther est celle où un oxygène est compris entre deux chaînes de carbones. Pour nommer un éther vous devez déterminer la chaîne de carbones la plus longue de part et d'autre de l'oxygène celle-ci étant alors la chaîne principale, pour ensuite considérer l'oxygène ainsi que tout ce qui s'y rattache comme un substituant.

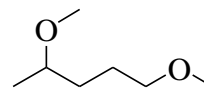
Exemples :



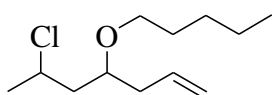
1-Méthoxybutane



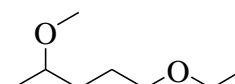
2-Ethoxy-3-méthylpentane



1,4-Diméthoxypentane



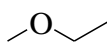
6-Chloro-4-pentyloxyhept-1-ène



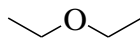
1-Ethoxy-4-méthylpentane

Il existe une autre méthode pour nommer les molécules simples renfermant la fonction éther. Dans cette nomenclature, on donne à l'oxygène le nom « oxyde », qui est écrit en premier, puis les groupements carbonés sont énumérés selon l'ordre alphabétique.

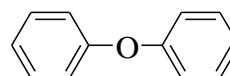
Exemples :



Oxyde d'éthyle  
et de méthyle



Oxyde de diéthyle  
(Ether diéthylique)



Oxyde de diphényle  
(Ether diphénylique)

## 11. Nomenclature des composés fonctionnels

### 11.1. Définition d'une fonction

Lorsque le carbone est lié par une simple ou une multiple liaison à un hétéro élément (O,N,S,X), nous obtenons un groupement fonctionnel en fonction. Le groupement fonctionnel peut être aussi composé d'une combinaison d'un nombre réduit d'hétéroatomes :

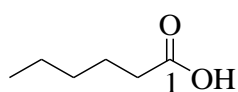
## 11.2. Détermination du nom d'une molécule fonctionnalisée

- 1) Déterminer la fonction principale : suffixe
- 2) Déterminer la structure de base : chaîne ou cycle
- 3) Nommer les substituants
- 4) Numéroté
- 5) Assembler les noms des substituants selon l'ordre alphabétique.

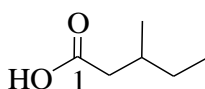
## 12. Les acides carboxyliques (RCOOH)

- L'acide est nommé en remplaçant le "e" final du nom de l'hydrocarbure correspondant par "oïque" et en faisant précéder le nom ainsi obtenu du mot **acide**.
- La chaîne principale de l'hydrocarbure est choisie de telle façon qu'elle contienne le groupe -COOH, puis d'après les critères habituels.
- L'atome de carbone du groupe -COOH (carbone fonctionnel) porte toujours le numéro 1.

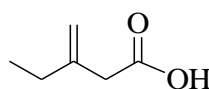
Exemples :



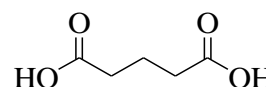
Acide hexanoïque



Acide 3-méthylpentanoïque



Acide 3-éthylbut-3-énoïque



Acide pentanedioïque

- Un certain nombre d'acides (mono ou dicarboxylique) ont des noms usuels qui doivent toujours être employés de préférence au noms systématiques. En voici quelques exemples :

H-COOH	Acide formique (méthanoïque)
CH <sub>3</sub> -COOH	Acide acétique(éthanoïque)
CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -COOH	Acide propionique (propanoïque)
CH <sub>2</sub> =CH-COOH	Acide acrylique (propénoïque)
HOOC-COOH	Acide oxalique (éthanedioïque)
HOOC-CH <sub>2</sub> -COOH	Acide malonique (propanedioïque)
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> COOH	Acide benzoïque (benzène carboxylique)



### 13. Les anhydrides d'acides (RCOOOCR')

Les anhydrides d'acide sont formés par condensation de deux molécules d'acides. Leur nomenclature est très simple, il suffit de remplacer le mot **acide** par **anhydride** et de conserver le reste de la nomenclature de l'acide de base.

Exemples:

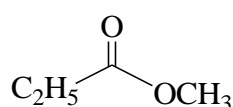
$\text{CH}_3\text{-CO-O-CO-CH}_3$  Anhydride éthanoïque (Acétique)

$\text{CH}_3\text{-CO-O-CO-C}_6\text{H}_5$  Anhydride éthanoïque et benzoïque

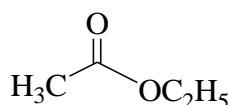
### 14. Les ester (RCOOR')

Les esters sont nommés en remplaçant, dans le nom de l'alcane, la terminaison **-ane** par la terminaison **-anoate** et en faisant suivre cette dénomination par le nom du groupe alkyle ou aryle.

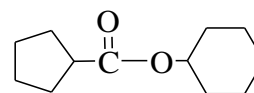
Exemples :



Propanoate de méthyle



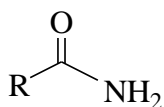
Ethanoate d'ethyle



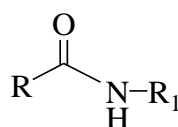
Cyclopentanecarboxylate  
de Cyclohexyle

### 15. Les amides (RCONR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>)

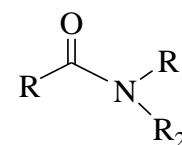
Un amide résulte du remplacement du groupement hydroxyle d'un acide carboxylique par une amine (R-CO-NRR'). Le suffixe "**amide**" remplace le suffixe "**oïque**". Il existe 3 classes d'amides :



Amide primaire

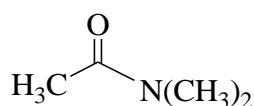


Amide secondaire

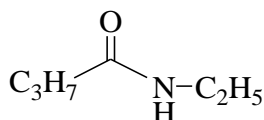


Amide tertiaire

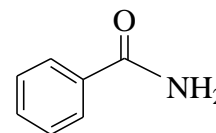
Exemples :



*N,N*-Diméthyl-éthanamide



*N*-Ethyl-butylamide

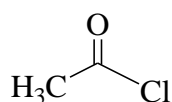


Bézzamide

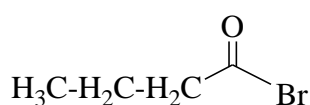
## 16. Les halogénures d'acides ou d'acyles (RCOX, X= F, Cl, Br, I)

- Le remplacement dans un **acide carboxylique**, du groupe **-OH** par un halogène X (**F, Cl, Br, I**), engendre un halogénure d'acide.
- Ces composés sont nommés en faisant suivre le nom de l'anion halogénure (**fluorure, chlorure, bromure, iodure**) de celui du groupe **alcoyle R-CO-** auquel il est relié.
- Le nom usuel du groupe alcoyle R-CO- est acyle, d'où la nomination halogénure d'acyle.

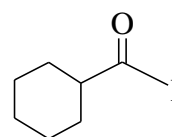
Exemples :



Chlorure d'éthanoyle  
ou chlorure d'acétyle



Bromure de butanoyle

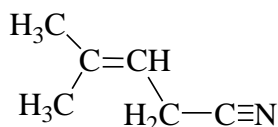


Iodure de cyclohexane  
carbonyle

## 17. Les nitriles (R CN)

On les nomme en ajoutant la terminaison **nitrile** au nom de l'hydrocarbure correspondant.

Exemple :



4-Méthylpent-3-ène nitrile

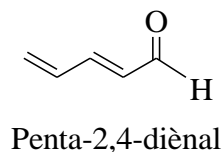
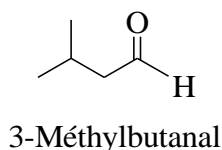


Cyanure d'allyle

## 18. Les aldéhydes (RCOH)

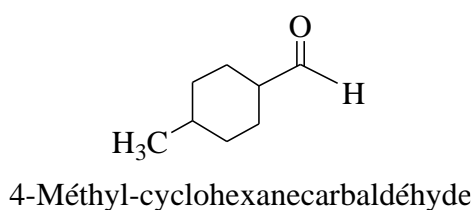
- La chaîne carbonée la plus longue contenant le groupement carbonyle
- On remplace le « e » final de l'alcane correspondant par « **al** »
- Si ramifications : le carbone fonctionnel, porte l'indice 1, ce qui détermine les indices de positions des ramifications.

Exemples :



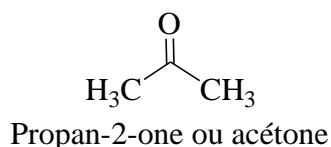
- Les aldéhydes cycliques dans lesquels la fonction est liée directement à un cycle sont nommés en ajoutant la terminaison **carbaldéhyde** au nom du cycle.

Exemple :

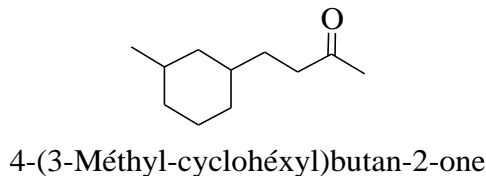
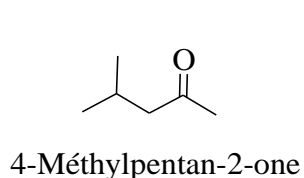


## 19. Les cétones (RCOR')

- Le suffixe de la famille est **-anone** ou **-an-x-one**, avec indication de x, indice de position du carbone de C=O si nécessaire. Le premier terme est l'acétone :



- Les cétones sont nommées en considérant la chaîne linéaire de carbones la plus longue qui contient le carbone de la fonction, numérotée de bout en bout en veillant à affecter au carbone de la fonction (C=O) le plus petit indice possible.

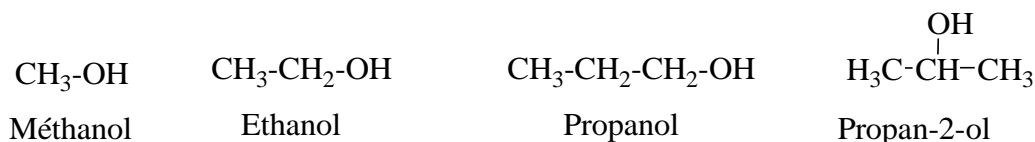


## 20. Les alcools (ROH)

- Un alcool est caractérisé par la présence du groupement fonctionnel –OH, OH étant porté par un carbone  $sp^3$ . Le groupement OH est appelé groupement hydroxyle. Le suffixe de la famille est **-anol**, ou **-an-x-ol**, x étant l'indice de position du carbone portant OH.

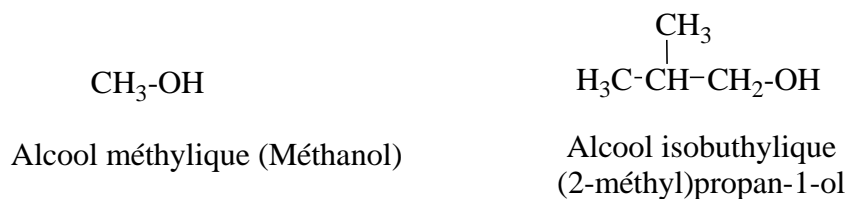
- Les alcanols les plus simples sont le méthanol en C<sub>1</sub> et l'éthanol en C<sub>2</sub>. A partir du propanol, il est nécessaire de numéroter la chaîne de carbone de bout en bout et d'indiquer la position de OH dans le nom juste avant « **ol** ».

Exemples :



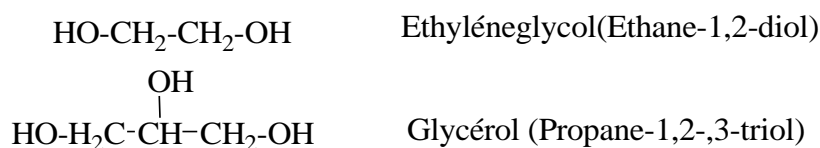
- On peut également nommer les alcools simples (monoalcools) de la forme ROH en faisant précéder du mot alcool le nom du groupe, complété de la terminaison **ique**

Exemples :



- Certains alcools portent des noms d'usage utilisés préférentiellement

Exemples :



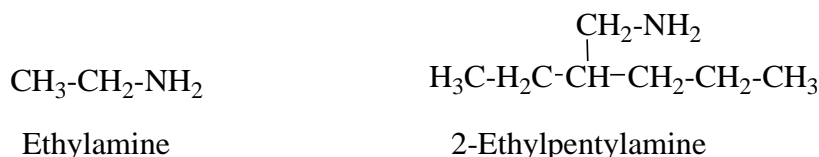
## 21. Les amines (RNH<sub>2</sub>)

- Les amines sont des composés comportant un azote, relié à des carbones ou à des hydrogènes. On distingue trois grands groupes d'amines, en fonction du nombre de carbones reliés à l'azote :
- Les amines primaires, R-NH<sub>2</sub> ;
- Les amines secondaires RR'NH ;
- Les amines tertiaires, RR'R''N, avec R, R' et R'' ≠ H.

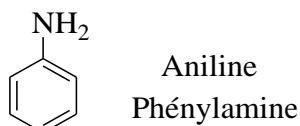
## 21.1. Les amines primaires

- Sont nommées en ajoutant la terminaison **amine** au nom du groupe R (ou Ar). Si le groupe R est ramifié, sa chaîne principale doit contenir le carbone lié au groupe NH<sub>2</sub> ; ce carbone porte toujours le numéro 1 de sorte que l'on ne donne pas d'indice de position à la fonction.

Exemples :



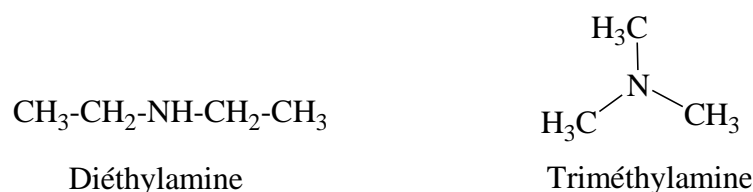
- Certaines amines primaires ont des noms d'usage préférentiellement :



## 21.2. Les amines secondaires et tertiaires

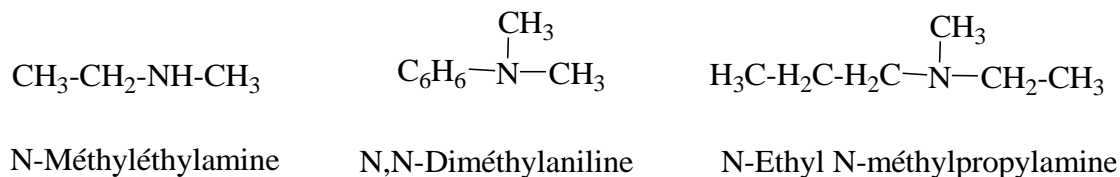
- Si elles sont symétriques (les deux ou les trois groupes R identiques), les amines secondaires ou tertiaires sont nommées selon la même règle que les amines primaires, mais en faisant précéder le nom des groupes R du préfixe multiplicateur **di** ou **tri** :

Exemples :



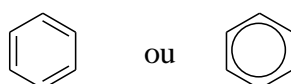
- Si elles sont mixtes (groupes R non tous identiques), elles sont considérées comme des dérivés de l'amine primaire qui pourrait être formée avec le groupe R le plus long ou le plus complexe, substituée sur l'atome d'azote (on dit substituée à l'azote) par les autres groupes.
- On énonce les noms de ces autres groupes devant celui de l'amine primaire, en les faisant précéder de la lettre N (azote), éventuellement répétée.

Exemples :



## 22. Les dérivés substitués du benzène

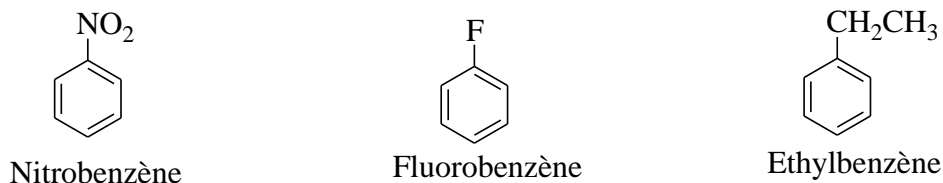
Leur nom générique est ARENES. Le terme le plus simple est le benzène



### 22.1. Dérivés monosubstitués

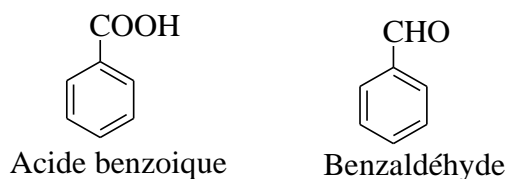
- On différencie les composés substitués par un substituant (halogènes, alcoxy, alkyles...) et ceux substitués par une fonction (aldéhyde etc).
- Le nom des premiers est formé comme suit : **nom du substituant suivi de benzène**

Exemples :



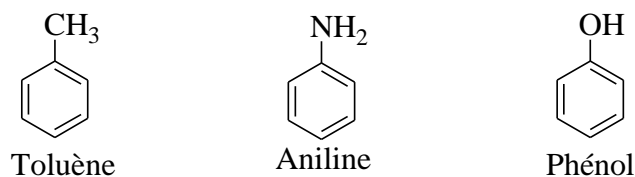
- Le nom des seconds est habituellement formé par **benz-ou benzo, suivi du nom de la fonction.**

Exemples :



- Il est à noter que beaucoup de composés de cette famille portent un nom usuel.
- Les six sommets du benzène étant équivalents, la place du substituant n'a pas à être mentionnée.

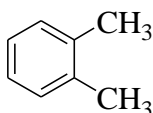
Exemples :



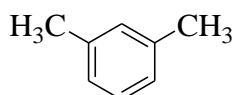
## 22.2. Dérivés disubstitués

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

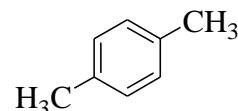
Exemples :



*o*-Xylène  
1,2-diméthylbenzène



*m*-Xylène  
1,3-diméthylbenzène



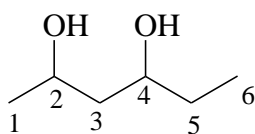
*p*-Xylène  
1,4-diméthylbenzène

## 23. Les composés polyfonctionnels

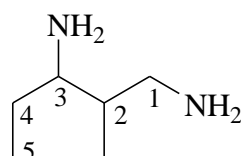
### 23.1. Plusieurs groupements fonctionnels identiques

- On utilise les multiplicateurs **di**, **tri**, **tétra**, **penta**, **hexa** etc... placés devant le suffixe, précédés des indices de position des groupements fonctionnels.
- La chaîne principale est la chaîne de carbone la plus longue contenant soit tous les carbones de la fonction pour les fonctions qui en comportent un (-COOH, -CHO etc), soit tous les carbones portant le groupement fonctionnel (pour les fonctions telles que -OH, -NH<sub>2</sub>, etc).
- Elle est numérotée de bout en bout dans le sens qui fait attribuer les plus petits indices possibles aux carbones des fonctions (ou aux carbones qui portent le groupement fonctionnel).

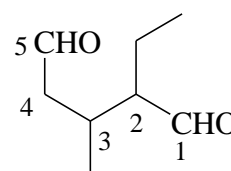
Exemples :



Hexane-2,4-diol



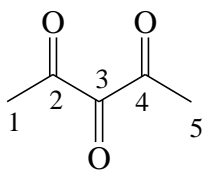
2-Méthylpentane-1,3-diamine



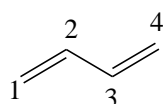
2-Ethyl-3-méthylpentanedial

### Remarque :

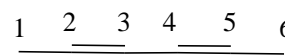
Par rapport à propan-1-ol par exemple, on ajoute un « e » après « an » car suivi d'une consonne (hexanediol).



Pentane-2,3,4-trione



Buta-1,3-diene



Hexa-2,4-diyne

**Remarque :**

Par rapport à but-2-ène par exemple, on ajoute un « a » après « but » car suivi d'une consonne (butadiène).

**23.2. Plusieurs groupements fonctionnels différents**

- Une des fonctions sera prioritaire (choisie en fonction du tableau 2 suivant) et son suffixe figurera à la fin du nom.
- Les autres seront les fonctions secondaires et elles figureront dans le nom en tant que substituant (dans le préfixe).
- La plus longue chaîne linéaire de carbones qui va donner la racine du nom :
  - 1) Contient obligatoirement le C de la fonction prioritaire (ou le C la portant)
  - 2) Contient un maximum des liaisons multiples présentes (doubles ou triples)
  - 3) Ne contient pas forcément la ou les fonctions secondaires

**Tableau 2 : Classement des fonctions chimiques**

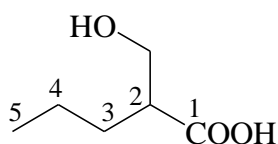
Ordre	Fonction chimique	formule	Suffixe	Préfixe
1	Acide carboxylique	RCOOH	oïque	carboxy
2	Anhydride d'acide	R <sub>1</sub> COOCR <sub>2</sub>	Anhydride	
3	Ester	R <sub>1</sub> COOR <sub>2</sub>	Oate	alkyloxy
4	Halogénure d'acide	RCOX	oyle	Formyl
5	Amide	RCONH <sub>2</sub>	Amide	Carbamoyl
6	Nitrile	R—C≡N	Nitrile	Cyano
7	Aldéhyde	RCOH	al	formyl
8	Cétone	R <sub>1</sub> COR <sub>2</sub>	one	Oxo
9	Alcool	R-OH	ol	Hydroxy
10	Amine	NR <sub>1</sub> R <sub>2</sub> R <sub>3</sub>	Amine	-amino
11	Ether oxyde	R <sub>1</sub> -O-R <sub>2</sub>	-	Oxa
12	Alcène	-CH=CH-		
13	Alcyne	-C≡C-		
14	Alcane	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -		
15	Composés halogénés	R-X	-	Halo



**Remarque :**

- La fonction aldéhyde, si elle ne fait pas partie de la chaîne principale est désignée par le terme « **formyl** » en préfixe.
- Le plus petit indice possible est attribué à la fonction prioritaire, puis au C sp<sup>2</sup> ou sp, pour l'indication de l'insaturation éventuelle puis aux substituants.

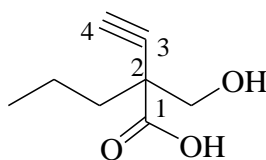
Exemple :



Acide 2-(Hydroxyméthyl)pentanoïque

- La fonction prioritaire est la fonction acide, la chaîne linéaire de carbone la plus longue est en C<sub>5</sub>. Là encore la parenthèse est fondamentale : elle indique que le groupe hydroxy est bien le substituant du groupe méthyle, et non de la chaîne principale en C<sub>5</sub>.

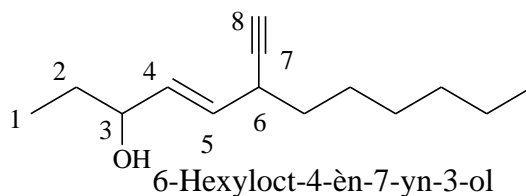
Exemple :



Acide 2-(Hydroxyméthyl)-2-propylbut-3-ynoïque

- La fonction prioritaire est la fonction acide, la chaîne linéaire de carbone la plus longue contenant la triple liaison est en C<sub>4</sub> (racine but).

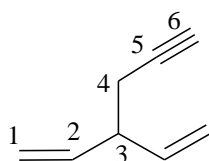
Exemple :



- La fonction prioritaire est la fonction alcool
- La chaîne linéaire de carbone la plus longue contenant la double et la triple liaison est en C<sub>8</sub> (racine oct).

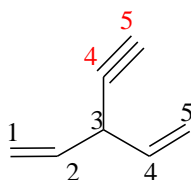
- Cette chaîne est numérotée de bout en bout, en veillant à attribuer le plus petit indice possible (soit 3) au carbone portant le groupe OH.
- Dans le nom, l'indication d'une double liaison (**èn**) est placée avant l'indication de la triple liaison (**yn**), on parle d'ailleurs d'« **ényne** » pour un composé qui comporte une double et une triple liaison.

Exemple :



3-Vinylhex-1-èn-5-yne

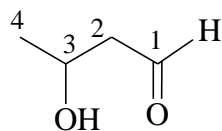
- Pour ce composé, au maximum deux liaisons multiples peuvent être comprises dans la chaîne principale : une double + la triple, ou les deux doubles. On choisit la chaîne contenant une double + la triple, car ainsi la chaîne principale est en C<sub>6</sub> (seulement en C<sub>5</sub> si on choisit les deux doubles liaisons). Pour la numérotation, la double liaison a la priorité.
- Exemple :



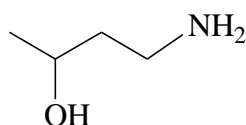
3-Ethynylpenta-1,4-diène

- Pour ce composé également, au maximum deux liaisons multiples peuvent être comprises dans la chaîne principale : une double + la triple, ou les deux doubles. Le nombre de carbones est équivalent dans les deux cas (C<sub>5</sub>). Dans ce cas, on donne la priorité à la double liaison.

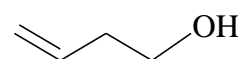
Exemples :



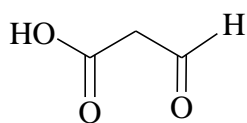
3-Hydroxybutanal



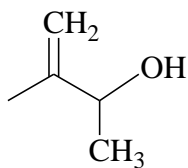
4-Aminobutan-2-ol



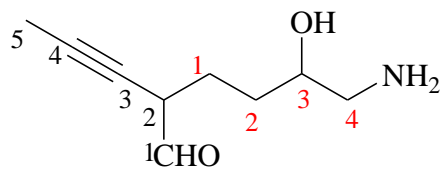
But-3-èn-1-ol



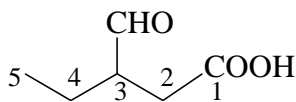
Acide 3-oxopropanoïque



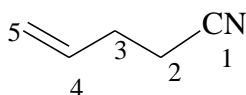
3-Méthylbut-3-èn-2-ol



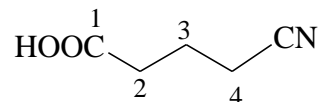
2-(4-amino-3-hydroxybutyl)pent-3-ynal



Acide 3-Formylpentanoïque



Pent-4-ènenitrile



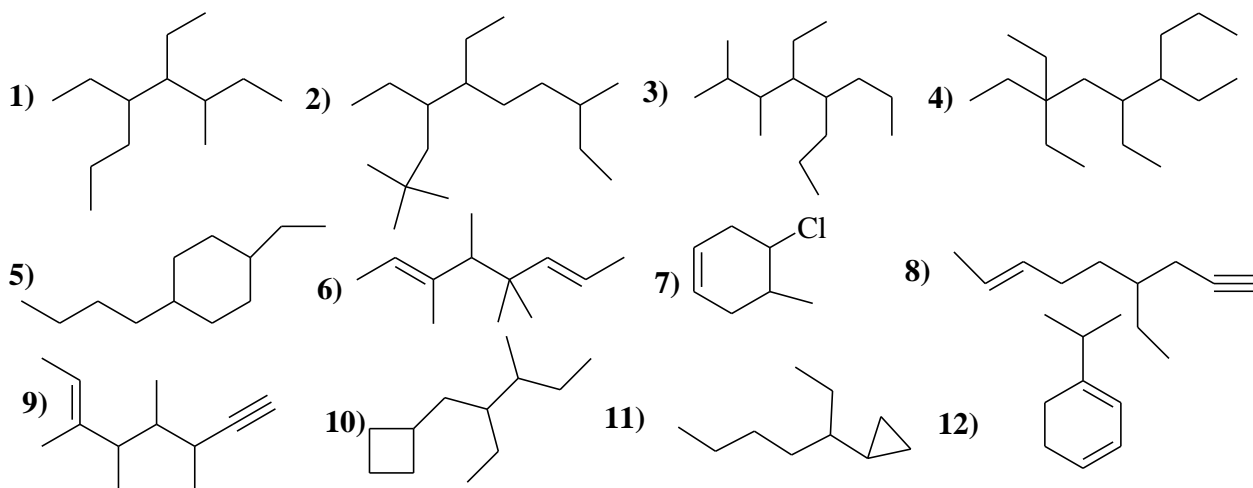
Acide 4-Cyanobutanoïque

- Vous pouvez remarquer que dans l'acide 4-cyanobutanoïque, le terme **cyano** représente le groupe  $-CN$ , et que le carbone de ce groupe, déjà indiqué dans le préfixe, n'est donc pas pris en compte dans la chaîne principale.

## EXERCICES

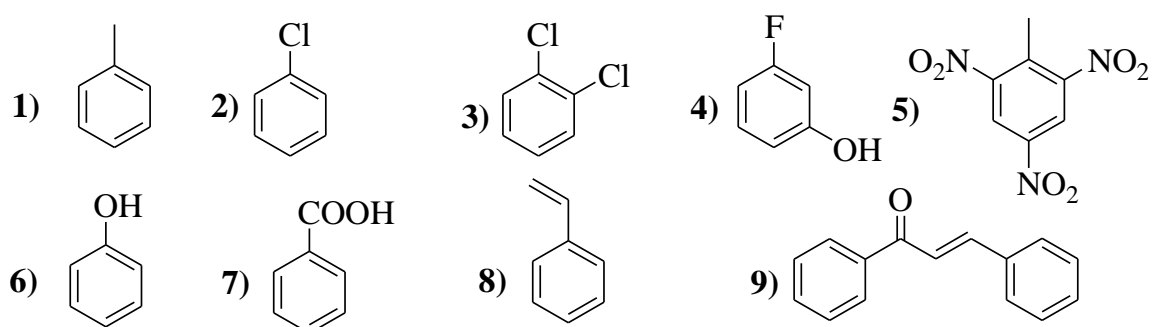
### Exercice 1 :

Nommer les composés suivants selon les règles de nomenclature de l'I.U.P.C:



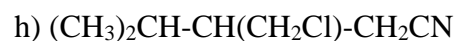
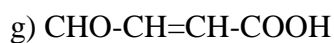
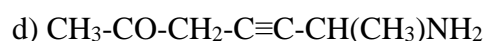
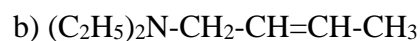
### Exercice 2 :

Nommer les composés aromatiques suivants selon l'I.U.P.C:

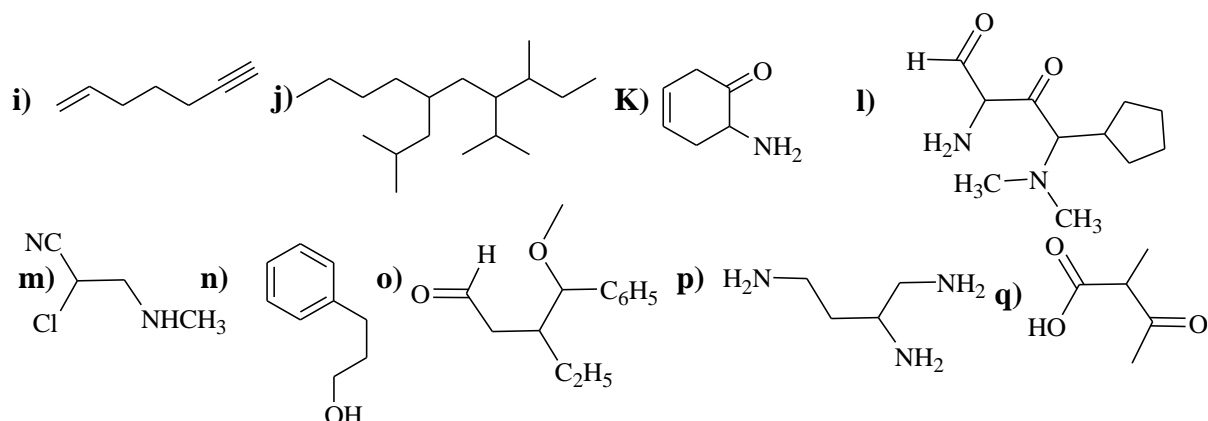


### Exercice 3 :

Nommer selon l'I.U.P.C les composés suivants :



## EXERCICES



### Exercice 4 :

Représenter les formules semi-développées des molécules suivantes :

- |   |   |
|---|---|
| a) 4-propylhex-4-èn-3-one   | b) Acide 3-amino-4-éthylhex-5-énoïque               |
| c) 2,3,3- triéthylheptane   | d) 1-amino-4-(cyclobut-2-ényl)-4-méthoxybutan-1-ol. |
| e) Butadione  | f) Acide 4-(-2-hydroxyéthyl)hex-5-énoïque           |
| g) N,N-diméthylbutanamide.  | h) Acide 5-amino-3-(-2-hydroxyéthyl)heptanoïque     |
| i) <i>Para</i> -méthyl phénol.  | j) 3-amino-2-métoxybutanoate d'isopropyle.          |
| k) 5-(N-méthylamino)-3-vinylcyclohex-3-énone.                                 |   |
| l) 5-(N,N-diméthylamino)-3-éthoxy-3-chloro-2-phénylhéxanoate de tertibuthyle. |   |

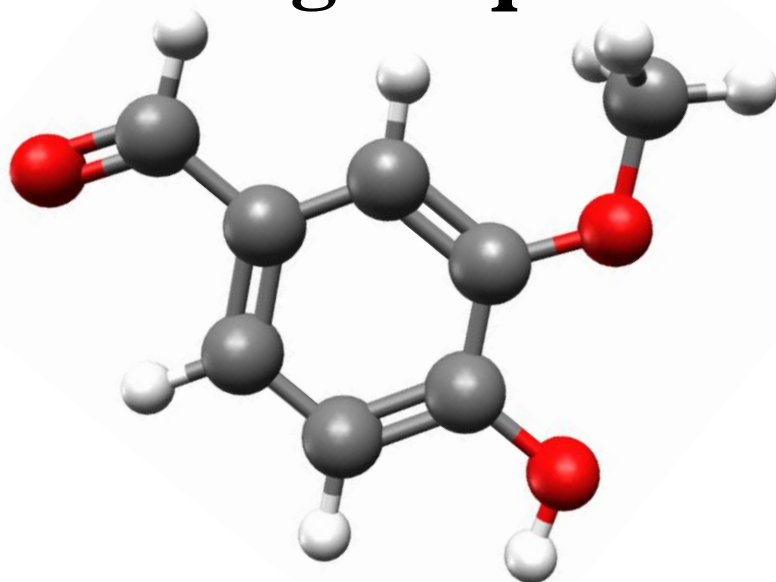
### Exercice 5 :

Donner les formules topologiques des molécules suivantes :

- |                                 |                                       |
|---------------------------------|---------------------------------------|
| a) 4-propylhex-4-èn-3-one       | b) 2,3,3- triéthylheptane             |
| c) 3,5- diéthyl-2-propyloctane. | d) Acide 3-amino-4-éthylhex-5-énoïque |

# Chapitre II

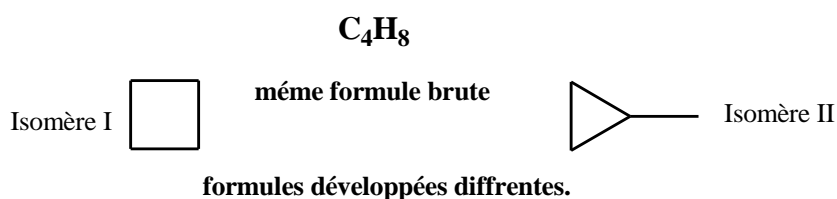
## Stéréochimie des molécules organiques



La stéréochimie est le domaine de la chimie qui étudie les représentations tridimensionnelles des molécules ainsi que les mécanismes de réaction en trois dimensions

L'isomérisation est la relation entre deux substances de **même formule brute** mais de **formules développées différentes**.

Exemple :



Il existe trois grands types d'isomérisation : Isomérisation **structurales**, isomérisation **plane géométriques** et isomérisation **stérique** ou stéréoisomérisation.

### 1. Isomérisation structurale (ou de constitution)

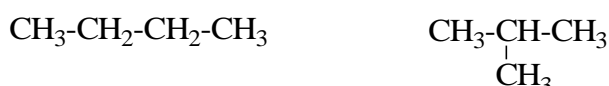
Les isomères de constitution sont des isomères dont les molécules diffèrent **par l'ordre ou la nature des liaisons** qui relient les atomes entre eux.

On distingue trois types d'isomérisation structurales :

#### 1.1. L'isomérisation de chaîne

La disposition des carbones de la chaîne carbonée est différente

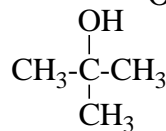
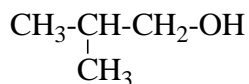
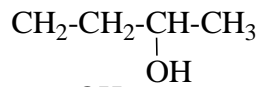
Exemple :  $C_4H_{10}$



#### 1.2. L'isomérisation de position

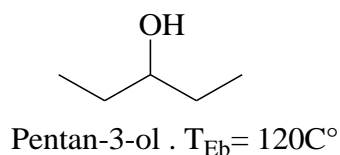
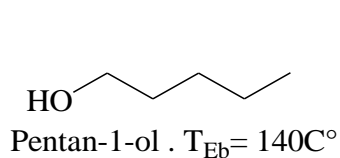
Ces isomères diffèrent par la position de la fonction chimique

Exemple : C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O



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

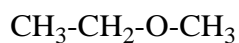
Exemples :



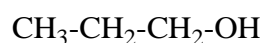
### 1.3. L'isomérisation de fonction

Les isomères diffèrent par la fonction chimique.

Exemple : C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O



Fonction éther



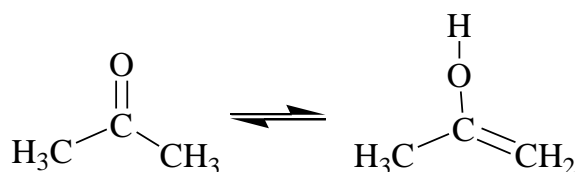
Fonction Alcool

Les isomères de fonction ont des propriétés chimiques et physiques différentes.

### 1.4. Tautomérie

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

Exemple : Equilibre céto-énolique





## 2. Détermination du degré (ou nombre) d'insaturation (DI ou NI)

Afin de faciliter et accélérer l'identification des divers isomères de structure, il peut être fort utile d'établir le degré d'insaturation correspondant à une formule moléculaire pour déterminer le nombre de liaisons  $\pi$  et de cycles présents dans la structure.

Soit la formule moléculaire de type:  $C_xH_yN_zX_tO_w$  on peut calculer le nombre d'insaturations suivant cette relation :  $N_I = \frac{2x+2-y+z-t}{2}$

Avec:

x : Le nombre d'atomes tétravalents (C)

y : Le nombre d'atomes monovalents (H)

z : Le nombre d'atomes trivalents (N, P, As, etc...)

t : Le nombre d'atome monovalents (halogène)

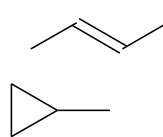
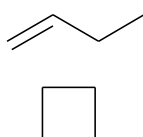
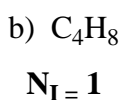
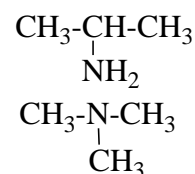
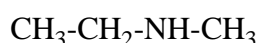
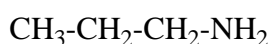
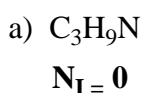
w : Le nombre d'atome divalents (O, S, Se, etc..). A noter que (w) ne rentre pas en compte dans le calcul

Si :  $N_I = 0$ . La molécule est un alcane acyclique

$N_I = 1$ . La molécule est un alcène ou un cycloalcane

$N_I = 2$ . La molécule est donc soit un alcyne, soit un diène, soit un alcène cyclique ou un alcane bicyclique.

Exemples :



### 3. Les Différents Représentation Des Molécules Dans L'espace

Il existe différentes manières de représenter les molécules organiques dans l'espace.

#### 3.1. Représentation projective ou convention de Cram

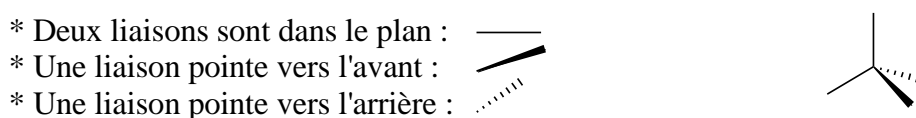
La représentation de **CRAM** permet de visualiser dans l'espace les liaisons autour du carbone

$sp^3$  (=4 liaisons simples)

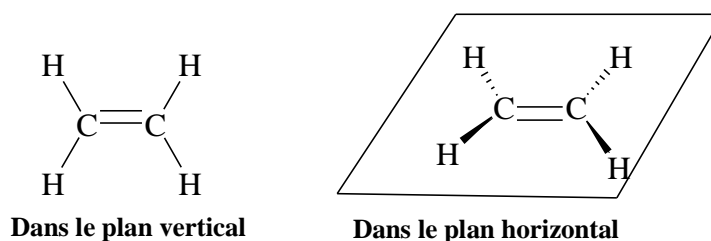
$sp^2$  (=1 double liaison + 2 liaisons simples)

$sp$  (=1 triple liaison + 1 liaison simple)

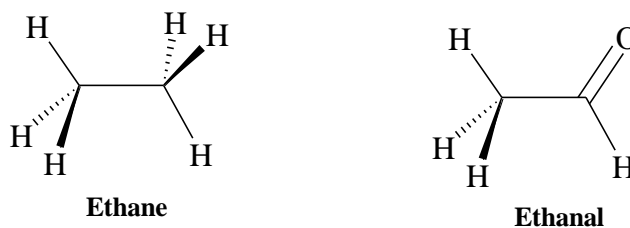
La géométrie tétraédrique place le carbone au centre du tétraèdre et les liaisons sont dirigées vers le sommet. Les 4 liaisons autour d'un carbone s'orientent dans des directions bien définies et figées



✚ Avec la convention de CRAM on peut représenter la molécule plane d'éthylène, soit dans le plan de la feuille de papier, soit dans un plan horizontal.



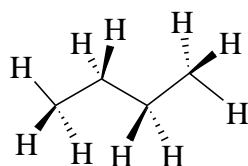
✚ Pour les molécules plus compliquées, on a intérêt, pour rendre le dessin plus clair, à placer le maximum de liaisons dans le plan de la feuille.



✚ Pour les molécules comportant plusieurs atomes  $sp^3$  :

Exemple : Butane

On les représente généralement avec les liaisons dans le plan sous forme de « Zig-zag » : Les liaisons à l'arrière et à l'avant se situant alternativement au-dessus et en-dessous pour respecter la géométrie  $sp^3$ .

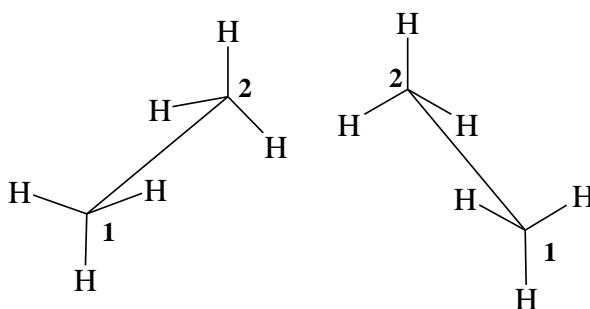


### 3.2. Représentation perspective (ou perspective cavalière)

Elle se fait par rapport à une liaison  $\sigma$  carbone-carbone, la molécule est représentée de manière à ce que toutes les liaisons avec les deux atomes de carbone soient visibles.

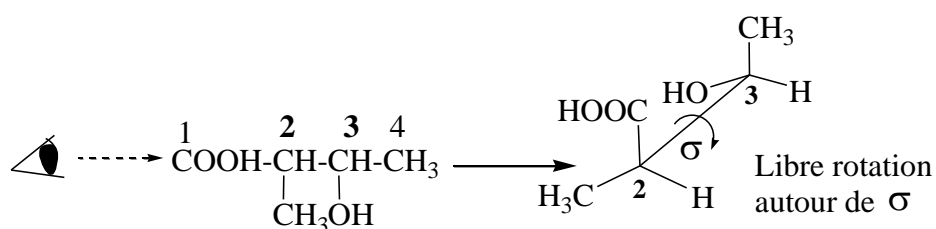
Exemple : Ethane

- ✚ Le carbone n° 1, qui est le plus bas sur le dessin, est le plus proche de l'observateur, car on suppose implicitement que l'observateur est situé au-dessus de la molécule.
- ✚ La direction de la liaison  $C_1-C_2$  est oblique soit vers la droite soit vers la gauche.
- ✚ Deux des liaisons C-H sont disposées verticalement, vers le bas pour  $C_1-H$  qui est la plus proche de l'observateur et vers le haut pour  $C_2-H$  plus éloignée.
- ✚ Les quatre autres liaisons C-H, parallèles deux à deux, forment des angles de  $\pm 120^\circ$  avec les liaisons verticales.



Ethane en perspective cavalière

Exemple : Acide 3-hydroxy-2-méthylbutanoïque

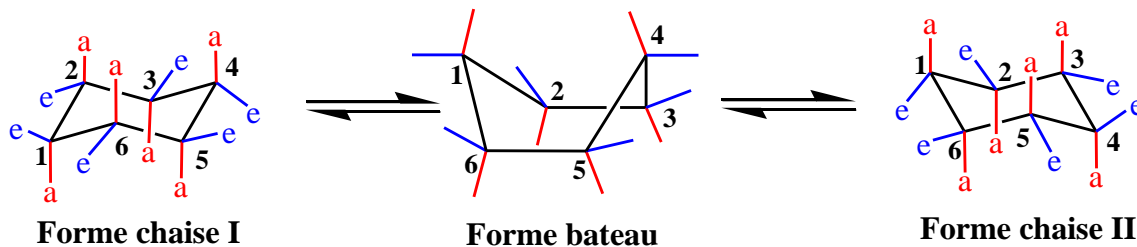


La représentation en perspective est essentiellement utilisée pour des molécules cycliques:

Exemples : Cyclopropane et cyclobutane



Exemple : Cyclohexane C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>



**a** : position axiale, **e** : position équatoriale

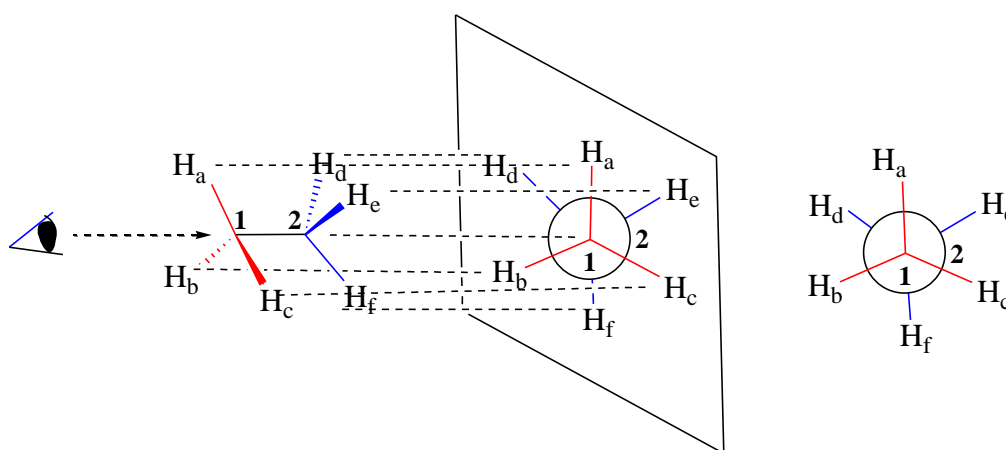
- Il y a six liaisons C-H axiales et six liaisons équatoriales. Les liaisons axiales sont parallèles à l'axe ternaire qui est perpendiculaire au plan moyen de la molécule.
- Tandis que les liaisons équatoriales sont dirigées vers l'extérieur du cycle et sont parallèles aux liaisons non adjacentes du carbone considéré.

### 3.3. Représentation de Newman

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

- ✚ Les liaisons issues des deux atomes sont projetées sur un plan perpendiculaire à l'axe de la liaison étudiée :
- ✚ Les liaisons de l'atome le plus proche (de l'observateur) sont représentées par des segments partant du même point, formant des angles de  $120^\circ$ .
- ✚ Le second carbone (le plus éloigné de l'observateur), éclipsé par le premier, est représenté par un cercle.
- ✚ Les liaisons de cet atome sont représentées par des segments s'arrêtant à la périphérie du cercle.

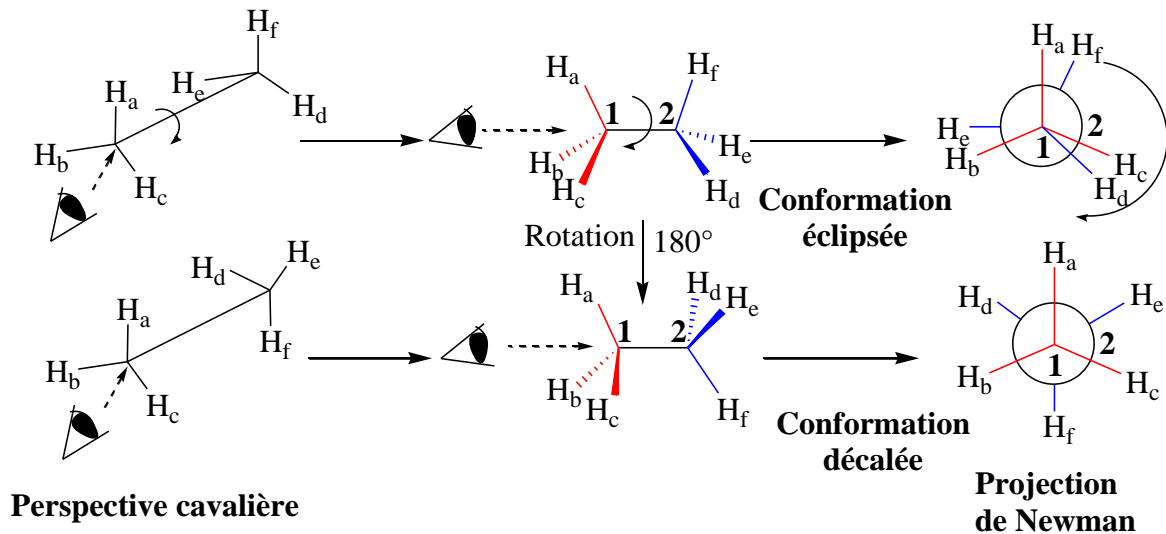
Exemple :  $C_2H_6$



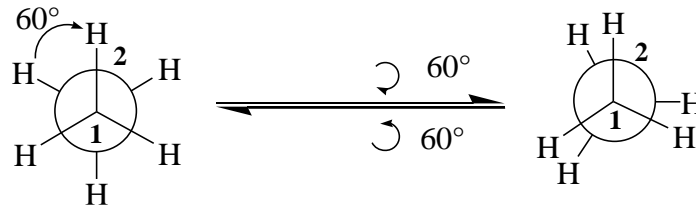
Les substituants sont placés en fonction de la stéréochimie de la molécule de départ.

- ✚ Ils peuvent être en position **éclipsée** (l'un derrière l'autre) mais c'est une position peu stable à cause de l'encombrement stérique
- ✚ Ou bien en position **décalée** (les liaisons C-H des deux groupes  $CH_3$  se trouvent en face de la bissectrice des angles formés par celles de l'autre) pour donner une conformation la plus stable (cette conformation est aussi appelée position ou conformation gauche).

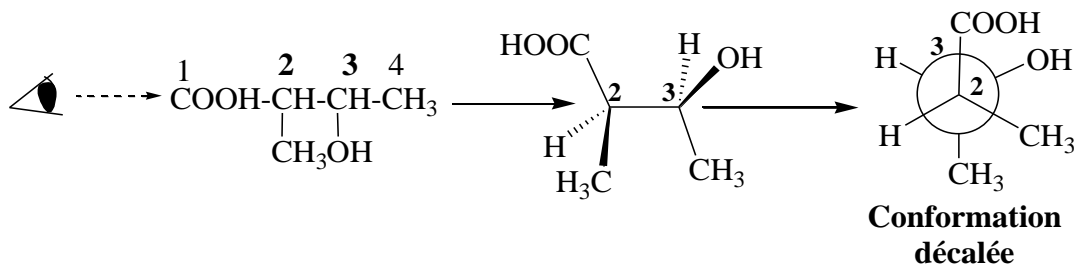
Exemple :  $C_2H_6$



Le passage d'une projection décalée vers une projection éclipsée et vice versa se fait en tournant l'un des groupes méthyles autour de l'axe de la liaison  $C_1-C_2$  d'un angle de  $60^\circ$



Exemple : Acide 3-hydroxy-2-méthylbutanoïque



### 3.4. Représentation de Fischer (représentation des sucres)

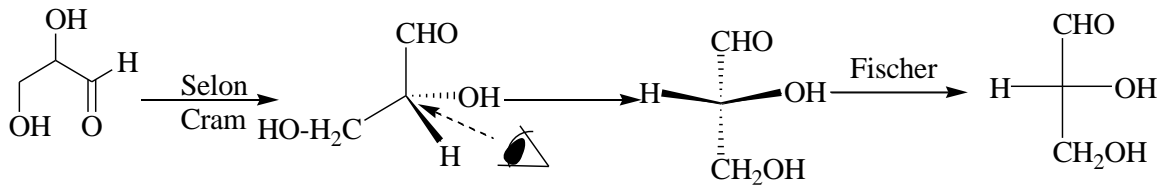
En projection de Fischer, les liaisons sont représentées par des traits pleins verticaux et horizontaux, selon les conventions suivantes :

- Les traits verticaux représentent les liaisons en arrière du plan de la figure.
- Les traits horizontaux représentent les liaisons en avant du plan de la figure.

- ✚ La chaîne carbonée la plus longue est placée verticalement et numérotée de haut en bas.
- ✚ Le chaînon de plus faible indice (le plus souvent associé au carbone le plus oxydé) est placé en haut.

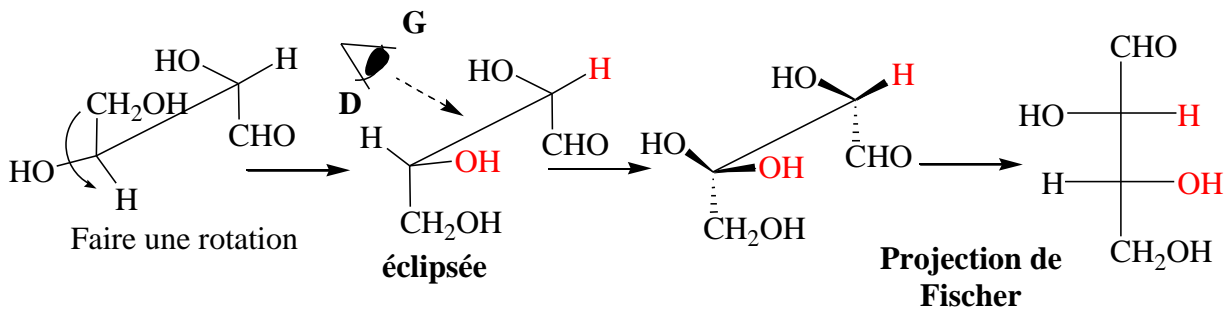
### 3.4.1. Représentation des composés à 1 carbone $sp^3$

Exemple : HO-CH<sub>2</sub>-CH(OH)-CHO



### 3.4.2. Représentation de Fischer des composés à plusieurs carbones

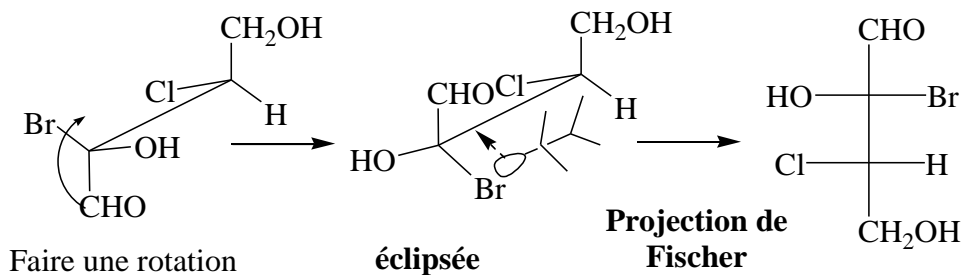
Exemple : 2,3,4-hydroxybutanal



Cette représentation est utilisée, en particulier pour représenter les différents diastéréoisomères des sucres et des acides aminés.

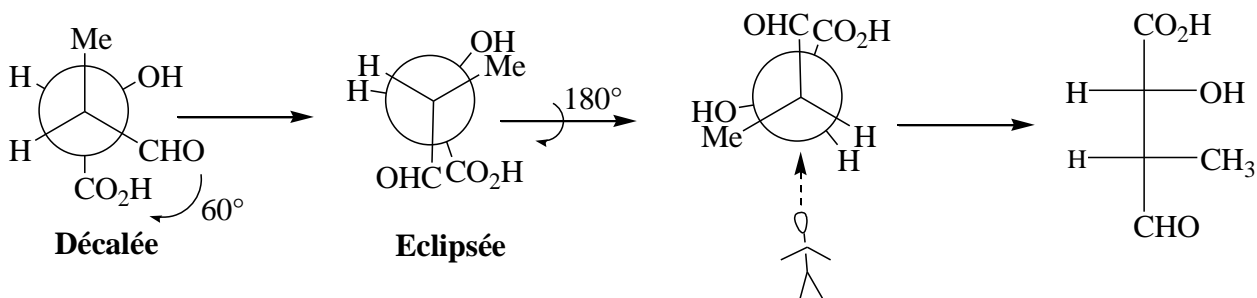
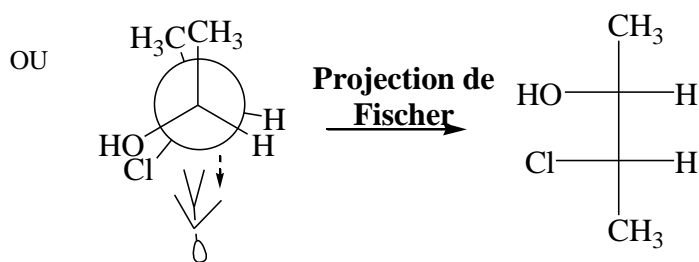
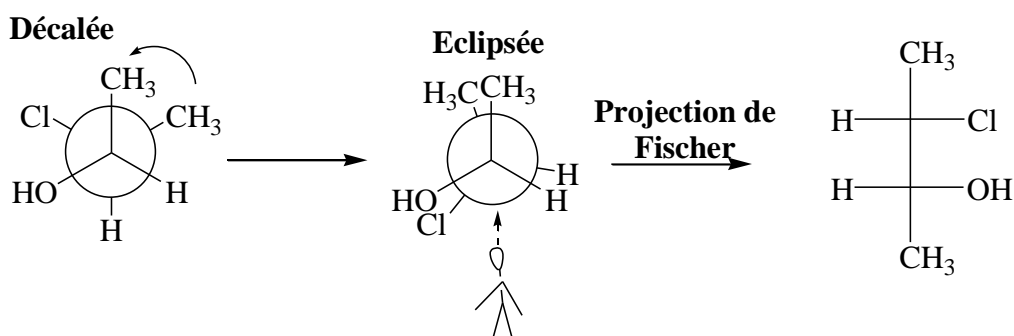
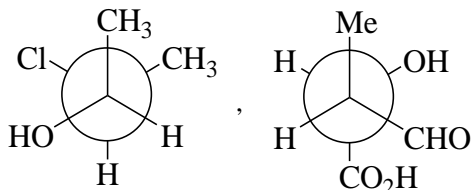
#### Passage de la représentation en perspective à Fischer :

Exemple :



**Passage de Newman à Fisher :**

Exemple : convertir les molécules suivantes en représentation de Fischer



**4. Isomérisme stérique ou stéréoisomérisme**

- ✚ C'est l'étude des arrangements dans l'espace des atomes d'une structure donnée (constitution bien définie).
- ✚ On appelle stéréoisomères deux isomères de même constitution qui ne diffèrent que par la disposition des atomes dans l'espace. On distingue deux types de stéréoisomérisme : **Isomérisme de conformation** et **isomérisme de configuration**



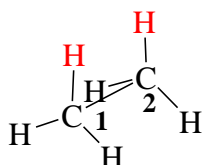
#### 4.1. Stéréoisomères de conformation

- On appelle **conformation** d'une molécule, les diverses dispositions de ses atomes dans l'espace qui ne diffèrent que par une rotation autour d'une ou plusieurs liaisons  $\sigma$

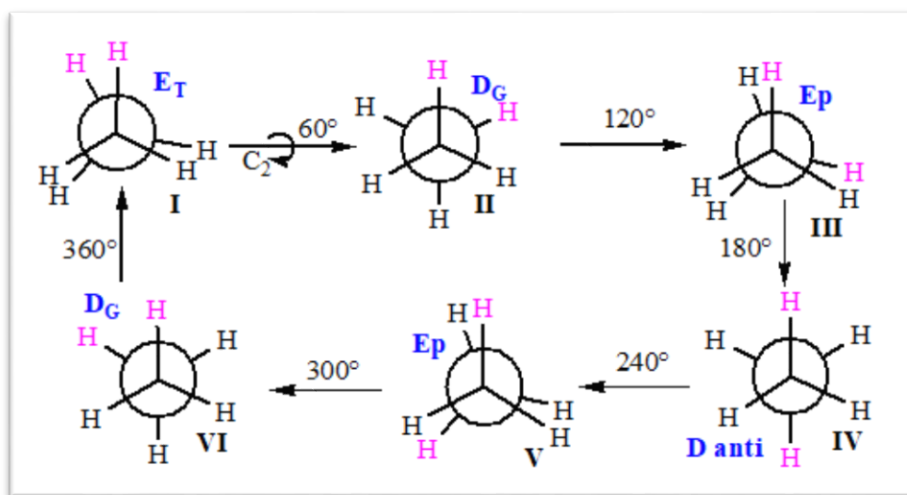
##### 4.1.1. Cas des hydrocarbures linéaires

- Les différentes formes obtenues par rotation autour d'une liaison  $\sigma$  sont appelées **conformères** ou **rotamères**.
- Pour une même molécule, il existe des conformations privilégiées (plus stables) que d'autres. Elles correspondent aux plus faibles valeurs d'énergie potentielle ( $E_p$ ).

Exemple :  $C_2H_6$

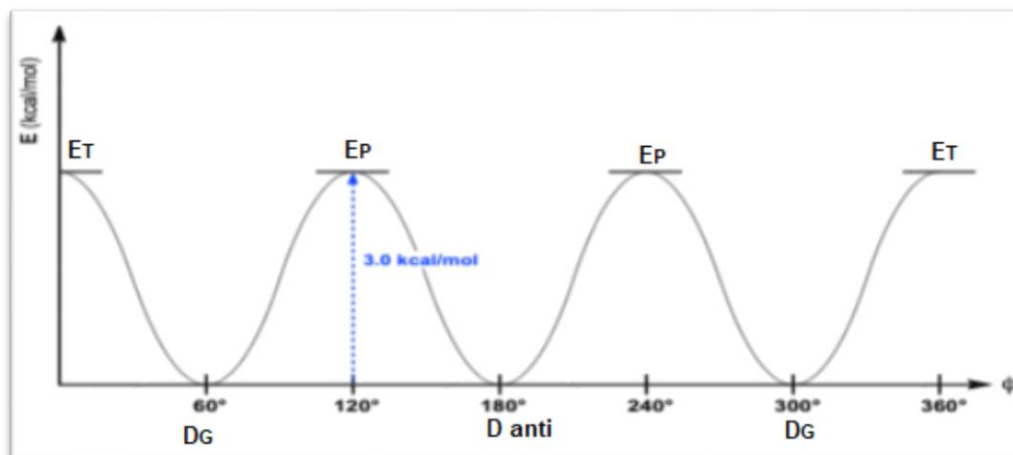


En faisant tourner l'un des groupes méthyles autour de l'axe de la liaison  $C_1-C_2$ , on obtient les conformations suivantes :

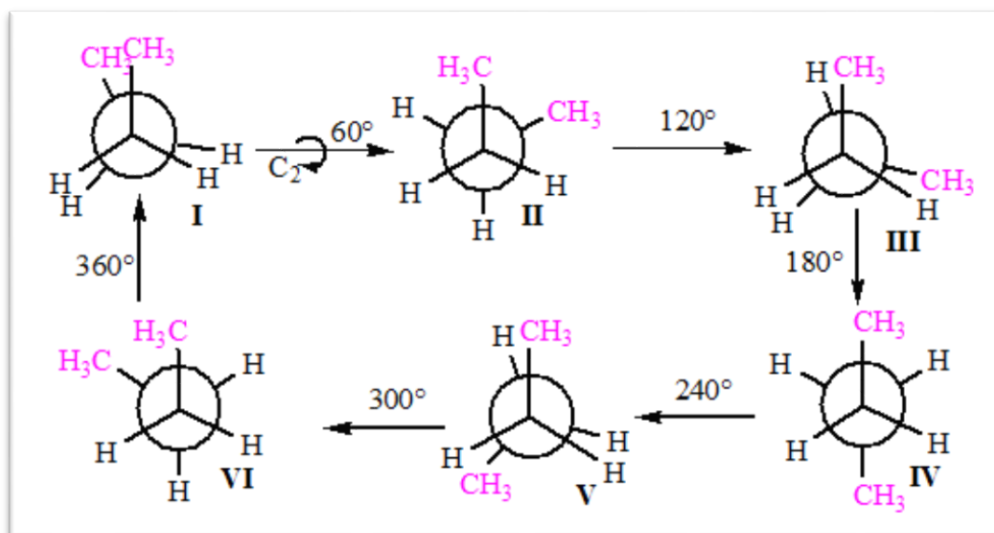
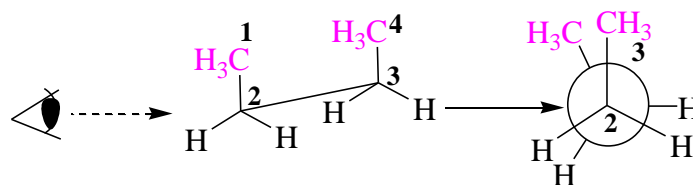


- Dans les conformations éclipsées il existe des répulsions électroniques entre les liaisons  $\sigma$  ( $C_1-H$  et  $C_2-H$ ) ce qui augmente l'énergie potentiel de la molécule, donc diminue sa stabilité
- Lorsque l'angle  $\theta$  augmente pour donner la conformation décalée, les liaisons  $\sigma$  ( $C_1-H$  et  $C_2-H$ ) vont s'éloigner ce qui diminue l'énergie potentiel de la molécule.

Du point de vue énergétique, on peut tracer le diagramme suivant :



Exemple : Le butane  $C_4H_{10}$

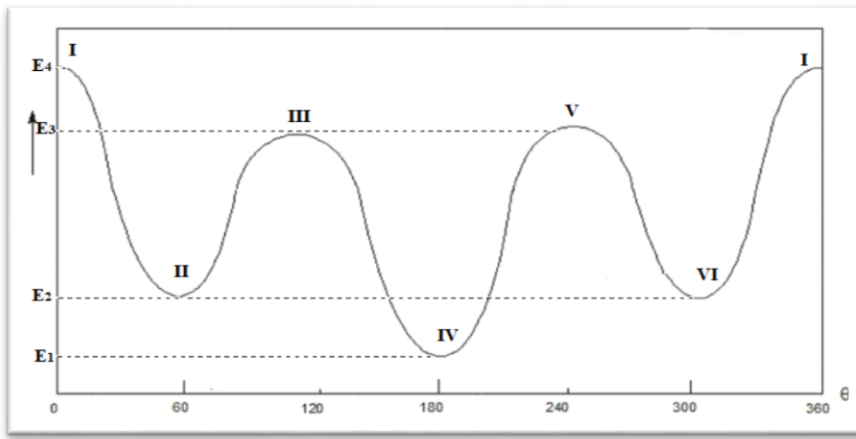


- ✚ La conformation **IV** est la plus stable (moins de gênes stériques), on l'appelle conformère décalé anti ou opposé. Il correspond à l'énergie  $E_1$  la plus faible.
- ✚ Les formes **II** et **VI** sont décalées gauches ou obliques, elles sont moins stables que **IV** d'où une énergie  $E_2$ .

- ✚ Les formes **III** et **V** sont des conformations quasiment (partiellement) éclipsées d'où une énergie  $E_3$ .
- ✚ La forme **I** est la moins stable (interaction stériques importantes) on l'appelle conformation totalement éclipsée. Il correspond à l'énergie  $E_4$ .

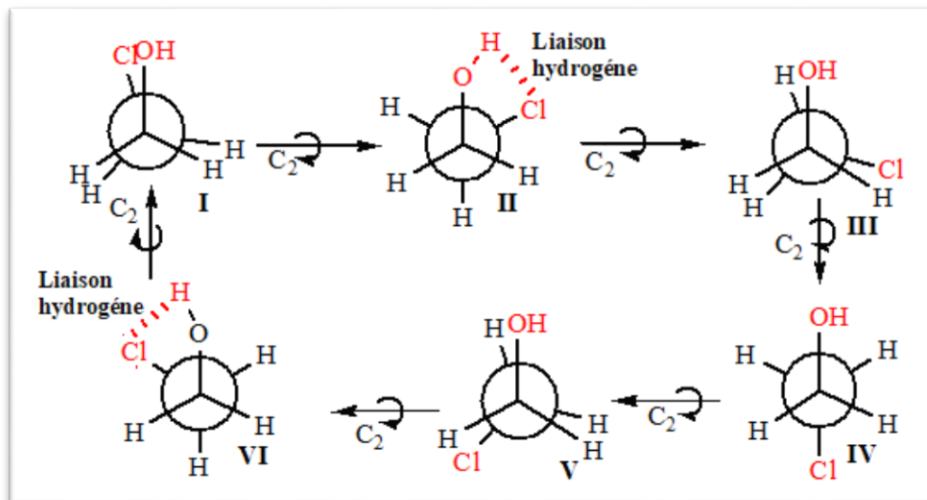
Donc :  $E_1 < E_2 < E_3 < E_4$

Le diagramme énergétique de rotation autour de la liaison  $C_2-C_3$  du butane est le suivant :



- ✚ Dans certains cas, la conformation décalée gauche est plus stable que la conformation décalée anti à cause de l'existence de la **liaison hydrogène intramoléculaire** qui stabilise la molécule.

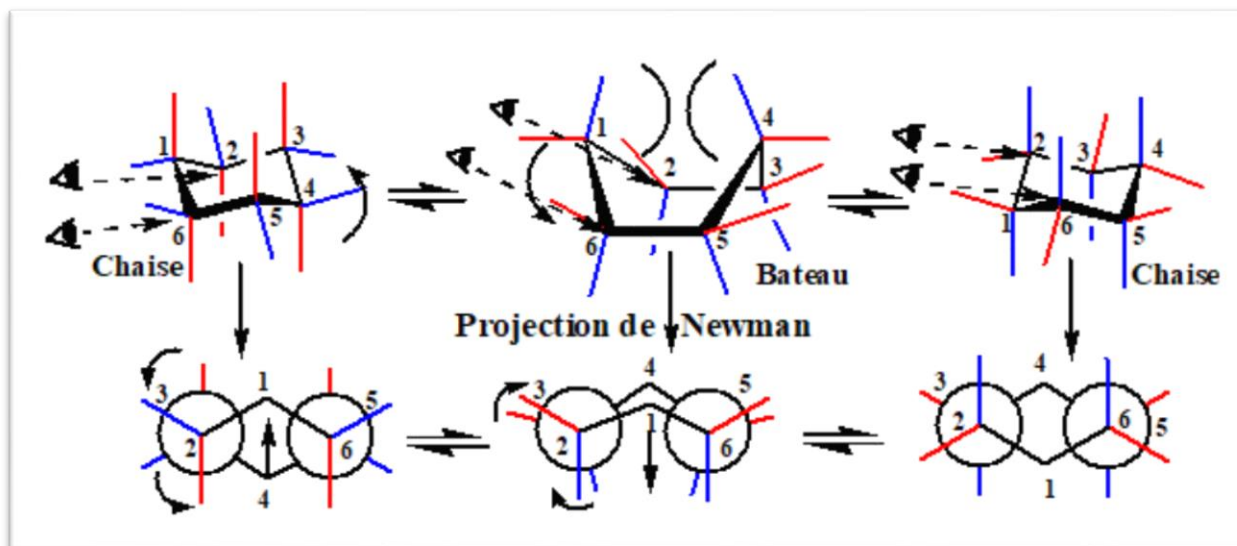
Exemple : Cl-CH2-CH2-OH



L'ordre de stabilité décroissant est le suivant :  $II = VI > IV > III = V > I$

## 4.1.2. Cas des cycles

- Il existe deux conformations privilégiées pour le cyclohexane : la conformation chaise et la conformation bateau.



## 4.1.2.1. La conformation chaise

- C'est la conformation la plus stable, elle ne présente ni interaction stérique ni tension du cycle.
- La projection de Newman de la forme chaise selon les liaisons  $C_2-C_3$  et  $C_6-C_5$ , montre que toutes liaisons C-H sont décalées par conséquent c'est une conformation stable (moins de gênes stériques).
- Une forme chaise peut se transformer en une autre forme chaise en passant par la forme bateau (par rotation autour des liaisons C-C). Lors de ce processus, les liaisons axiales dans la première forme chaise deviennent équatoriales dans la seconde et inversement.

## 4.1.2.2. La conformation bateau

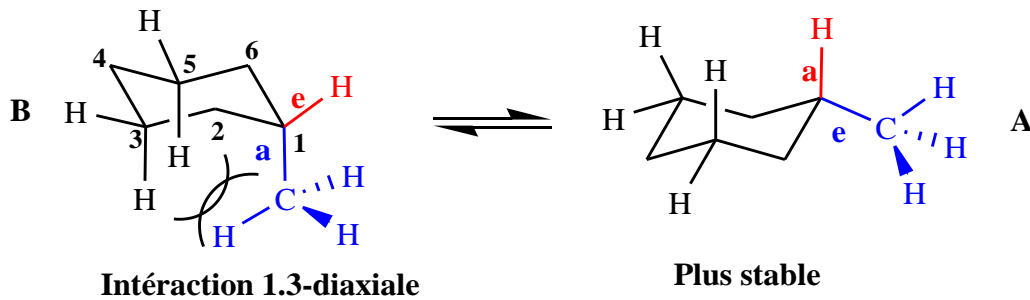
- La projection de Newman de la forme bateau selon les liaisons  $C_2-C_3$  et  $C_6-C_5$ , montre que toutes liaisons C-H sont éclipsées par conséquent la forme bateau est moins stable (gênes stériques importantes) que la forme chaise.

### 4.1.3. Interaction diaxiale 1-3

#### 4.1.3.1. Cas d'un cyclohexane monosubstitué

Exemple : Méthylcyclohexane

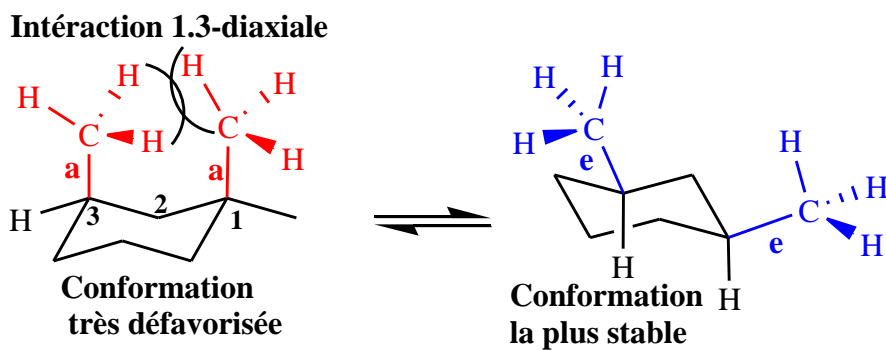
Il peut exister sous deux formes chaises en équilibre dont l'une est prépondérante



- ✚ Cet équilibre est fortement déplacé vers la forme **A** où le groupement méthyle est en position équatorial (moins de gênes stériques).
- ✚ Tandis que le groupement méthyle, en position axial, dans la forme **B** subit des interactions stériques (répulsions) par les hydrogènes axiaux en positions 3 et 5 rendant cette conformation instable.

#### 4.1.3.2. Cas d'un cyclohexane di substitué

- ✚ Dans le cas des cyclohexanes disubstitués, la conformation présentant le nombre maximal de substituants équatoriaux est généralement celle qui prédomine.



## 4.2. Stéréoisomères de configuration

Des isomères de configuration sont des composés de même formule brute, de même connectivité, mais dont les atomes s'orientent différemment dans l'espace. Ils ne peuvent pas s'interconvertir sauf par rupture d'une liaison

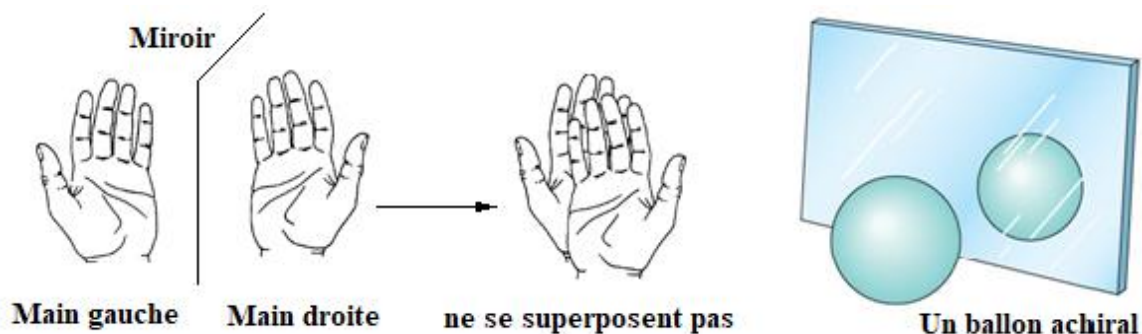
On distingue deux types de stéréoisomères de configuration :

- ✚ Les énantiomères
- ✚ Les diastéréoisomères

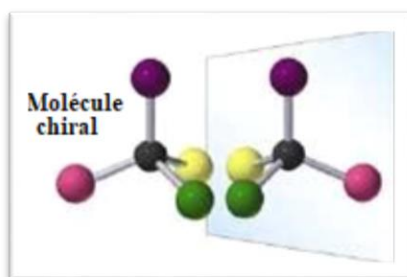
### 4.2.1. Chiralité et Enantiométrie

- ✚ Un objet qui n'est pas superposable à son image dans un miroir est dit chiral. Dans le cas contraire, il est achiral.

Exemples :

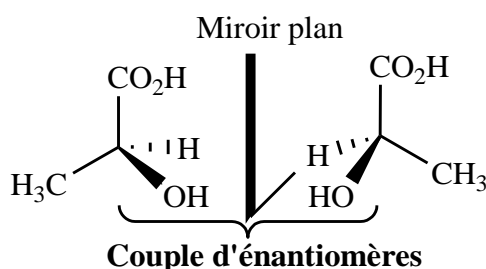


- ✚ Si une molécule n'est pas superposable à son image dans un miroir, on dit qu'elle est chiral.



- ✚ La chiralité est liée à l'absence des éléments de symétrie (**plan et centre de symétrie**).
- ✚ La molécule et son image forme alors un couple d'énantiomères.

Exemple : Acide lactique :  $\text{CH}_3\text{-CHOH-CO}_2\text{H}$



#### 4.2.2. Enantiomères

- ✚ Deux isomères sont appelés énantiomères ou aussi énantiomorphes, antipodes et inverses optiques s'ils sont images dans un miroir et non superposables (chirales).
- ✚ La plupart des énantiomères possèdent des propriétés physicochimiques identiques (capacité calorifique, températures de fusion et d'ébullition, masse volumique...), à l'exception de leur **pouvoir rotatoire**.

##### 4.2.2.1. Activité optique ou pouvoir rotatoire

- ✚ Une substance chirale possède toujours une propriété particulière, que ne possèdent jamais les substances achirales, appelée activité optique ou encore pouvoir rotatoire.
- ✚ Si elle est traversée par un faisceau de lumière polarisée plane, elle provoque une rotation du plan de polarisation de cette lumière.
- ✚ Le pouvoir rotatoire se mesure habituellement sur une solution du composé optiquement actif ; il est alors défini par la relation :

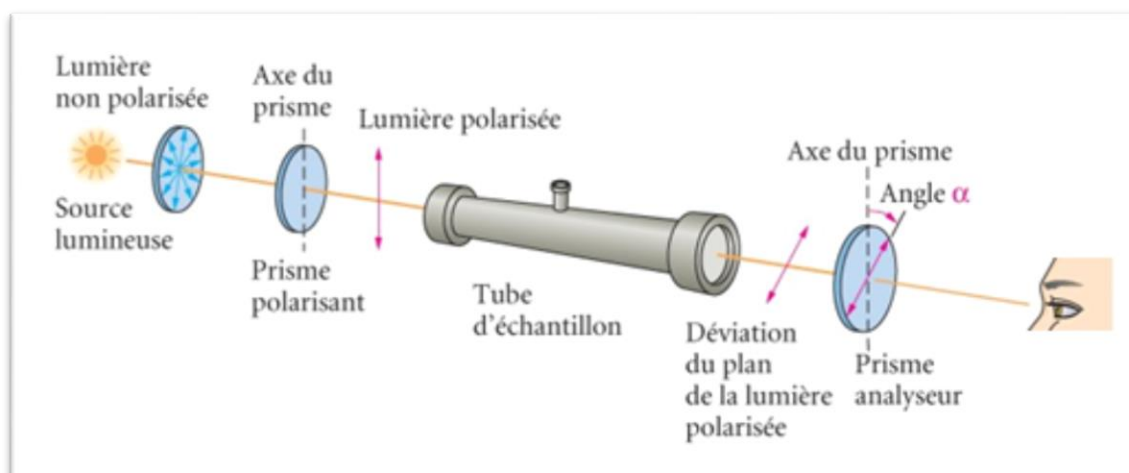
$$[\alpha] = \frac{\alpha}{l c} \text{ (loi de Biot)}$$

$[\alpha]$  = Pouvoir rotatoire spécifique (une constante pour un composé donné, si la température, la nature du solvant et la longueur d'onde de la lumière utilisée sont fixés)

$l$  = Longueur du trajet de la lumière dans la solution (exprimée en grammes par  $\text{cm}^3$ )

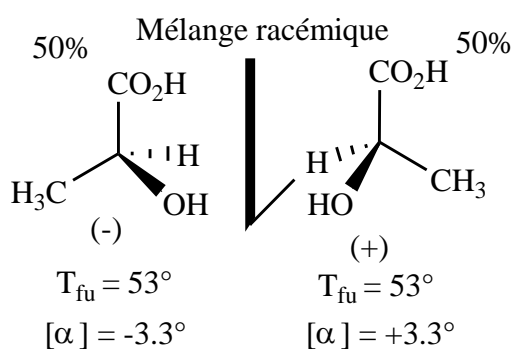
$c$  = Concentration en substance active (exprimée en décimètres)

Cette relation permet de réaliser le dosage des substances optiquement actives par la mesure de l'angle  $\alpha$  (cette technique est la polarimétrie)



- ✚ Deux énantiomères ont des pouvoirs rotatoires identiques en valeur absolue, mais opposés.
- ✚ L'énantiomère faisant tourner le plan de polarisation de la lumière vers la droite est dit **dextrogyre**, note (**d**) ou (+)
- ✚ L'autre, faisant tourner le plan vers la gauche est dit **lévogyre**, note (**l**) ou (-).
- ✚ Un mélange racémique est optiquement inactif car il contient les deux énantiomères en quantité équimolaire et a un pouvoir rotatoire nul. Le "racémique" est note ( $\pm$ )  $\alpha = 0$ .

Exemple :

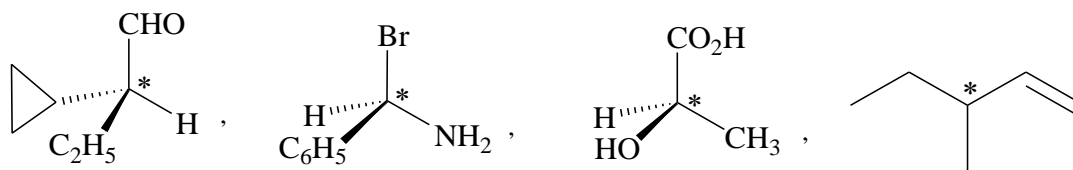


#### 4.2.2.2. Carbone asymétrique

- ✚ Un carbone hybridé  $sp^3$  qui porte quatre substituants différents entre eux, est asymétrique ou chiral.
- ✚ Il est noté  $C^*$  et il constitue un centre de chiralité ou centre d'asymétrie.



Exemples :

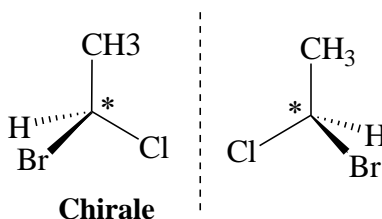


### 4.2.3. Cas de chiralité

#### 4.2.3.1. Molécules possédant un atome de carbone asymétrique

Une molécule chirale existe sous deux formes géométriques (l'une est l'image de l'autre dans un miroir plan).

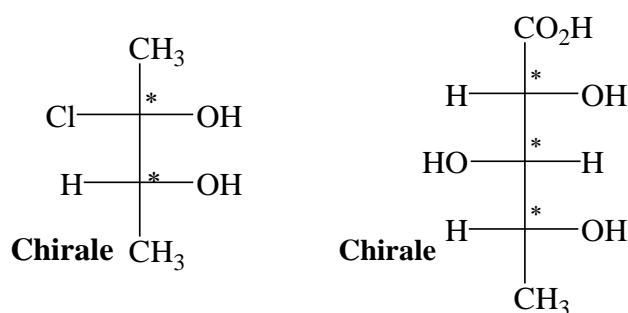
Exemple :  $\text{CH}_3\text{-CHBrCl}$



#### 4.2.3.2. Molécule possédant plusieurs atomes de carbone asymétriques

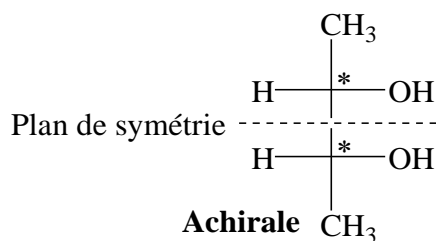
✚ Une molécule qui contient plusieurs carbones asymétriques est chirale si et seulement si ; elle ne présente aucun élément de symétrie.

Exemples :



✚ Si une molécule présente un plan de symétrie ou centre de symétrie elle n'est pas chirale (achirale).

Exemple :

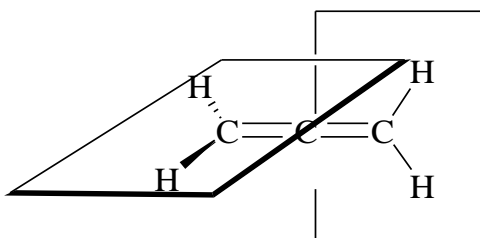


#### 4.2.3.3. Chiralité axiale

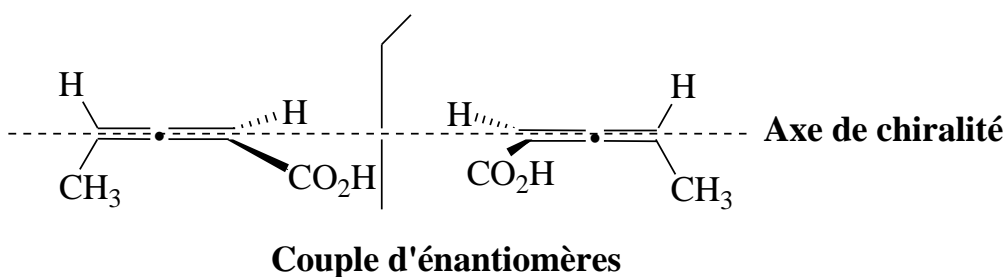
La chiralité est une propriété globale de la molécule. Elle est liée à l'absence de plan et de centre de symétrie. Une molécule peut être chirale sans posséder de centres stéréogènes : C'est le cas de la chiralité axiale

##### ➤ Cas des allènes

L'allène comporte 2 doubles liaisons juxtaposées. Les 2 carbones 1 et 3 sont hybridés  $sp^2$ , le carbone central est hybridé  $sp$ . Il en résulte que les hydrogènes portés par les carbones 1 et 3 se trouvent dans 2 plans perpendiculaires.

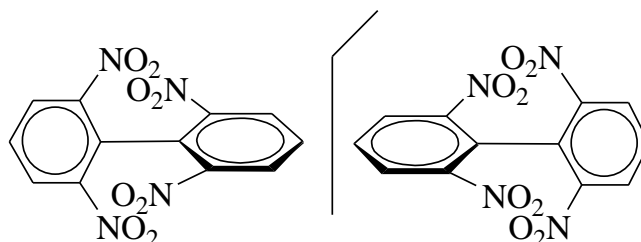


Exemple :



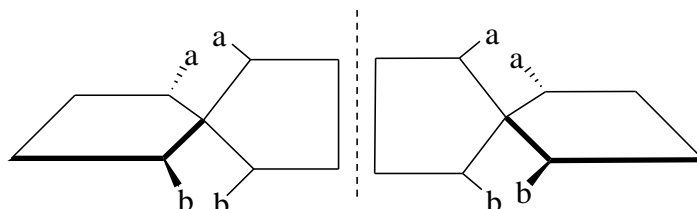
➤ **Cas des bi phényles :**

- ✚ La présence des substituants volumineux (par ex. des groupes NO<sub>2</sub>) en ortho des deux diphényles bloque la rotation autour de la liaison σ cycle-cycle.
- ✚ Les 2 cycles aromatiques vont se mettre dans des plans perpendiculaires de façon à minimiser les interactions entre les groupes nitro. On a alors 2 structures non superposables images l'une de l'autre dans un miroir.



➤ **Cas des spiranes :**

- ✚ Les molécules des spiranes comportent deux cycles liés par un atome de carbone.
- ✚ Le carbone commun aux deux cycles est hybridé sp<sup>3</sup> et les 2 cycles sont dans des plans perpendiculaires:



### 4.3. Configuration absolue (nomenclature des énantiomères)

Comment nommer (et donc distinguer) deux énantiomères ?

#### Règles de Cahn-Ingold-Prelog

**Cahn, Ingold et Prelog** ont proposé une **règle séquentielle** permettant de désigner une configuration absolue. Cette règle est subdivisée en plusieurs règles. Il s'agit de classer les substituants (groupes ou atomes) liés à l'atome de carbone asymétrique.

**Règle 1:** On n'envisage que les atomes directement liés à l'atome central, dits "atome de rang 1". Ces atomes de rang 1 sont classés par ordre de **numéro atomique Z**. Cet ordre est adopté comme ordre de priorité décroissante.

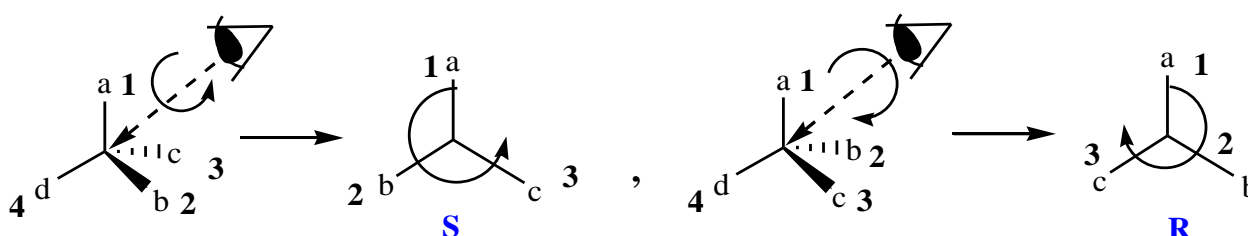
**Règle 2 :** Lorsque deux atomes de rang 1 sont identiques, la comparaison est effectuée en progressant vers les atomes dits de rang 2, directement liés à ces atomes. On poursuit ainsi de rang en rang jusqu'à ce que toute la séquence de priorité puisse être établie.

**Règle 3 :** Tout atome (sauf H) est considéré comme ayant 4 voisins. Ainsi, pour certains atomes, les doublets libres d'électrons sont comptés comme des voisins. Un doublet libre d'électrons a un nombre atomique nul.

**Règle 4 :** Les atomes doublement ou triplement liés à un atome donné sont considérés comme liés par deux ou trois liaisons simples à ce même atome.

Pour désigner la configuration absolue du carbone asymétrique :

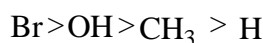
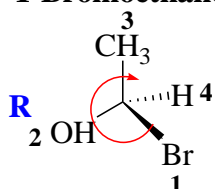
- ✚ Il faut regarder la molécule suivant l'axe C\*-d.
- ✚ Le classement des groupes étant effectué d'après la règle C.I.P, il donne  $a > b > c > d$ .
- ✚ Si le chemin suit le sens des aiguilles d'une montre (dextrose) le C\* est de configuration R.
- ✚ Si le chemin suit le sens inverse des aiguilles d'une montre (sinistrose) le C\* est de configuration S.



Exemples :

Donner la configuration absolue de 1-Bromo éthanol et de 2-Chloro-2-cyclopropyl propanal

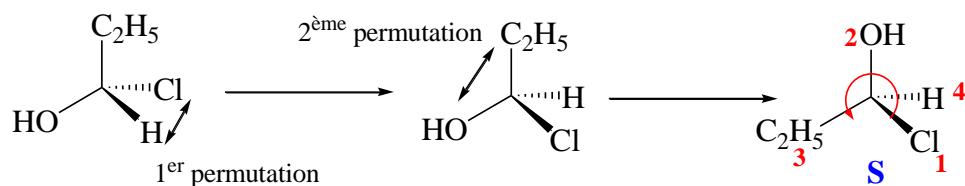
**1-Bromoéthanol**



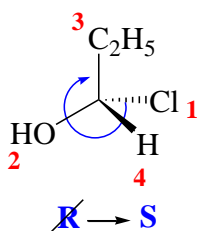
**Remarque :**

- 1) Lorsque le plus petit substituant se trouve en avant du plan, il suffit de faire soit :
  - Deux permutations des substituants.

Exemple :



- Ou garder la molécule telle quelle, mais on doit noter l'inverse de la configuration trouvée.



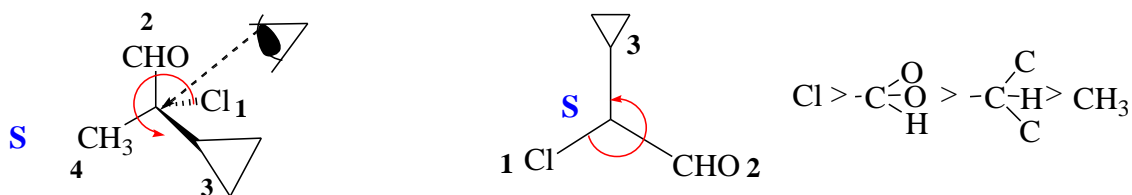
2) Lorsque le plus petit substituant se trouve dans le **plan** :

- L'observateur doit toujours se placer de telle sorte que le substituant soit orienté vers l'arrière. Cette démarche peut être délicate car elle nécessite de voir dans l'espace.

Exemple :

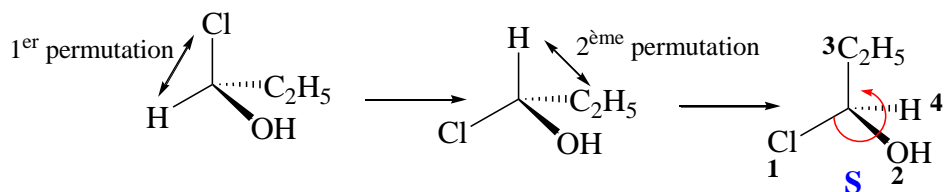
Donner la configuration absolue de 2-chloro-2-cyclopropylpropanal

### 2-Chloro-2-cyclopropylpropanal



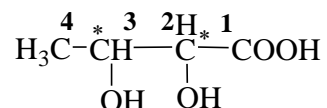
- Ou il suffit de faire deux permutations

Exemple :



Exemple :

Donner la configuration de tous stéréoisomères de l'acide 2,3-dihydroxybutanoïque.

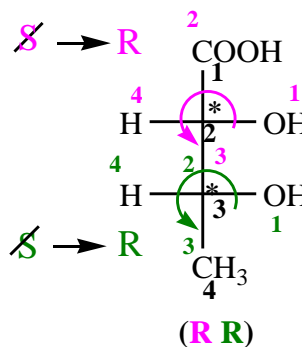
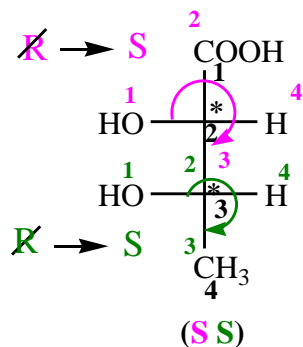
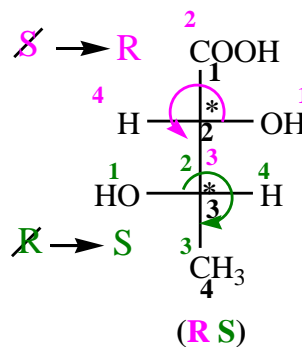
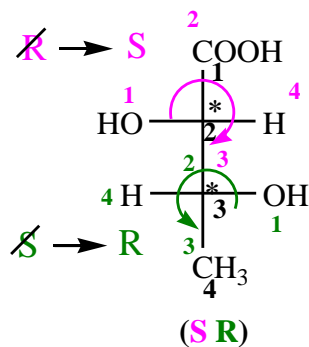
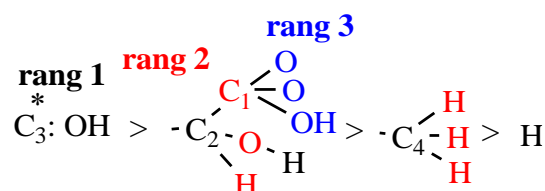
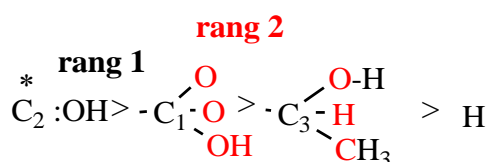


Pour trouver le nombre de stéréoisomères on utilise la relation suivante :

$$N_s = 2^n \text{ d'où } n : \text{c'est le nombre de carbones asymétrique } C^* ; n = 2$$

$$\text{Donc } N_s = 2^2 = 4$$

Il existe donc 4 stéréoisomères correspondant aux 4 combinaisons possibles.

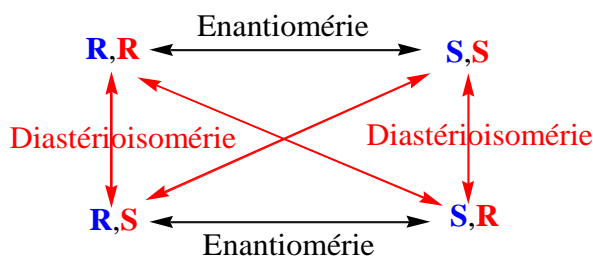
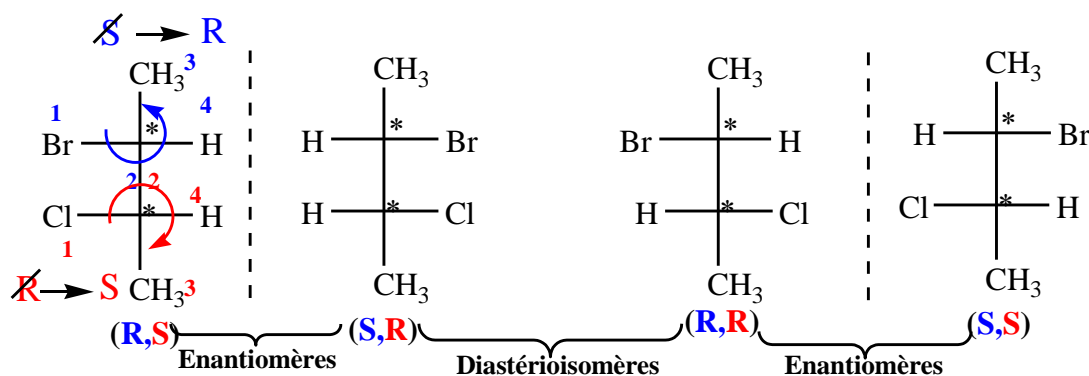


#### 4.4. Diastéréoisomère

- La diastéréoisométrie est l'isométrie spatiale présentée par des composés ayant 2 C\* dont la configuration absolue est identique pour 1 C\* et différente dans le second.
- Les diastéréoisomères ont des pouvoirs rotatoires spécifiques différents mais non opposés, leur mélange équimolaire n'est pas racémique.

Exemple :

Dessinez tous les stéréoisomères du 2-bromo-3-chlorobutane et indiquer la relation de stéréoisométrie qui existe entre eux



#### 5. Configuration relative

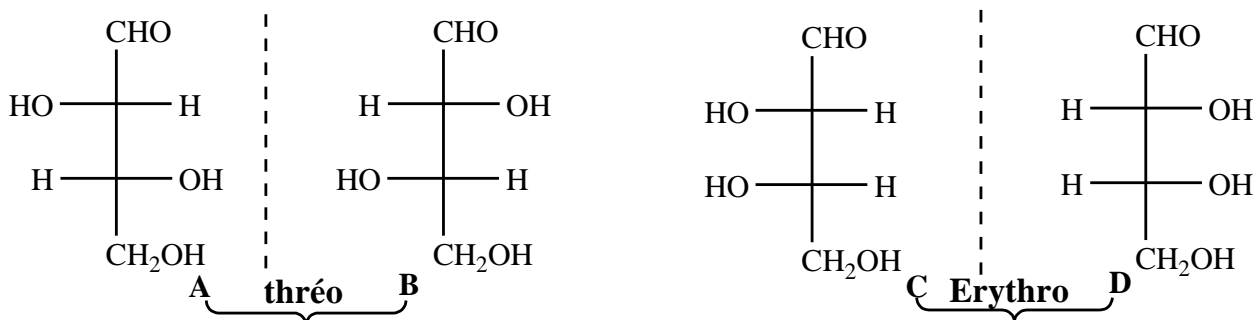
##### 5.1. Nomenclature Erythro et thréo

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

- Des isomères thréo représentés selon Fischer présentent leurs groupements identiques ou similaires de part et d'autre de la chaîne carbonée.

- Des isomères érythro représentés selon Fischer présentent leurs groupements identiques ou similaires du même côté de la chaîne carbonée.

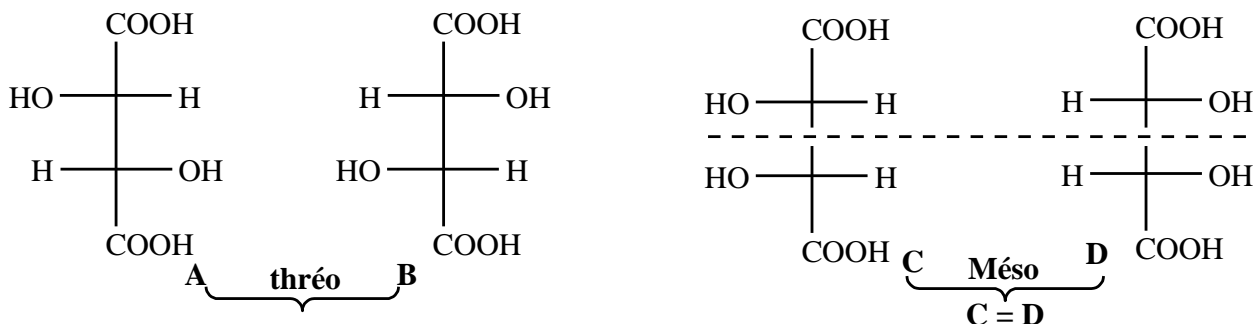
Exemple :



## 5.2. Nomenclature Méso

Un composé qui possède 2 C\* (voir plus), qui est superposable à son image spéculaire et qui possède un plan de symétrie est un composé méso. Cette molécule est achirale.

Exemple : Cherchons les isomères de l'acide tartrique :



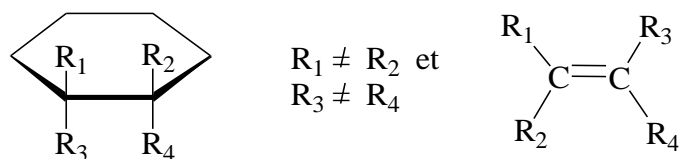
Les isomères **C** et **D** sont identiques à cause du plan de symétrie. Au total il n'y a que 3 stéréoisomères.

## 6. Stereoisomerie géométrique

Les isomères géométriques figurent également dans la famille des stéréoisomères. L'isomère géométrique est un type de stéréoisomérisation possible si et seulement si :

- La rotation est bloquée (alcènes) ou limitée (cycloalcanes) à l'intérieur d'une molécule.
- Les deux carbones du cycle, ou les deux carbones de la liaison double, soient porteurs de deux groupements différents





### 6.1. Isomérisation Cis-Trans des alcènes

Isomérisation cis-trans ne s'applique que si les substituents sur les carbones  $sp^2$  sont identiques.

Exemple : Le but-2-ène existe sous deux isomères géométriques (diastéréoisomères).



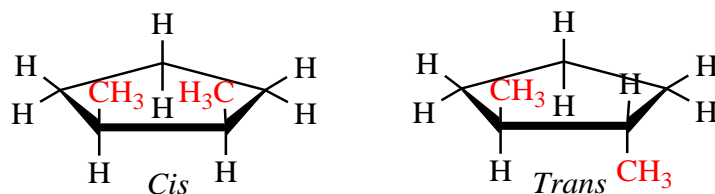
La forme cis et trans ne peuvent pas être :

- ✚ Des isomères de conformations à cause de l'absence de la libre rotation (la double liaison est rigide)
- ✚ Des isomères de configuration car les deux carbones sont hybridés  $sp^2$

### 6.2. Isomérisation Cis-Trans des cyclaniques

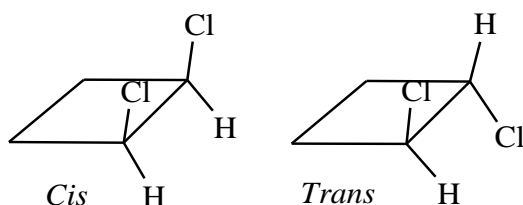
Un cyclane peut présenter une isomérisation cyclanique (géométrique) si deux de ses carbones sont reliés à deux substituents différents. On aura donc, deux isomères diastéréoisomères l'un cis et l'autre trans.

Exemple : 1,2-diméthylcyclopentane



- ✚ Si les 2 substituents (2 méthyles) se trouvent du même cote d'un plan défini par le cycle ; il s'agit de l'isomère " Cis".
- ✚ Si les 2 substituents (2 méthyles) se trouvent de part et d'autre du plan du cycle ; c'est l'isomère " Trans"

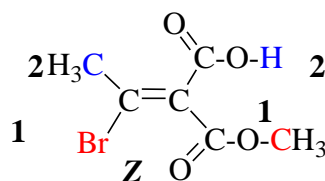
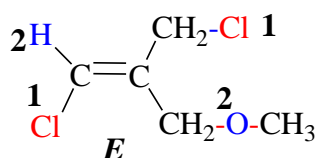
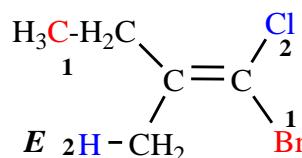
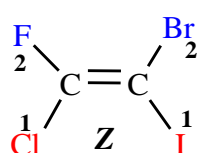
Exemple : 1,2-dichlorocyclobutane

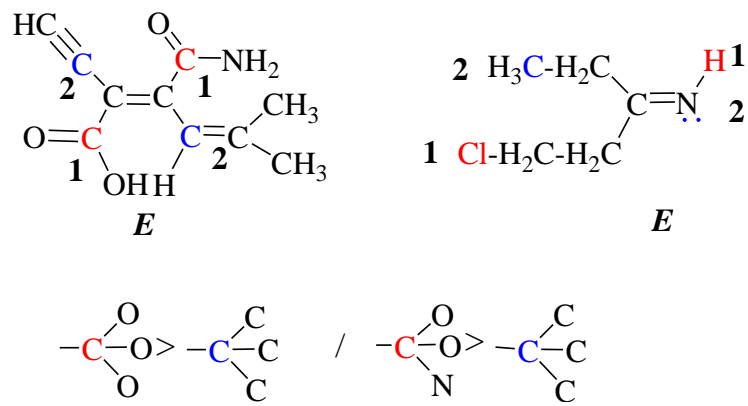


### 6.3. Isomérisation Z, E

- ✚ Si chacun des deux atomes de la double liaison C=C (éthylénique), C=N (imine...) ou N=N (diazonium) porte 2 groupements différents, il peut exister deux configurations distinctes appelées stéréoisomères géométriques ou diastéréoisomères de type Z/E.
- ✚ Pour les nommer, on utilise les règles (Cahn, Ingold et Prelog) qui permettent de classer les substituants de chacun des deux carbones sp<sup>2</sup> par numéro atomique (Z) décroissant:
  - ✚ Si les deux groupements prioritaires sont du même côté de l'axe de la double liaison, il s'agit de l'isomère Z (de l'allemand Zusammen qui signifie ensemble).
  - ✚ Si les deux groupements prioritaires sont de part et d'autre de la double liaison, il s'agit de l'isomère E (de Entgegen qui signifie opposé).

Exemples :



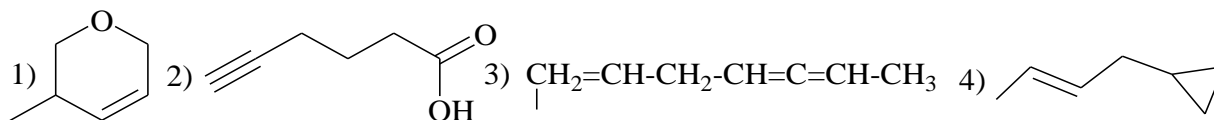


- ✚ De manière générale, les configurations Z sont plus rares car les groupements prioritaires (souvent les plus volumineux) sont déstabilisés par leur encombrement stérique.

## EXERCICES

### Exercice 1 :

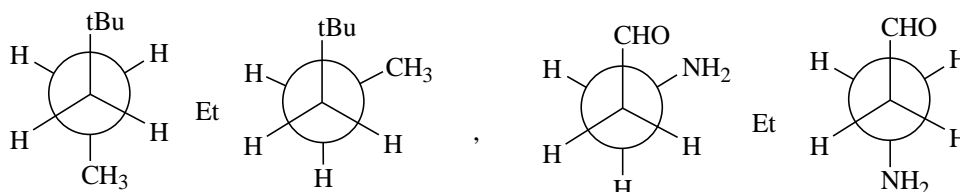
- 1) Donner l'état d'hybridation des atomes de carbone dans les composés suivants :



- 2) Ecrire tous les isomères planes correspondants aux formules brutes :  $\text{C}_3\text{H}_9\text{N}$ ,  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ ,  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$   
 3) Quelle est la géométrie des molécules suivantes :  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CH}\equiv\text{CH}$ ,  $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$ .

### Exercice 2 :

- 1) Comparer la stabilité des conformées suivants :



- 2) Dessiner approximativement la courbe  $E_p = f(\theta)$  pour le 2-Fluoropropanol

### Exercice 3 :

- 1) Représenter les molécules **1** et **2** selon Newman suivant l'axe C2-C3 en conservant les conformations proposées :



- 2) Représenter les molécules **1** et **2** selon Fischer

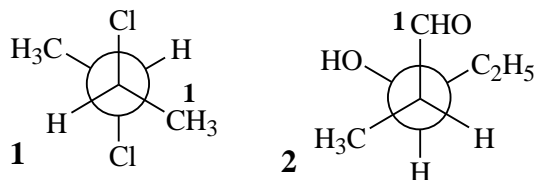
### Exercice 4 :

- 1) A partir de la géométrie spatiale du cyclohexane que l'on précisera, donner les isomères possibles des divers dichlorocyclohexanes.  
 2) Quel est l'isomère le plus stable pour chacun des couples suivants :
- 3-5-diméthyl-1-chlorocyclohexane (e,a,a) et (a,a,a)
  - 2-tertiobutylcyclohexanol (e,e) et (a,a)
  - Cyclohexan-1,2-diol (e,e) et (a,a).

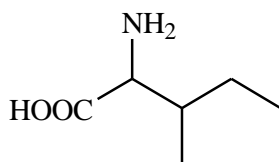
## EXERCICES

### Exercice 5 :

1) Représenter les molécules suivantes selon Fischer en positionnant le carbone d'indice 1 en haut :

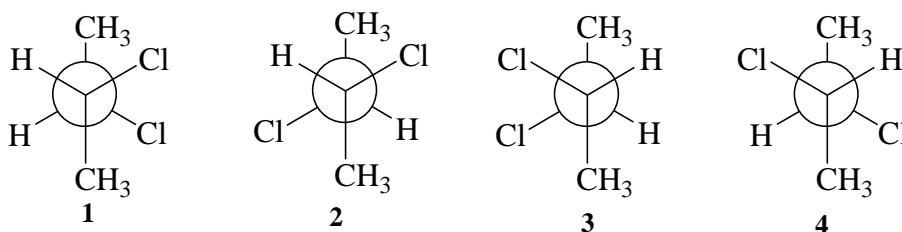


2) Représenter en perspective, en projection de Fischer tous les stéréoisomères possibles de l'isoleucine



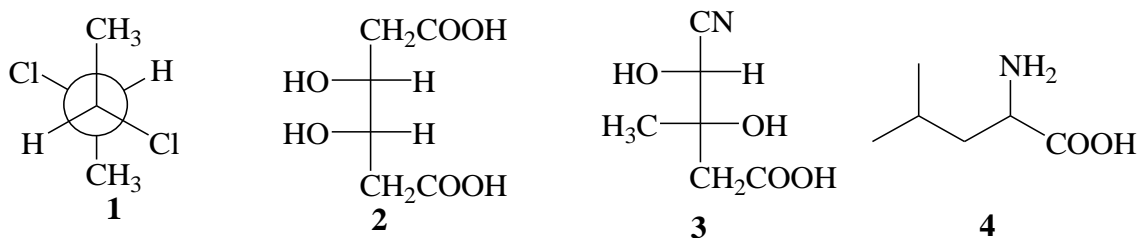
### Exercice 6 :

Indiquer si les molécules suivantes sont des conformères, des énantiomères ou des diastéréoisomères. La configuration absolue des carbones sera indiquée pour chaque molécule.

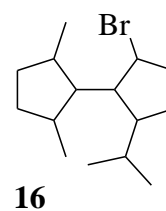
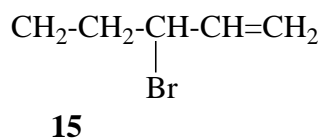
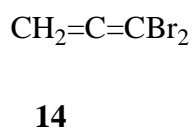
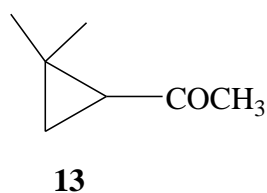
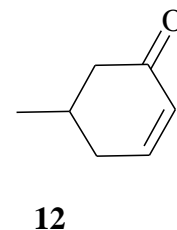
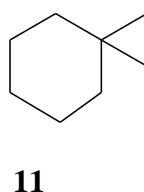
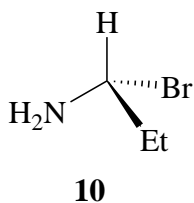
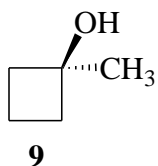
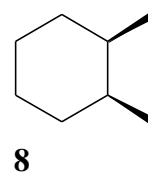
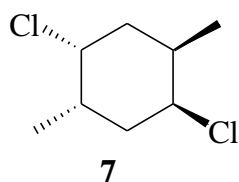
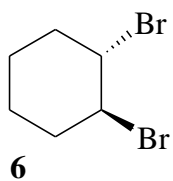
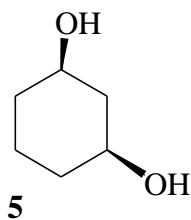


### Exercice 7 :

1) Indiquer si chacune des molécules suivantes est chirale ou non. Justifier votre réponse.

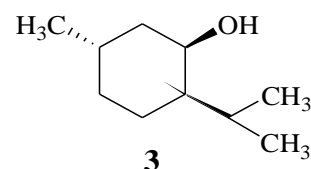
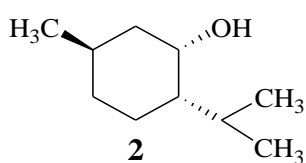
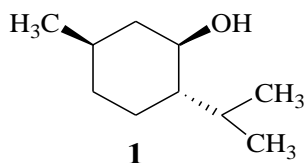


## EXERCICES



### Exercice 8 :

1) Quelle relation d'isomérisie existe-t-il entre les 3 molécules suivantes **1**, **2** et **3** ?



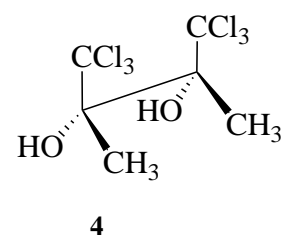
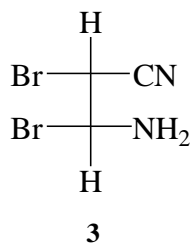
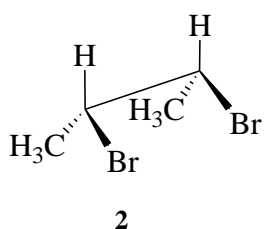
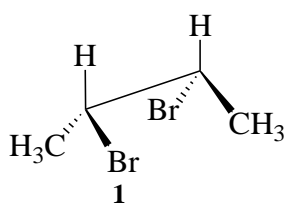
2) Donner les représentations en perspective de Cram et en projection de Newman des configurations de l'acide 3-chloro-2-hydroxybutanoïque: (2S, 3S) et (2R, 3S)

3) Ecrivez la structure du :

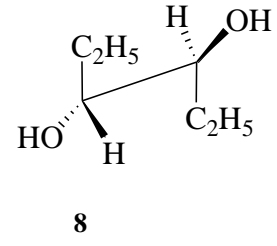
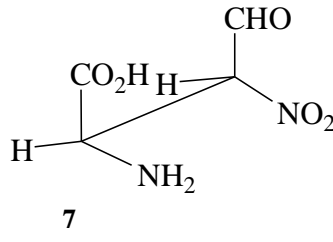
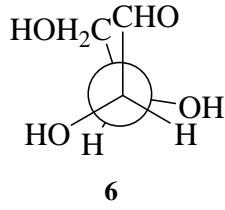
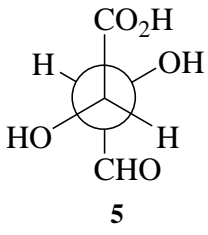
a) (E)-penta-1,3-diène    b) (2E,4Z,7Z)-7-bromo-4-éthyl-8-méthyl-déca-2,4,7-triène.

### Exercice 9

Identifier parmi les structures ci-dessous les formes Méso, Erythro et Threo.

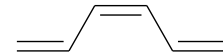
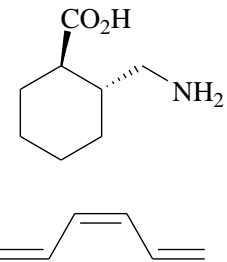
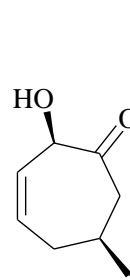
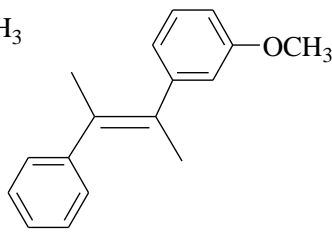
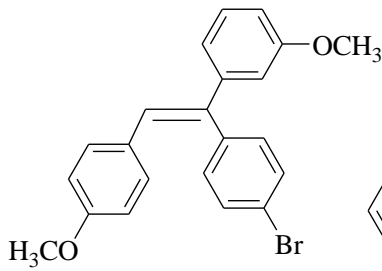
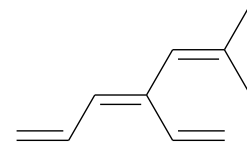
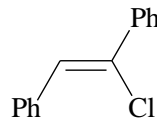
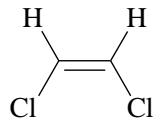
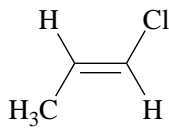


## EXERCICES



### Exercice 10

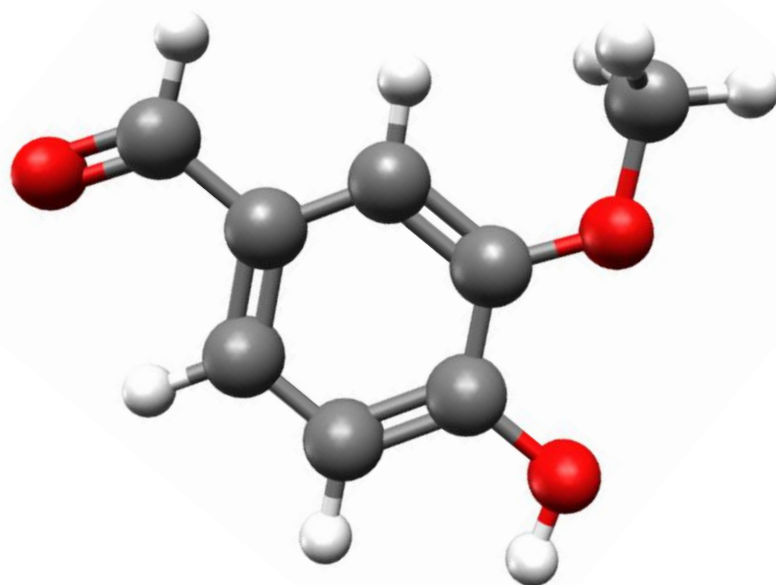
Déterminer la configuration Z ou E, Cis ou Trans des molécules suivantes :



# CHAPITRE III

# REACTIVITE EN CHIMIE

# ORGANIQUE





## 1. Les effets électroniques

Ils ont une grande influence sur la réactivité des groupements fonctionnels, leur étude permet de prévoir le sens et la facilité des attaques au cours des réactions chimiques.

Il existe deux types d'effets électroniques :

- + L'effet inductif
- + L'effet mésomère

Les effets électroniques peuvent être permanents ou se développer à l'approche d'un réactif. C'est ce qu'on appelle la **polarisabilité**.

### 1.1. Rappel

#### Électronégativité (EN) :

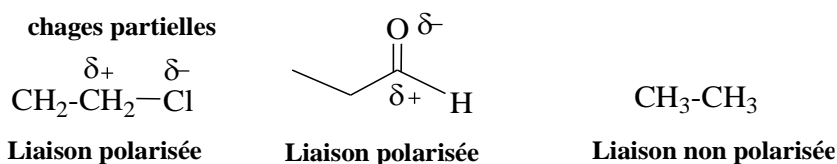
Aptitude d'un élément à attirer vers lui les électrons de liaison. L'électronégativité augmente de la gauche vers la droite sur une même période, et du bas vers le haut sur une même colonne (voir tableau ci-dessous) :

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

#### Liaison polarisée :

- + Une liaison est polarisée si les deux atomes qui la constituent n'ont pas la même électronégativité. ( $\text{H}_3\text{C}-\text{Cl}$ )
- + La probabilité de présence des électrons dans le voisinage des deux atomes n'est pas identique.
- + Cette dissymétrie est modélisée au moyen de **charges partielles**  $+\delta\text{e}$  et  $-\delta\text{e}$  (ou plus simplement  $+\delta$  et  $-\delta$ ),  $\delta$  représentant la fraction de charge élémentaire portée par chaque atome ( $0 < \delta < 1$  : si  $\delta = 1$ , l'atome porte une charge « entière » ou charge formelle).

Exemples :



- ✚ Une liaison polarisée possède donc un moment dipolaire non nul, source d'un champ électrique qui peut influencer la répartition des électrons dans les liaisons adjacentes

## 2. L'effet inductif

- ✚ La polarisation de la liaison induit un **déplacement d'électrons le long de la liaison  $\sigma$** : c'est **l'effet inductif**.
- ✚ On pourrait également dire que c'est la transmission par des atomes ou groupes d'atomes, de la polarité d'une liaison sigma.

### 2.1. Types d'effets inductifs

Il existe deux types d'effets inductifs

#### 2.1.1. Effet inductif attracteur (-I)

Pour les atomes ou groupes d'atomes qui présentent une électronégativité supérieure à celle du carbone et montrent un **effet électroattracteur**.

Exemples: **F, Cl, Br, OH, NH<sub>2</sub>, CN, NO<sub>2</sub>**

#### 2.1.2. Effet inductif donneur (+I)

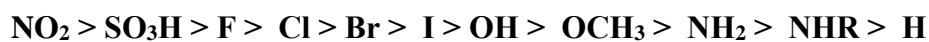
Pour les atomes ou groupes d'atomes qui présentent une électronégativité inférieure à celle du carbone et montrent un **effet électro donneur**.

Exemples : **Na, Mg, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>**

### 2.2. Classement des effets inductifs

Le classement de l'intensité de l'effet inductif attracteur ou donneur est fait par référence à l'atome d'hydrogène qui, par convention, a un effet inductif nul.

### 2.2.1. Classement de l'effet inductif attracteur (-I)



### 2.2.2. Classement de l'effet inductif donneur (+I)



**Tableau 1** : Classement des groupements à effet donneur et attracteur.

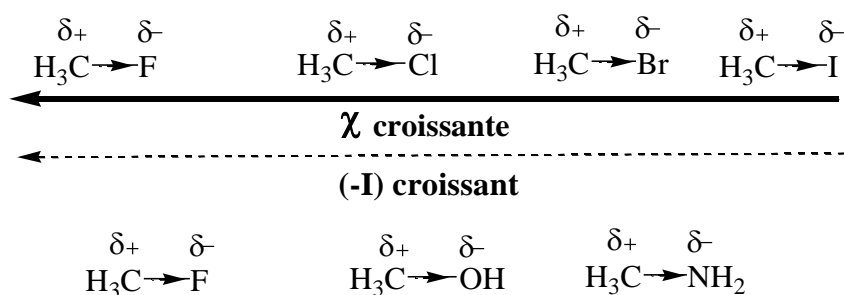
Effet inductif donneur (+I)	Effet inductif attracteur (-I)
$\text{O}^-$ ; $\text{CO}_2^-$ ; $\text{CR}_3$ ; $\text{CHR}_2$ ; $\text{CH}_2\text{R}$ ; $\text{CH}_3$	$\text{NR}_3$ ; $\text{SR}_2^+$ ; $\text{NH}_3^+$ ; $\text{NO}_2$ ; $\text{SO}_2\text{R}$ ; $\text{CN}$ ; $\text{SO}_2\text{Ar}$ $\text{CO}_2\text{H}$ ; $\text{F}$ ; $\text{Cl}$ ; $\text{Br}$ ; $\text{I}$ ; $\text{OAr}$ ; $\text{CO}_2\text{R}$ $\text{OR}$ ; $\text{COR}$ ; $\text{SH}$ ; $\text{SR}$ ; $\text{OH}$ ; $\equiv\text{C-R}$ ; $\text{Ar}$ ; $=\text{CH-R}$

## 2.3. Facteurs influents sur l'effet inductif

### 2.3.1. Electronégativité de l'élément

L'effet inductif augmente avec la différence d'électronégativité de carbone lié à un hétéroatome

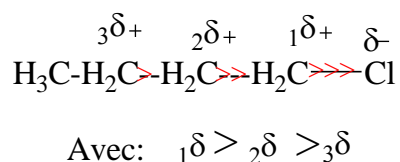
Exemple :



### 2.3.2. Distance

L'effet inductif se propage dans la chaîne, mais s'atténue à longue distance (après le 3<sup>ème</sup> carbone)

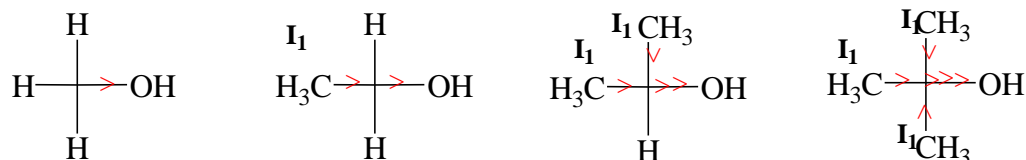
Exemple :



## 2.3.3. Nombre de groupements

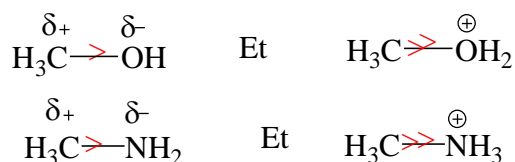
Les effets inductifs sont cumulatifs

Exemple :



- ✚ L'effet inductif attracteur (-I) augmente lorsque le groupe ou l'atome lié au carbone est chargé positivement :

Exemple :

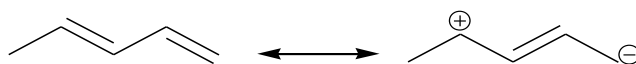


## 3. Mésonérie et résonance

Les deux termes sont considérés comme synonymes. La mésonérie est un mode d'étude des **polarisations des électrons  $\pi$**

Lorsqu'il y a alternance de simples et doubles liaisons, c'est à dire **conjugaison**, les doublets électroniques  $\pi$  n'ont pas de localisation particulière, ils sont répartis sur tout le système conjugué.

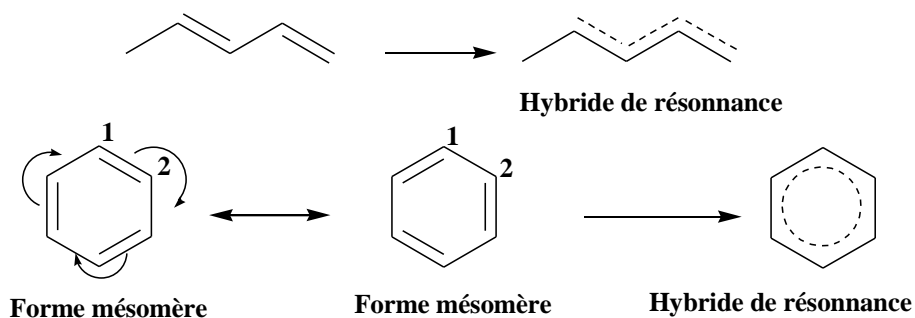
Exemple :



La molécule est représentée par un ensemble de plusieurs formules (au moins deux) différentes les unes des autres par la localisation des électrons  $\pi$ .

Les formules sont appelées **formes limites** ou **formes mésomères**, et la molécule est un **hybride de résonance** qui résulte de la contribution de toutes les formes mésomères possibles d'énergies différentes.

Exemples :



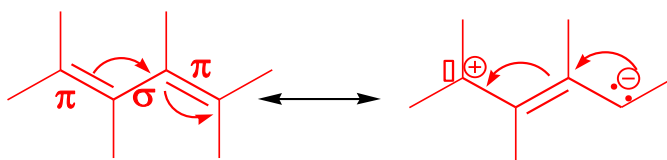
On indique le passage d'une forme mésomère à une autre par une flèche à double sens ( $\leftrightarrow$ ).

Les flèches courbes indiquent le sens de déplacement des doublets d'électrons.

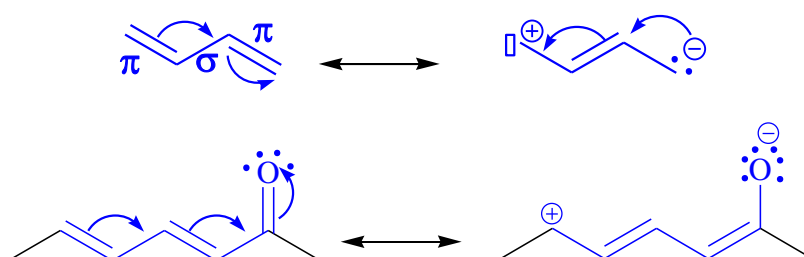
### 3.1. Les principaux systèmes conjugués

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 :

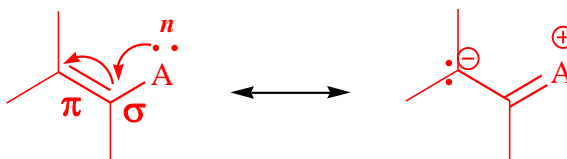
#### a) Système $[\pi-\sigma-\pi]$



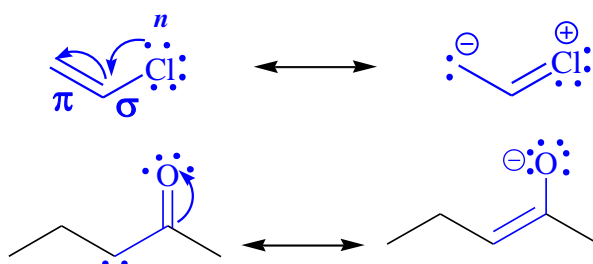
Exemples :



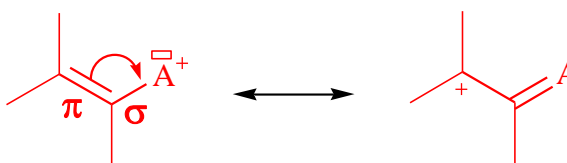
b) Système [n-σ-π]



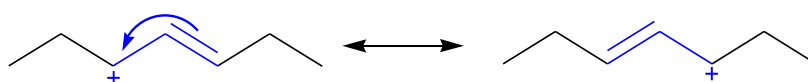
Exemples :



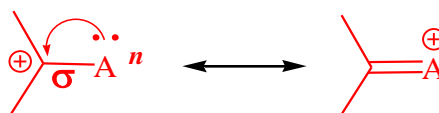
c) Système [orbitale vacante-σ-π]



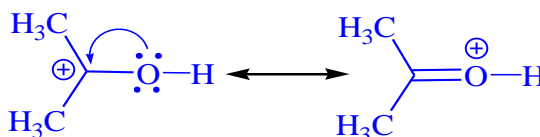
Exemple :



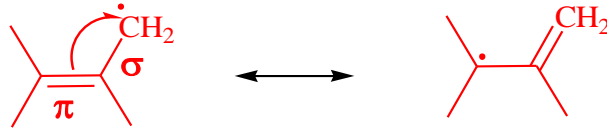
d) Système [orbitale vacante-σ-n]



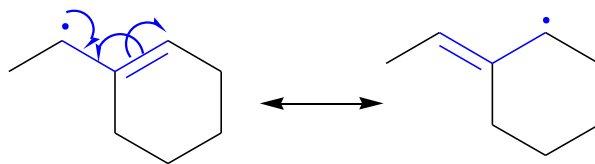
Exemple :



e) Système [électron non apparié- $\sigma$ - $\pi$ ]

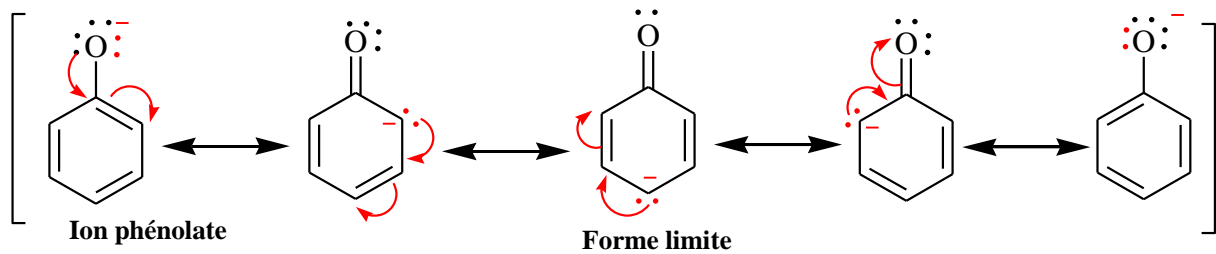


Exemple :

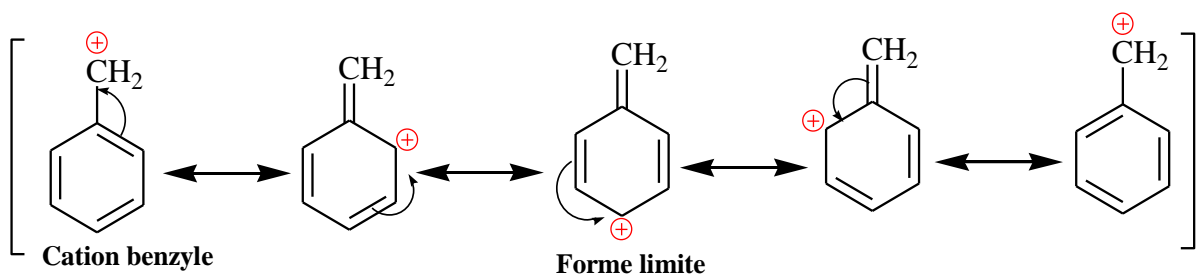


Exemples :

Les formes mésomères de l'ion phénolate.



Les formes mésomères du cation benzyle.



### 3.2. Conséquence de la mésomérie et de la conjugaison

- ✚ Taille des liaisons diminue (ex : C-C : 1,54 Å / C=C : 1,33 Å,  $\sigma > \pi$  et la liaison benzène est intermédiaire entre les deux).
- ✚ Stabilité des molécules : du point de vue thermodynamique, la délocalisation électronique correspond à une baisse de l'énergie interne donc à une stabilisation (énergie de résonance): plus une molécule possède de forme mésomère limite, plus elle est stabilisée.
- ✚ Réactivité des molécules : la délocalisation des électrons facilite la réactivité de certaines molécules et explique certaines réactivités particulières.
- ✚ Polarisation des molécules => effet mésomère

### 4. Effet mésomère

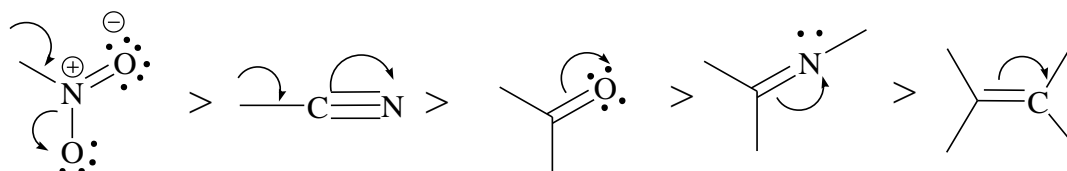
Un effet mésomère est exercé par un atome ou groupe d'atome attirant ou repoussant les électrons participant à la conjugaison (donc déplaçant le nuage électronique). Cet effet mésomère va provoquer l'apparition de sites excédentaires ou déficitaires en densité électronique.

#### 4.1. Classement des effets mésomères

Il existe deux types d'effets mésomères et comme pour l'effet inductif, nous classerons les substituants à effet *mésomère attracteur* (-M) et à effet *donneur* (+M) par référence à l'atome d'hydrogène dont l'effet mésomère est conventionnellement nul.

##### 4.1.1. Effet mésomère attracteur (-M)

Les groupements mésomères attracteurs (-M) font apparaître des charges positives sur le reste de la molécule, ils appauvrissent donc le reste de la molécule en électron (Exp : NO<sub>2</sub>, CO, COOH, CN).

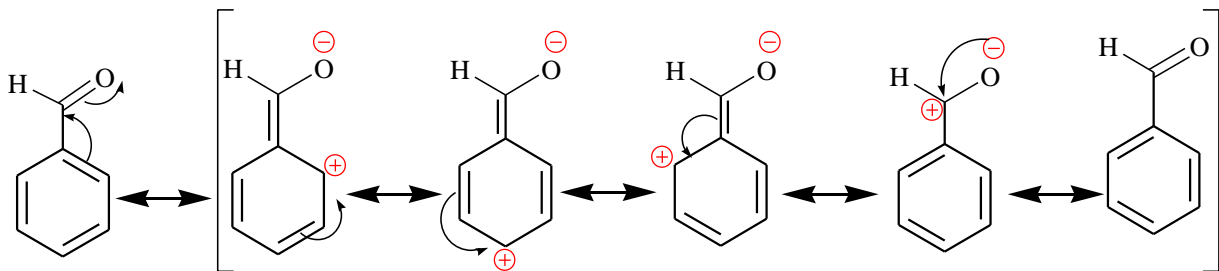




Exemple :

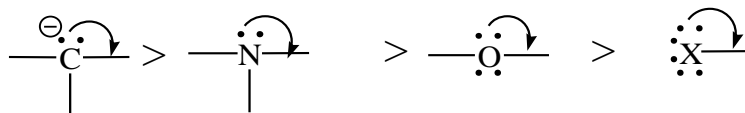
Donner les formes mésomères de la molécule du benzaldéhyde ?

L'oxygène de la fonction aldéhyde qui est l'atome le plus électronégatif oriente le transfert des électrons  $\pi$  (les électrons se dirigent vers l'oxygène) d'où l'apparition des formes limites. La molécule du benzaldéhyde présente cinq formes limites



#### 4.1.2. Effet mésomère donneur (+M)

Les groupements mésomères donneurs (+M) disposent d'un doublet non liant, ils font apparaître des charges négatives sur le reste de la molécule, ils enrichissent donc le reste de la molécule en électrons. (Exp: Halogènes, OH, NH<sub>2</sub>)



**Remarque :**

Les deux effets peuvent exister ensemble dans une même molécule. Dans le cas d'une coexistence de 2 effets inductif et mésomère de signes opposés, c'est toujours l'effet mésomère qui l'emporte.

### 5. Effets électroniques et propriétés acido-basiques des composés organiques

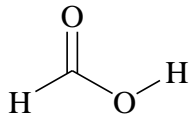
Les effets inductifs et mésomères présentent une influence sur la force des acides et des bases en modifiant la stabilisation des espèces formées ou présentes.

#### 5.1. Influence de l'effet inductif sur l'acidité

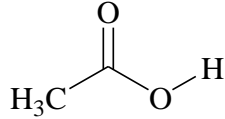
✚ La présence d'un groupement donneur (Effet +I) aura tendance à diminuer l'acidité du composé par augmentation de la densité électronique sur l'oxygène du groupement O-H.

✚ La polarisation de la liaison O-H diminuera, la rupture de cette liaison sera moins favorisée, et l'acidité sera diminuée (pKa augmente).

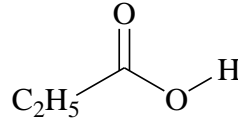
Exemples :



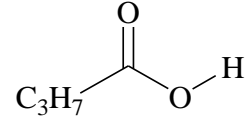
pka 3,75



4,76



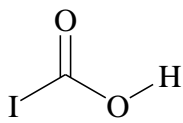
4,86



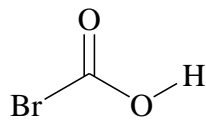
4,82

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

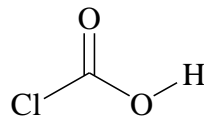
Exemples :



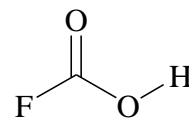
pka 3,17



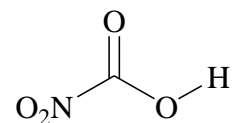
2,90



2,87

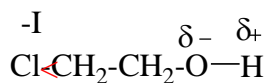


2,59

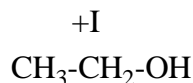


1,68

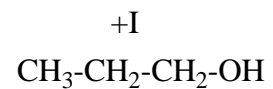
Exemples :



pka 14,31



15,9



16,1

Le pka de 2-chloroéthanol est inférieure à celui de l'éthanol, car l'atome de chlore étant plus électronégatif que l'atome d'hydrogène, il attire la densité électronique ; cet effet se ressent le long de plusieurs liaisons, même s'il s'atténue avec la distance. Ici, il tend à renforcer la charge  $\delta^+$  sur l'atome d'hydrogène acide, ce qui renforce son acidité.

## 5.2. Influence de l'effet inductif sur la basicité

Les effets inductifs donneurs (+I) augmentent la basicité tandis que les effets inductifs attracteurs (-I) diminuent la basicité.

Exemples : Cas des amines

	NH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N
<b>pka</b>	<b>9,24</b>	<b>10,64</b>	<b>11,5</b>	<b>9,9</b>

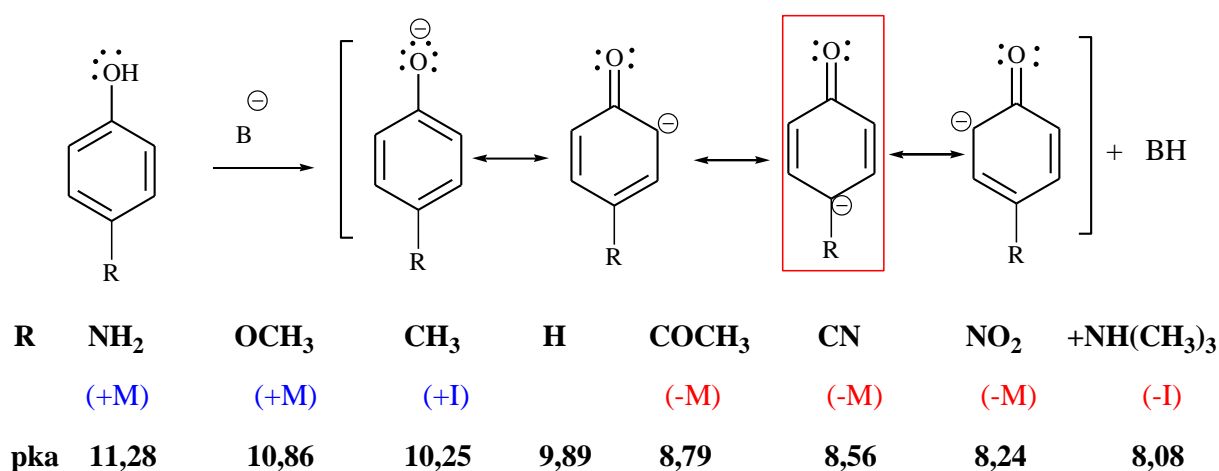
Les groupements alkyles à effets donneurs (+I) renforcent la charge partielle négative de l'azote plus que les hydrogènes et rendent l'amine plus basique (enrichissement du doublet non liant de l'azote). Pour les amines tertiaires, les facteurs d'encombrement stérique expliquent la difficulté pour l'azote de capter un ion H<sup>+</sup> diminuant ainsi son caractère basique.

Pour les groupements à effet inductif attracteur (-I), la basicité de l'amine correspondante diminue par le fait d'affaiblir la charge partielle négative de l'azote

## 5.3. Influence de l'effet mésomère sur l'acidité

Certains groupements peuvent avoir une très grande influence sur le pka des composés organiques.

Exemple : Cas du phénol

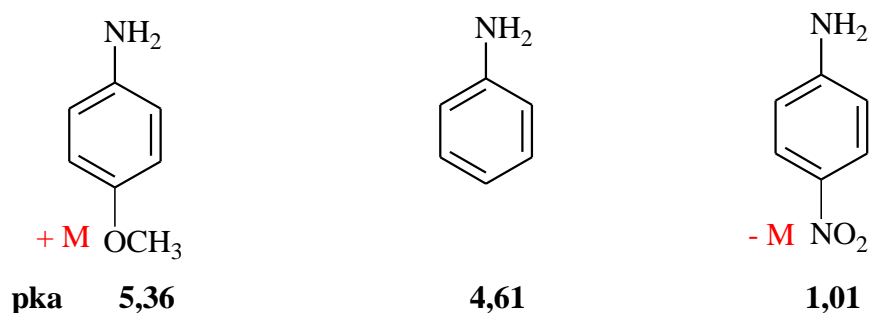


Si l'on place un groupement **électroattracteur** sur le phényle, la liaison O-H deviendra plus pauvre en électrons, donc plus facile à rompre et la valeur de pka diminuera (acidité plus forte). Alors qu'un groupement **électrodonneur** sur le phényle, va augmenter la valeur du pka (donc diminuer l'acidité du phénol).

#### 5.4. Influence de l'effet mésomère sur la basicité

C'est exactement le même raisonnement que celui adopté pour évaluer l'acidité, sauf que dans le cas des bases, l'effet des substituants s'inverse. De sorte que les groupes électrodonneurs augmentent la basicité et les groupes électroattracteurs la diminuent.

Exemples :



- ✚ La présence du groupement méthoxy (OCH<sub>3</sub>) qui est un groupement à effet mésomère donneur (+M) augmente la densité électronique du noyau aromatique et « renforce » donc le doublet libre de l'atome d'azote, la basicité de la fonction amine (-NH<sub>2</sub>) augmente, alors son pka sera supérieur à celui de l'aniline C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-NH<sub>2</sub>.
- ✚ Par ailleurs, la présence du groupement nitro (NO<sub>2</sub>) qui est un groupement à effet mésomère attracteur (-M) diminue la densité électronique du noyau aromatique et « affaiblit » le doublet libre de l'atome d'azote, la basicité de la fonction amine (-NH<sub>2</sub>) donc diminue et son pka sera inférieur à celui de l'aniline C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-NH<sub>2</sub>.

## 6. Application des effets électroniques sur la stabilité des intermédiaires réactionnels

### 6.1. Les intermédiaires réactionnels

Les intermédiaires réactionnels sont des espèces chimiques peu stables qui apparaissent et disparaissent rapidement au cours d'une réaction chimique.

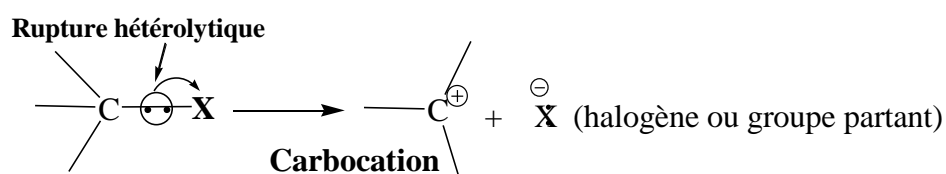
Quatre types d'intermédiaires réactionnels sont fréquemment rencontrés suivant les modes de rupture des liaisons au cours des réactions chimiques :

- 1) Les carbocations ( $C^+$ )
- 2) Les carbanions ( $C^-$ )
- 3) Les radicaux libres ( $C^\cdot$ )
- 4) Les carbènes ( $:CR_2$ )

#### 6.1.1. Carbocations

Les carbocations sont des entités chimiques dans lesquelles l'atome de carbone porte une lacune électronique.

Les carbocations sont chargés positivement. Ils sont issus de la rupture hétérolytique d'une liaison dans laquelle l'atome de carbone était lié à un atome ou groupe plus électronégatif.



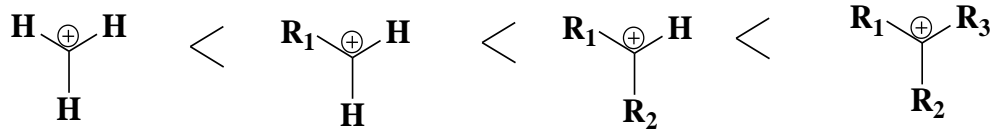
Le carbone n'a que 3 liaisons, donc une hybridation  $sp^2$  (angle de liaison de  $120^\circ$ ). Ceci implique une structure plane avec une orbitale vacante  $p_z$  qui va pointer de part et d'autre du plan.

Les effets inductifs donneur (+I) renforcent la densité électronique sur l'atome de carbone avide d'électrons, par conséquent augmentent la stabilité des carbocations et donc diminuent leur réactivité.

Par contre, les effets inductifs attracteur (-I) atténuent la densité électronique sur l'atome de carbone et donc augmentent sa réactivité, par conséquent diminuent la stabilité des carbocations.

Exemples :

Moins stable

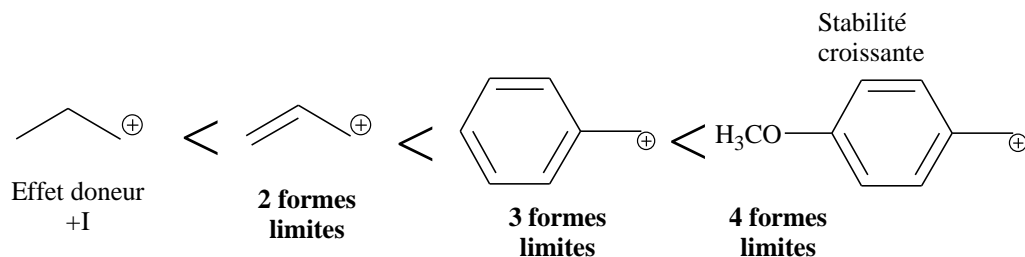


Effet inductif donneur I<sup>+</sup> (R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>)

Ou encore, un carbocation allylique sera plus stable que le carbocation saturé correspondant.

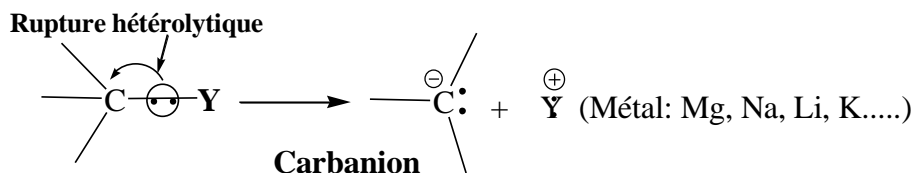


D'autre part, un carbocation stabilisé par mésomérie est d'autant plus stable qu'il possède plus de formes mésomères.



### 6.1.2. Carbanions

- Les carbanions sont des entités chimiques dans lesquelles l'atome de carbone a un doublet d'électrons non apparié. Ils sont chargés négativement. Ils sont issus de la rupture hétérolytique d'une liaison dans laquelle le carbone était lié à un atome ou groupe moins électronégatif

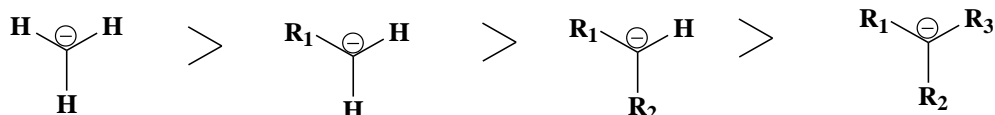


- Le carbone central a 5 électrons périphériques. Il est hybridé sp<sup>3</sup>, sa structure est donc pyramidale.
- Les effets inductifs donneur (+I) renforcent la densité électronique sur l'atome de carbone et donc la réactivité, par conséquent diminuent la stabilité des carbanions.
- Par contre, les effets inductifs attracteur (-I) atténuent la densité électronique sur l'atome de carbone et donc la réactivité, par conséquent augmentent la stabilité des carbanions.

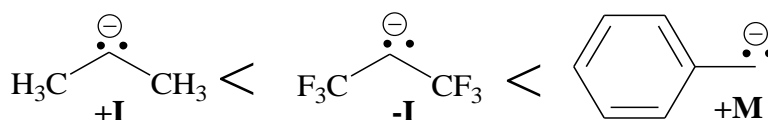
- ✚ Pour les noyaux aromatiques, le doublet électronique est délocalisé, le carbanion est plus stable et moins réactif.

Exemples :

Le plus stable

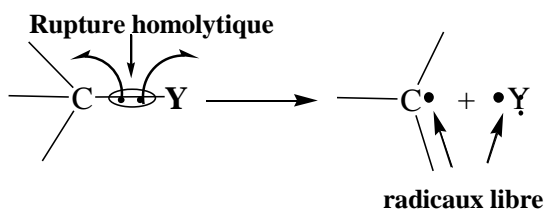


Effet inductif donneur +I (R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>)



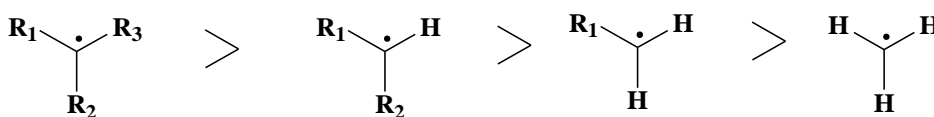
### 6.1.3. Radicaux libres

- ✚ Les radicaux libres sont obtenus par rupture homolytique. Ils possèdent un électron célibataire au niveau d'un atome de carbone et sont notés R<sup>•</sup>.



- ✚ Les radicaux sont plans, le carbone central (ou fonctionnel) a une hybridation de type sp<sup>2</sup> et l'électron célibataire occupe une orbitale « 2p » non hybridée (orbitale pure) perpendiculaire à ce plan
- ✚ Il existe des radicaux primaires, secondaires et tertiaires.
- ✚ L'ordre de stabilité des radicaux carbonés sera le même que pour les carbocations.

Le plus stable (+I)



Radical tertiaire

Radical secondaire

Radical primaire

Radical nullaire

### 6.1.4. Les carbènes

- Les carbènes sont des espèces chimiques neutres où un atome de carbone est divalent (lié à deux atomes). Ils ont à la fois un doublet libre et une lacune électronique.
- Les carbènes sont généralement des électrophiles. Ils attaquent essentiellement les doublets  $\pi$ .

Exemples :



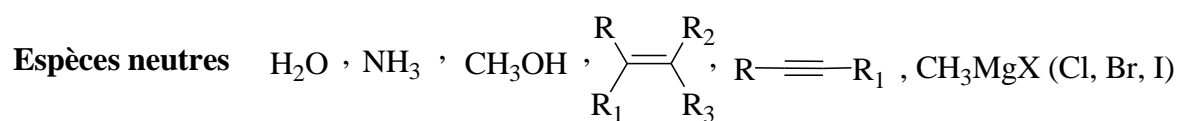
## 7. Les réactifs (Nucléophiles - Électrophiles)

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

### 7.1. Les nucléophiles

- Un réactif est dit nucléophile s'il est capable d'apporter un doublet d'électrons ( $n$  ou  $\pi$ ) pour créer une liaison covalente.
- Cette espèce peut être neutre ou porter une charge négative.
- Les nucléophiles réagissent sur des sites à faible densité électronique (électrophile).
- Ces réactifs nucléophiles peuvent être soit :
  - Des ions halogénures
  - Molécules possédant une charge négative (anion) soit portée par un hétéroatome, soit par un atome de carbone (carbanion  $\text{R}_3\text{C}^-$ )
  - Molécules neutres possédant des doublets non liants ou un doublet d' $e^-$   $\pi$
  - Espèce ayant une charge partielle  $\delta^-$

Exemples :





## 7.2. Les électrophiles

- ✚ Ce sont des réactifs qui sont pauvres en électrons (ont un déficit électronique). Ils acceptent un doublet d'électron pour former une liaison covalente.
- ✚ Si elle possède une lacune électronique, elle est alors chargée positivement ou neutre.
- ✚ Les électrophiles réagissent avec des sites à forte densité électronique (nucléophile).
- ✚ Ces réactifs électrophiles peuvent être soit :
  - Molécules ayant un octet incomplet
  - Acide de Lewis ( $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{ZnCl}_2$ )
  - Molécules possédant une charge positive (cation) soit portée par un hétéroatome ( $\text{Br}^+$ ,  $\text{Cl}^+$ ,  $\text{NO}_2^+$ ), soit par un atome de carbone (Carbocation  $\text{R}_3\text{C}^+$ )
  - Espèce ayant une charge partielle  $\delta^+$

Exemples :

**Espèces neutres**  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{FeBr}_3$ ,  $\text{BF}_3$

**Espèces chargées positivement**  $\text{H}^+$        $\text{—C}^+$

**Espèces dont un atome porte une charge partielle**  $\text{>C}^{\delta+}=\text{O}^{\delta-}$ ,  $\text{—C}^{\delta+}\equiv\text{N}^{\delta-}$ ,  $\text{—C}^{\delta+}\text{—Br}^{\delta-}$   
Ou F, Cl, I

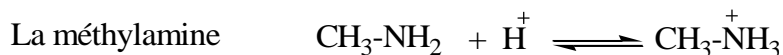
## 8. Acido-basicité de Brönsted et de Lewis

De nombreuses réactions organiques sont de type « acidobasique », en référence soit à la définition des acides et des bases selon Brönsted, soit à celle de Lewis

### 8.1. Acido-basicité de Brönsted

**Brönsted** définit les acides et les bases comme étant des donneurs et des accepteurs des protons  $\text{H}^+$ , respectivement.

Exemples :

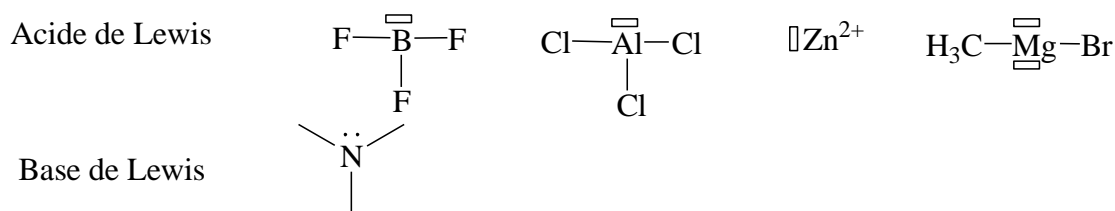


## 8.2. Acido-basicité de Lewis

- Les acides de Lewis sont des espèces possédant des orbitales vacantes accepteurs de doublets électroniques (électrons libres).
- Une base de Lewis est une espèce porteuse d'un doublet non liant, susceptible de réagir avec un acide de Lewis, selon une réaction de la forme :



Exemples :

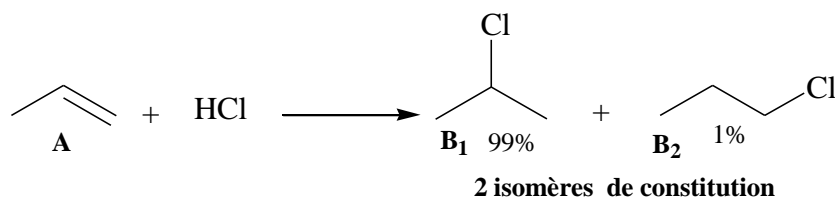


## 9. Orientation des réactions ou sélectivité

### 9.1. Régiosélectivité

- La réaction est dite régiosélective : il y a eu formation préférentielle de l'un des deux isomères de constitution.

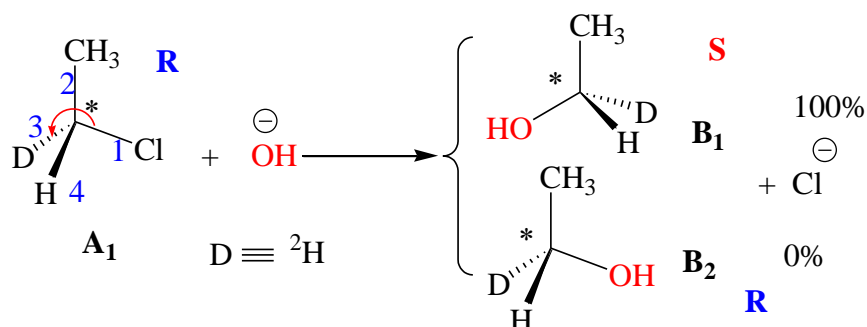
Exemple :



On constate expérimentalement que l'hydrogène se fixe sur le carbone le moins substitué : obtention de **B**<sub>1</sub>

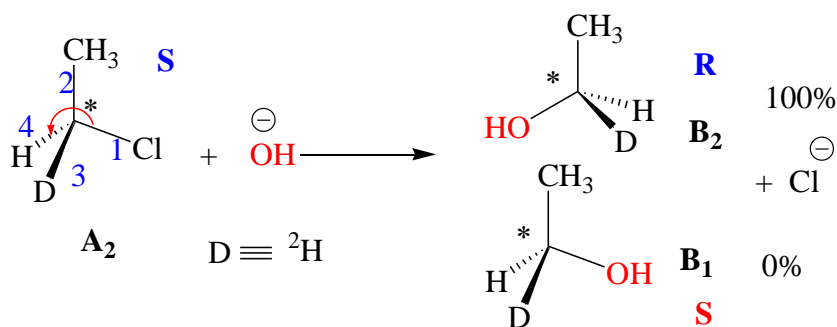


Exemple :



✚ A partir de  $A_1$  (énantiomère **R**), on peut obtenir a priori les deux énantiomères  $B_1$  (**S**) et  $B_2$  (**R**). On constate expérimentalement qu'on obtient exclusivement le stéréoisomère  $B_1$ .

✚ Si nous partons maintenant de  $A_2$  (énantiomère **S**, donc stéréoisomère de  $A_1$ ), nous obtiendrons  $B_2$



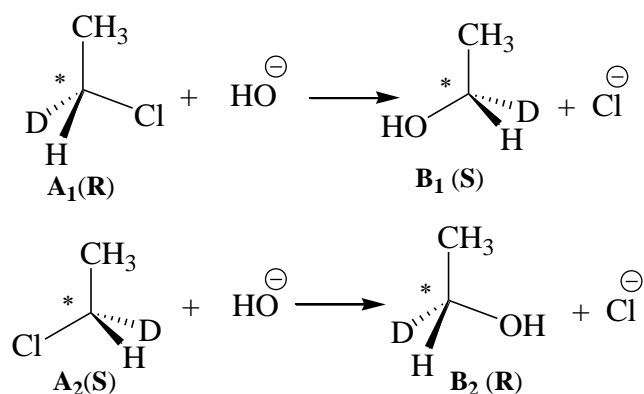
**Remarque :**

Une réaction peut avoir une stéréosélectivité totale ( $B_1$  à 100%) ou partielle ( $B_1$  prédominant)

### 9.3. Stéréospécificité

La réaction est dite en outre stéréospécifique : chaque stéréoisomère réactif conduit à un stéréoisomère produit.

Exemple :



**Remarque :**

Une réaction stéréospécifique est nécessairement stéréosélective.

## 10. Le rôle du solvant dans les réactions chimiques

Le solvant joue un rôle très important dans une réaction chimique :

- ✚ Il sert à la dissolution des différents réactifs intervenant dans une réaction chimique et à permettre la rencontre des molécules réagissantes.
- ✚ Il peut être utilisé dans un objectif de purification et d'isolement d'un produit.

Pour ces raisons, il faut bien choisir le solvant de la réaction. Généralement, on distingue deux classes de solvants :

### 10.1. Les solvants non polaires

Ils présentent un moment dipolaire nul et ne solvatent pas les ions du milieu réactionnel.

Exemples: Les alcanes, benzène, tétrachlorure de carbone « CCl<sub>4</sub> » etc.....

### 10.2. Les solvants polaires

Contrairement aux solvants apolaires, les solvants polaires possèdent un moment dipolaire et solvatent les ions du milieu réactionnel. Parmi ces solvants on distingue deux types :

#### 10.2.1. Les solvants polaires protiques

Ce sont des liquides associés par des liaisons hydrogène, comportent dans leurs structures une liaison –OH. Ces solvants solvatent aussi bien les cations que les anions.

Exemples : H<sub>2</sub>O, les alcools et les acides carboxyliques.

#### 10.2.2. Les solvants polaires aprotiques

Ce sont des liquides non associés, ses molécules ne présentent pas d'hydrogène acide (absence de la liaison –OH) mais des atomes à doublets libres. Ces solvants solvatent les cations.

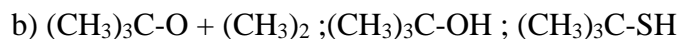
Exemples :

DMSO (diméthylsulfoxyde), DMF (diméthylformamide) le HMPT (hexaméthyl phosphoramide) ou la propanone.

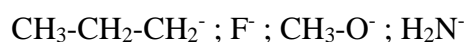
## EXERCICES

### Exercice 1 :

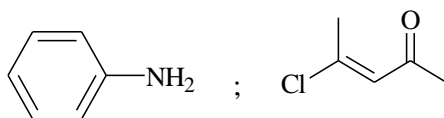
1) Classer, en expliquant, par ordre décroissant d'effet inducteur (-I) les structures suivantes :



2) Comparer, en expliquant, la basicité des anions suivants :

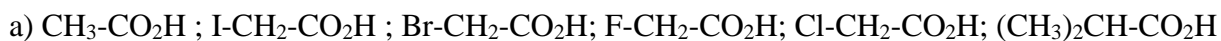


3) Donner toutes les formes limites des composés suivants



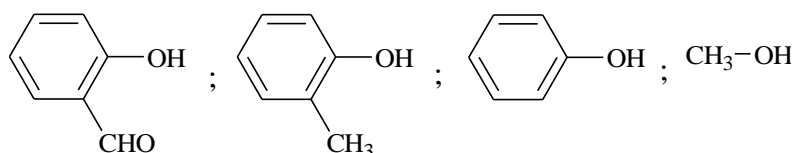
### Exercice 2 :

1) Classer les composés suivants par ordre d'acidité décroissante :

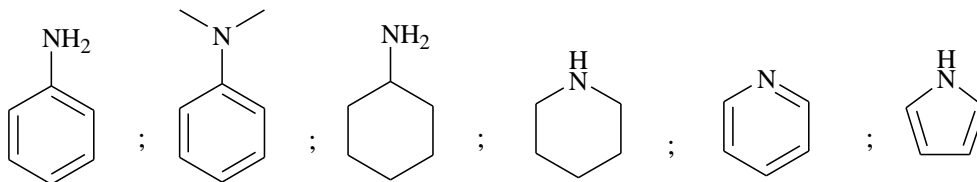


b) Le phénol et l'acide benzoïque

c)



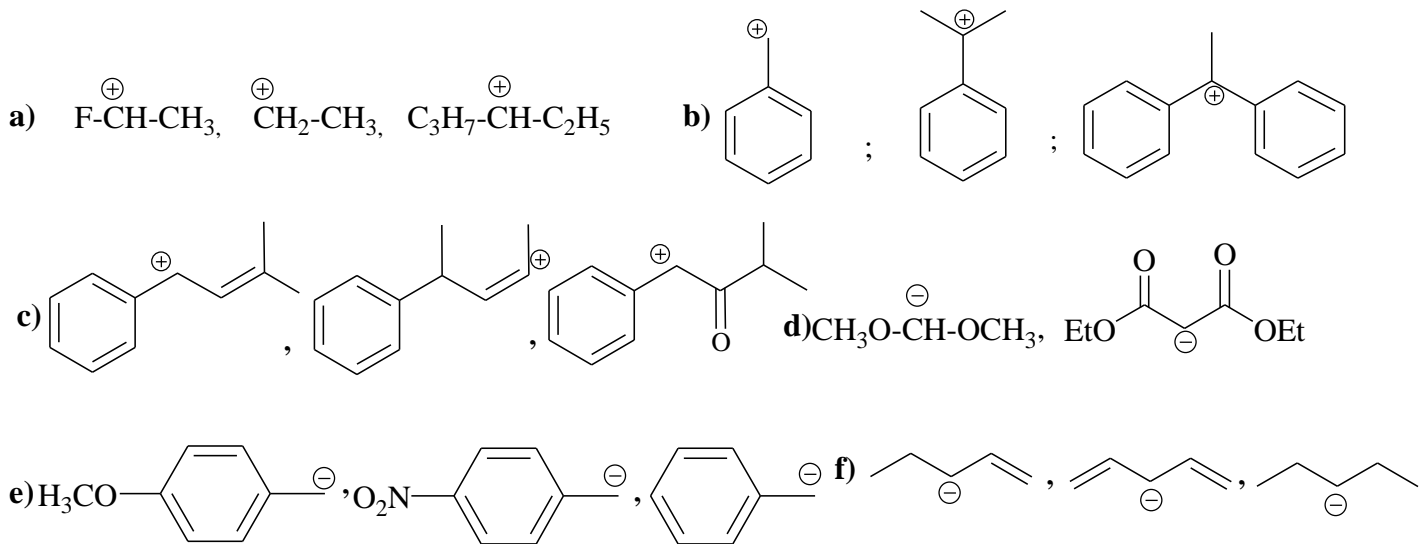
2) Classer par ordre de basicité croissante les composés suivants



## EXERCICES

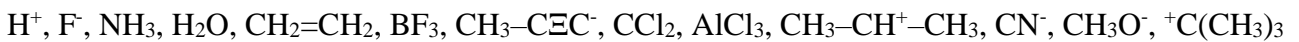
### Exercice 3 :

Classer par ordre de stabilité les espèces suivantes



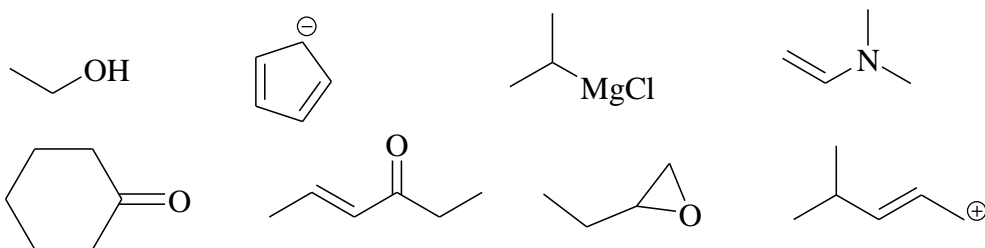
### Exercice 4 :

Classez les réactifs suivants selon leur caractère nucléophile ou électrophile avec justification.

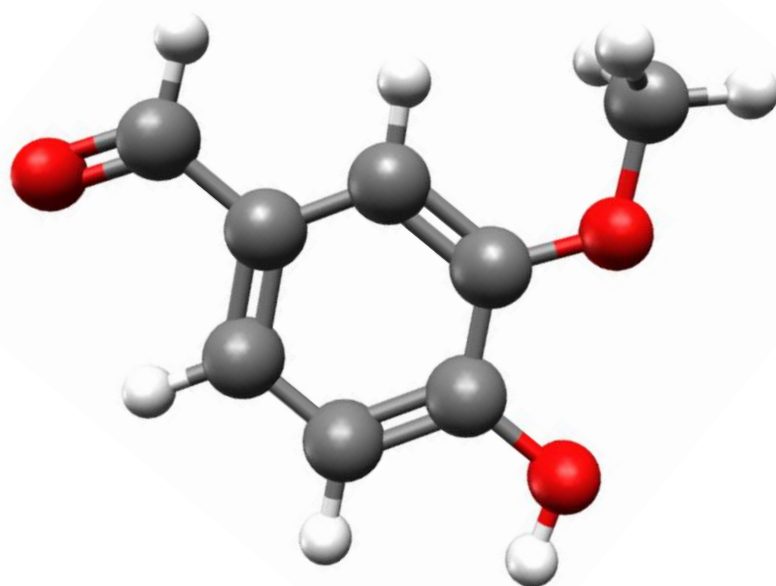


### Exercice 5 :

Indiquer les sites susceptibles de subir l'attaque d'un électrophile (ou un nucléophile) dans les composés suivants :



# CHAPITRE IV NOTIONS DE MECANISMES REACTIONNELS





Un mécanisme réactionnel est l'explication de la façon du déroulement d'une réaction. C'est-à-dire le fait d'expliquer comment un réactif agit sur un substrat pour obtenir un produit.

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

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

## Les principaux mécanismes réactionnels

Les principales réactions en chimie organique sont :

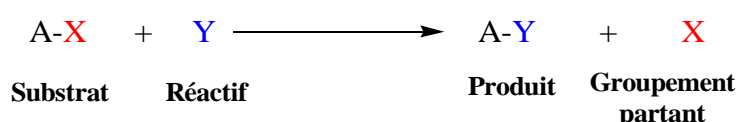
**Les réactions de substitution.**

**Les réactions d'addition.**

**Les réactions d'élimination**

### 1. Réactions de substitution

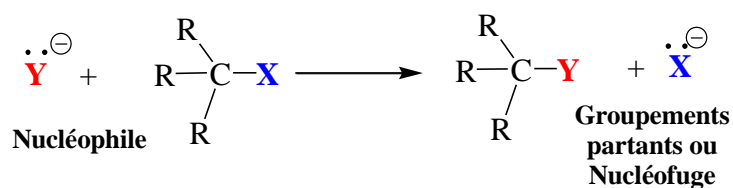
Dans une réaction de substitution, un atome ou groupe d'atomes sur le substrat est remplacé par un autre atome ou groupement d'atomes (réactif).



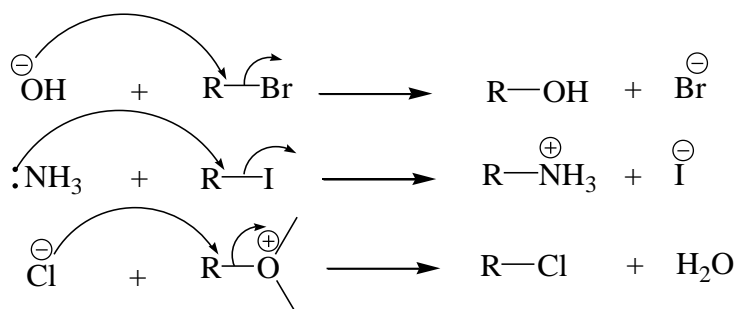
Les réactions de substitution sont classées selon la nature du réactif qui agit sur le substrat. Il existe ainsi les réactions de substitution nucléophile, de substitution électrophile et de substitution radicalaire

#### 1.1. Les réactions de Substitution Nucléophile (SN)

La réaction de substitution nucléophile est le résultat de l'attaque d'une entité riche en électrons « nucléophile » sur un site pauvre en électrons. Le groupement nucléophile se fixe à la place d'un groupement partant « nucléofuge ».



Exemples :



La substitution nucléophile est représentée par deux mécanismes différents l'un dit substitution nucléophile d'ordre 1 « SN<sub>1</sub> », et l'autre substitution nucléophile d'ordre 2 « SN<sub>2</sub> ».

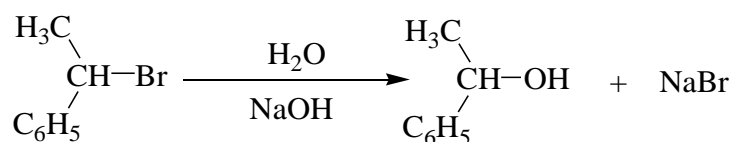
### 1.1.1 Substitution nucléophile d'ordre 1 (SN<sub>1</sub>)

Le mécanisme de la réaction SN<sub>1</sub> se déroule en deux étapes :

- ✚ Au cours de la première étape, qui est lente, la liaison entre l'atome de carbone et le groupe partant se brise. Le groupe partant emporte avec lui les électrons de la liaison C-Z, et un carbocation se forme.
- ✚ Au cours de la deuxième étape, qui est rapide, le carbocation se combine avec le nucléophile pour former le produit attendu.

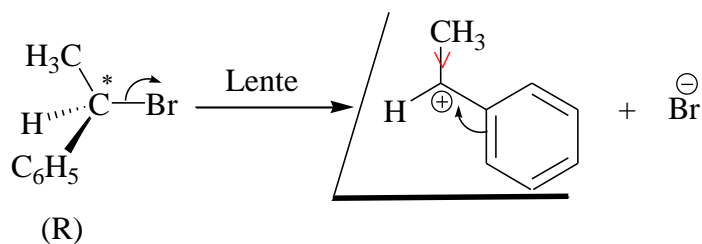
Exemple :

On a la réaction suivante :

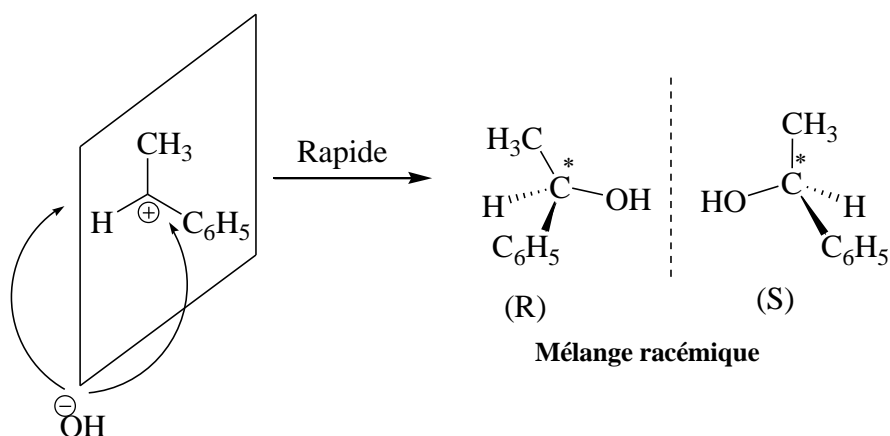


Donner le mécanisme de cette réaction ?

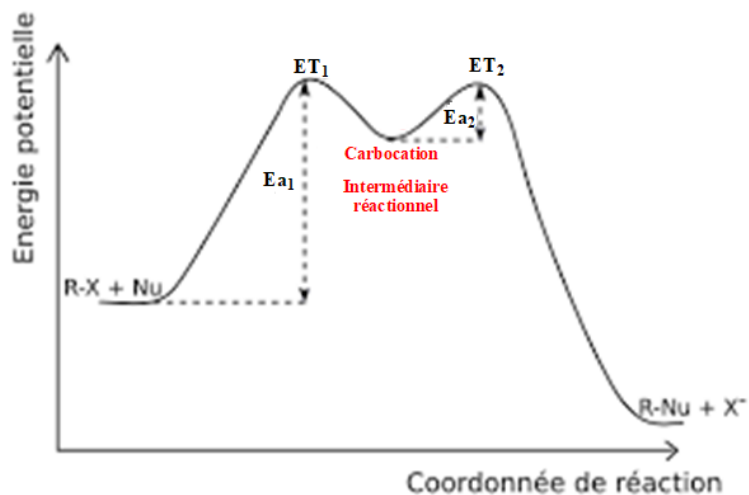
**1<sup>ère</sup> Etape** : formation d'un carbocation



**2<sup>ème</sup> Etape** : réaction du nucléophile



- ✚ Il faut remarquer, que l'attaque du nucléophile peut s'effectuer de part et d'autre du plan du carbocation trigonal. Ceci engendre, dans le cas d'un carbone asymétrique de départ, la formation d'énantiomère (mélange racémique).
- ✚ On en conclut que la réaction  $S_N1$  n'est pas stéréosélective (donc non stéréospécifique).
- ✚ Ces étapes sont montrées dans le diagramme énergétique d'une substitution nucléophile d'ordre 1 ( $S_N1$ ) ci-dessous.



- Du point de vue cinétique, la vitesse de la réaction globale est celle imposé par la première étape qui est lente. Or, dans cette étape n'apparaît pas le réactif nucléophile. La vitesse de la réaction est indépendante de la concentration en réactif nucléophile. Elle ne dépend que de la concentration en substrat.

On écrit généralement  $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{---C---X} \\ \diagdown \end{array}$  sous la forme  $\text{R---X}$

La loi de vitesse peut s'écrire :

$$v = k \left[ \begin{array}{c} \diagup \\ \text{---C---X} \\ \diagdown \end{array} \right]^1 \quad \text{Ou} \quad v = k [\text{R---X}]^1$$

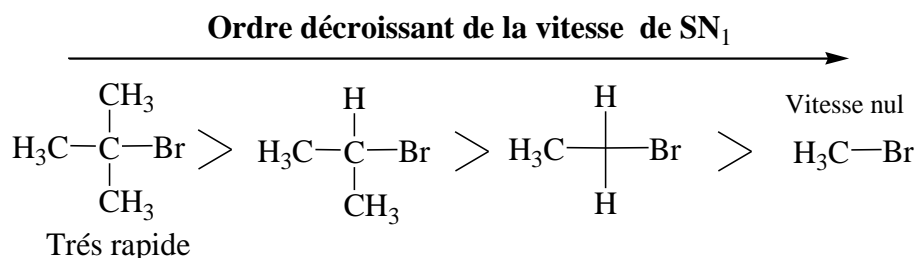
La réaction  $\text{SN}_1$  est monomoléculaire, d'ordre 1

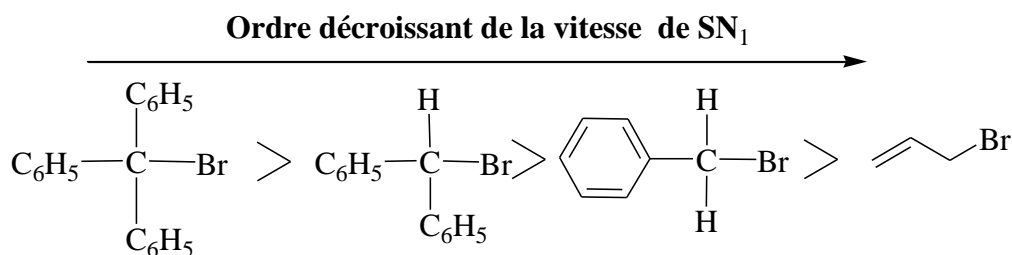
### 1.1.1.1. Facteurs influençant le mécanisme réactionnel $\text{SN}_1$

#### • Le substrat :

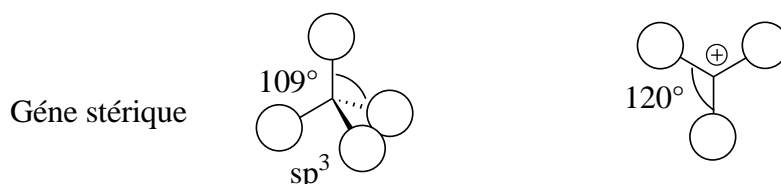
- La réaction  $\text{SN}_1$  n'est possible que si le carbocation formé est stable. Ceci est favorisé par la présence de tout effet électronique donneur permettant de diminuer la charge positive sur le carbocation.

Exemples :





- De plus, la gêne stérique a moins d'influence sur  $S_N1$  car le mécanisme de cette substitution comporte un carbone trigonal stériquement plus aéré. De ce fait la gêne stérique favorise le mécanisme  $S_N1$ .

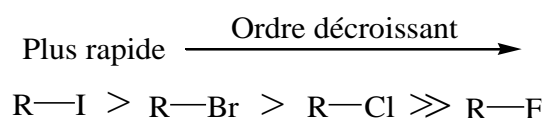


#### • La base (ou le nucléophile) :

- La substitution  $S_N1$  est indépendante de la concentration du nucléophile attaquant qui n'intervient pas dans l'étape cinétique de la réaction.
- Cependant, le nucléophile doit être plus réactif que le nucléofuge.
- L'usage d'un nucléophile faible réagit suivant un mécanisme  $S_N1$ .

#### • Le nucléofuge :

- Plus l'espèce nucléofuge est volumineuse, plus la liaison Carbone–nucléofuge est longue (plus polarisable) et plus sa rupture est facile.

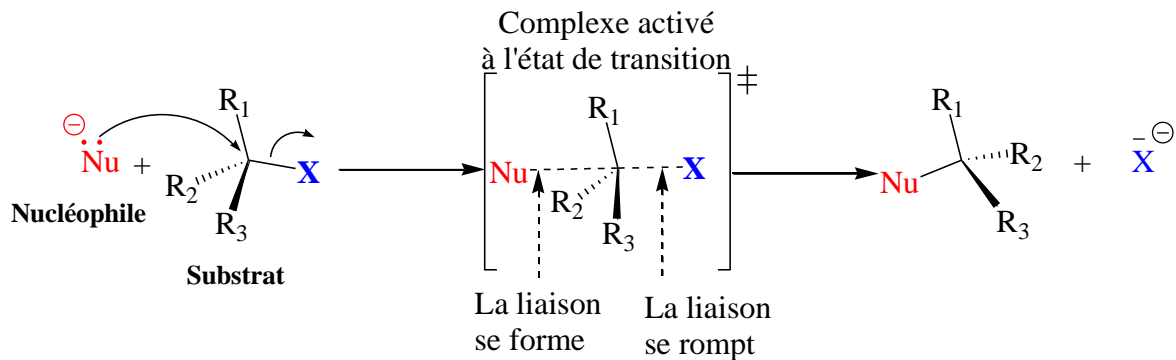


#### • Le solvant :

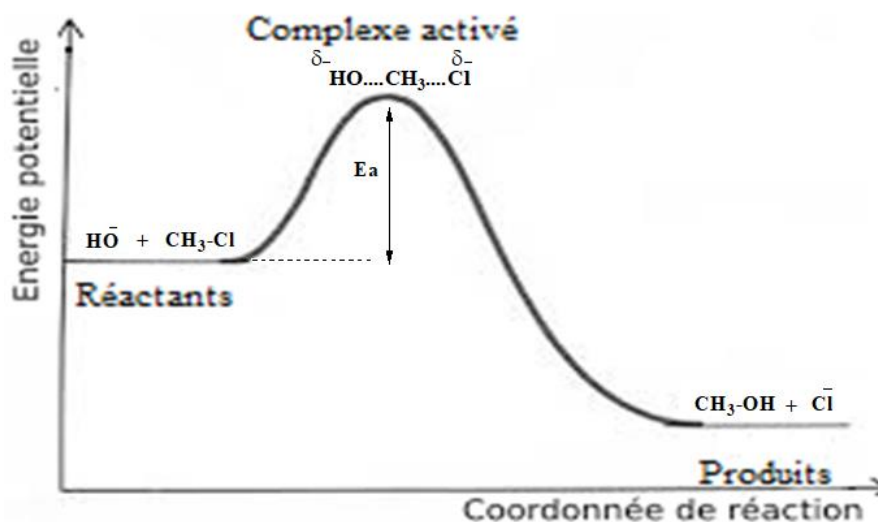
- Un solvant polaire protique exerce un effet accélérateur vis à vis de la réaction  $S_N1$  car il stabilise le carbocation formé ainsi que le nucléofuge par la formation de liaisons hydrogène.

1.1.2. Substitution nucléophile d'ordre 2 (SN<sub>2</sub>)

La rencontre (ou choc) du substrat et du réactif est ici nécessaire pour que la réaction ait lieu : La réaction est dite concertée. Le mécanisme d'une réaction de type SN<sub>2</sub> se réalise en une seule étape



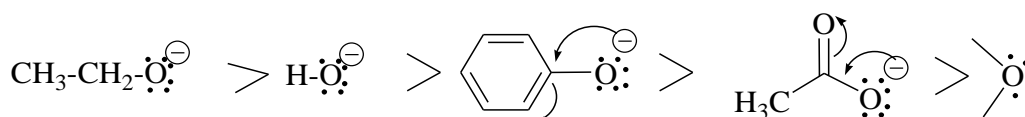
- ✚ Le nucléophile attaque le carbone du côté opposé au groupe partant pour établir ainsi une nouvelle liaison
- ✚ A l'état de transition, le nucléophile et le groupe partant sont tous deux partiellement fixés à l'atome de carbone qui subit la substitution.
- ✚ Ainsi, au fur et à mesure que la liaison C-X se brise et que le X part avec son doublet d'électrons, le nucléophile fournit un autre doublet d'électron au carbone et la liaison Nu-C se forme.
- ✚ Ces étapes sont montrées dans le diagramme énergétique d'une substitution nucléophile d'ordre 2 (SN<sub>2</sub>) ci-dessous.





• **La base (ou le nucléophile) :**

- ✚ La substitution  $SN_2$  est favorisée lorsque le pouvoir nucléophile du réactif est élevé. Par exemple, l'utilisation d'un nucléophile puissant, qui est en général une base forte comme l'ion  $^-OH$  au lieu de  $H_2O$  accélère la vitesse de la substitution  $SN_2$ . De plus, le pouvoir nucléophile augmente avec la taille de l'atome attaquant.



• **Le nucléofuge :**

- ✚ De même que pour la  $SN_1$ , plus une liaison est polarisée et plus sa rupture est facile.

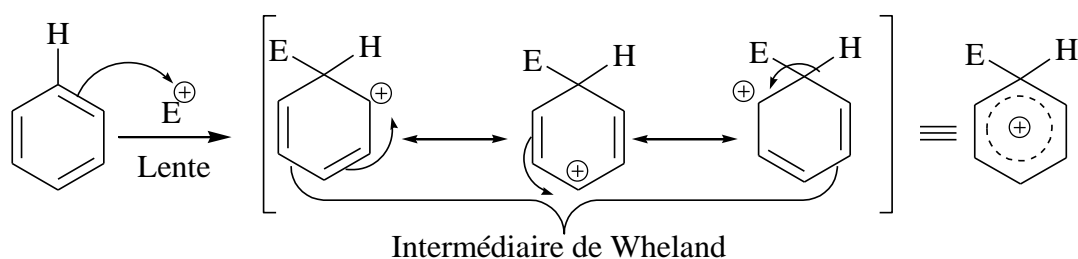
• **Le solvant :**

- ✚ Un solvant polaire aprotique exerce un effet favorable sur la réaction  $SN_2$  en favorisant la séparation des espèces ioniques sans la solvation du nucléophile.

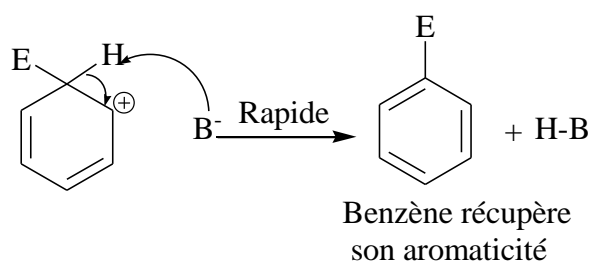
## 1.2. Les réactions de Substitution Electrophile (SE)

- ✚ La substitution électrophile est une réaction organique dans laquelle une **entité électrophile remplace un autre groupe**, le plus souvent un atome d'hydrogène, porté sur un composé riche en électrons en particulier les composés aromatiques. Ainsi, la principale réaction de ce type est la substitution électrophile aromatique noté SEa.
- ✚ Dans ces composés aromatiques, la présence des électrons  $\pi$  confère au cycle aromatique un caractère nucléophile qui favorise une substitution d'un atome sous l'action d'un électrophile.
- ✚ Les réactions de substitution électrophiles sont catalysées par des acides forts tels que :  $H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4$ , ou par des acides de Lewis tel que  $AlCl_3$ ,  $FeCl_3$ .....
- ✚ Le mécanisme réactionnel général de la substitution électrophile aromatique se déroule en deux étapes
- ✚ **La première étape** de la substitution est généralement lente et détermine la vitesse de la réaction, car la perturbation du système aromatique requiert une quantité considérable d'énergie d'activation.

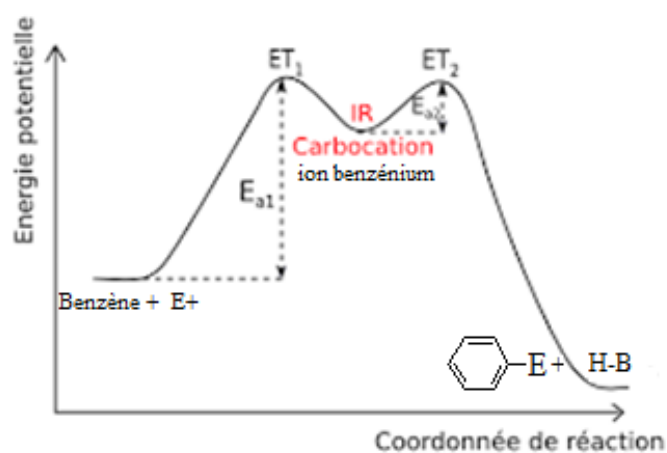




- ✚ La **seconde étape** correspond à une faible énergie d'activation et est habituellement rapide, puisqu'elle régénère l'aromaticité.



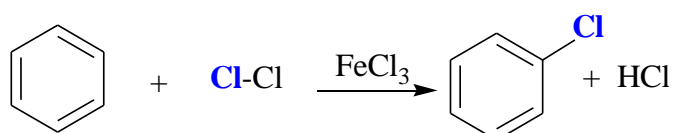
- ✚ Ces étapes sont montrées dans le diagramme énergétique d'une substitution électrophile ci-dessous.



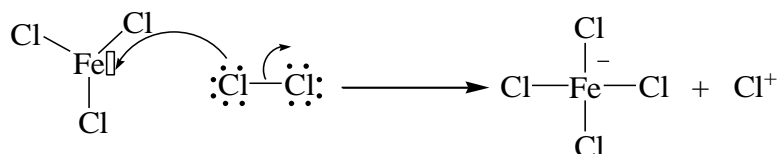
- ✚ Diverses réactions de substitutions électrophiles aromatiques sont rencontrées et ne diffèrent l'une de l'autre qu'en fonction de la nature de l'électrophile.

### 1.2.1. Chloration (Halogénéation)

- ✚ La réaction globale est la suivante :

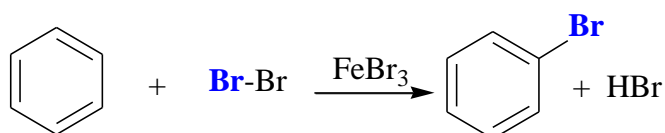


- ✚ La réaction est généralement catalysée par le fer, le chlorure ferrique ( $\text{FeCl}_3$ ) ou autres acides de Lewis tel que le chlorure d'aluminium ( $\text{AlCl}_3$ ). Le catalyseur permet de former l'électrophile  $\text{Cl}^+$  selon :



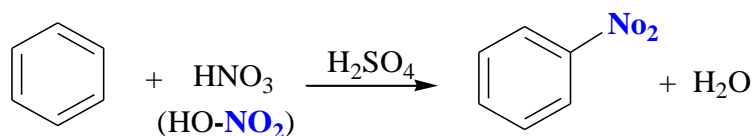
### 1.2.2. Bromation (Halogénéation)

- ✚ La réaction globale est la suivante :

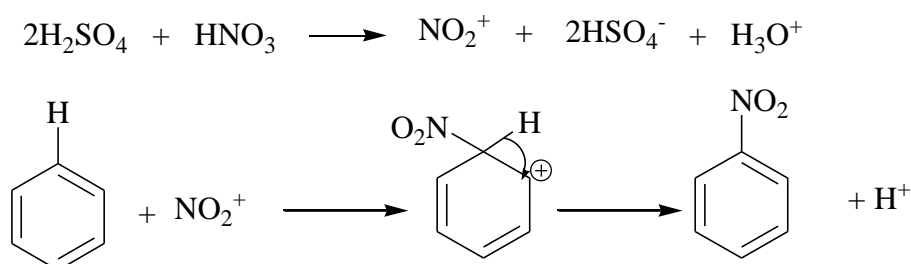


### 1.2.3. Nitration

- ✚ C'est l'introduction d'un groupement nitro ( $\text{NO}_2$ ) sur le noyau aromatique :

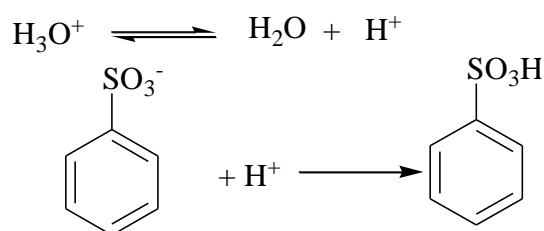
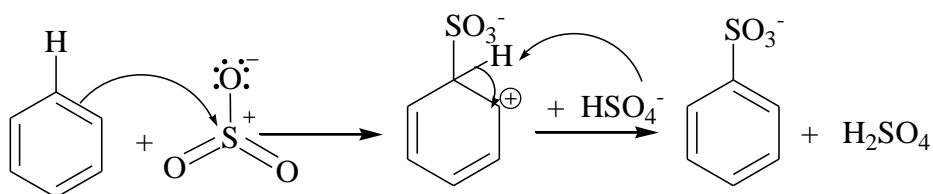
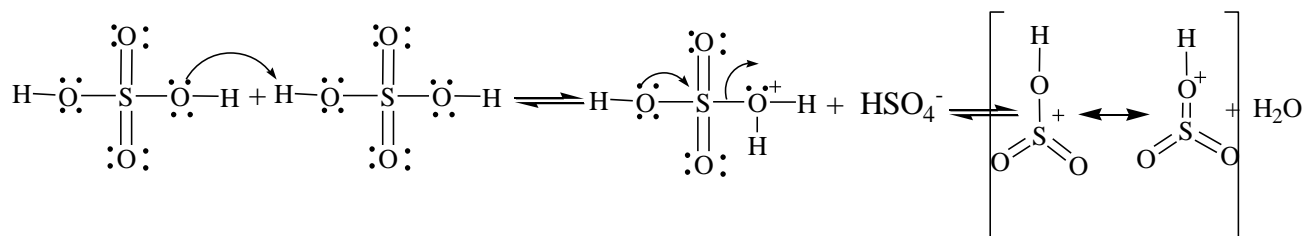
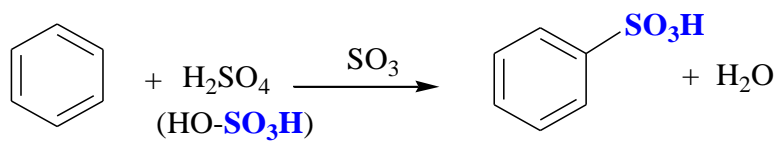


- ✚ La formation du réactif électrophile : l'ion nitronium  $\text{NO}_2^+$  à partir de l'acide nitrique fumant  $\text{HNO}_3$  ou par action de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentré sur  $\text{HNO}_3$  concentré.

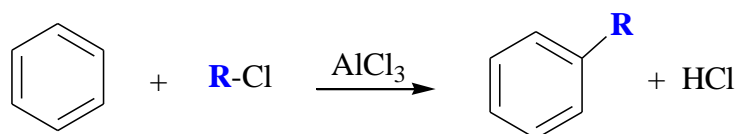


### 1.2.4. Sulfonation

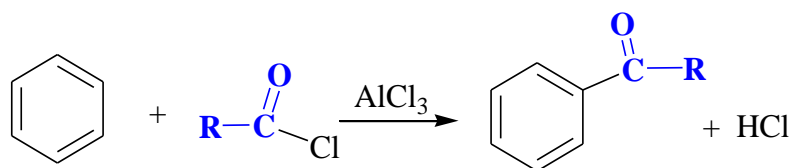
- ✚ La sulfonation se passe en présence de l'acide sulfurique très concentré avec le benzène pour conduire à l'acide benzène sulfonique. L'agent électrophile dans cette réaction est le sulfite  $\text{SO}_3$ .



### 1.2.5. Alkylation (Friedel - Crafts )

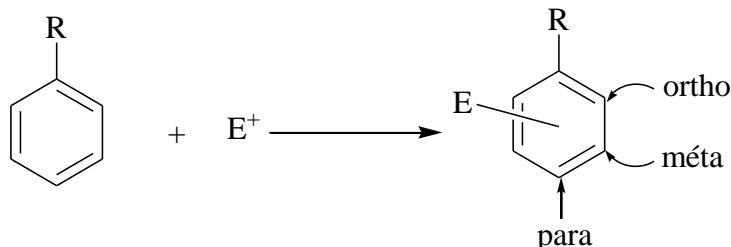


### 1.2.6. Acylation (Friedel - Crafts)



## 1.2.7. Réactions de substitution électrophile sur les benzènes substitués

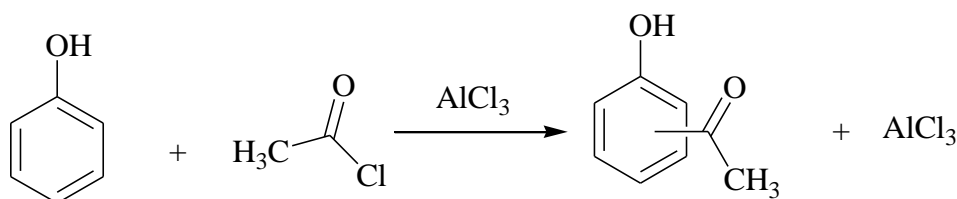
- ✚ La molécule de benzène peut subir plusieurs réactions de substitution. Les produits obtenus dépendent de la nature du substituant lié au phényle.



## a) Substituant donneur :

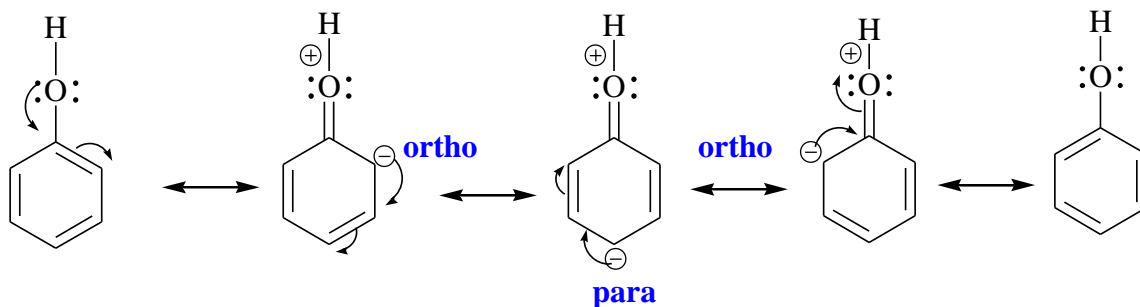
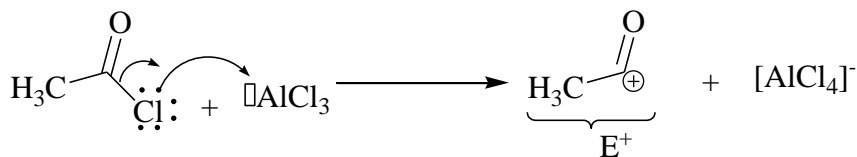
- ✚ Si le substituant est donneur par effet inductif ou mésomère la SE est orientée en position Ortho et Para, c.a.d l'électrophile  $E^+$  va attaquer en position ortho et para, on obtient donc un mélange de composé dont le plus stable sera en plus grande proportion.

Exemple :

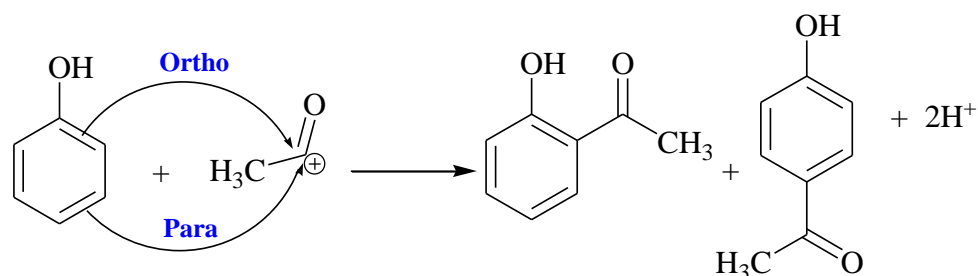


Mécanisme :

1<sup>ère</sup> étape : Formation de  $E^+$

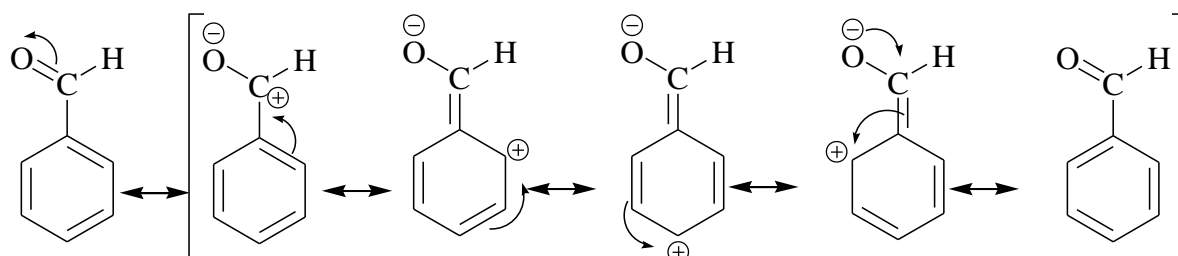


2<sup>ème</sup> étape : Attaque de E<sup>+</sup>



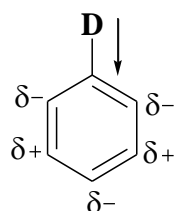
b) Substituant attracteur :

- ✚ Quand l'effet électronique global du substituant est électroattracteur (mésomère et inductif), le noyau est désactivé par diminution de sa densité électronique et la réaction peut se faire sur la position méta.

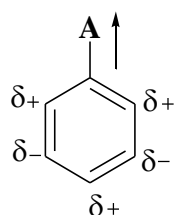


Donc, pour récapituler :

- ✚ Si le groupement est à effet (+M) ou (+I), alors l'orientation est ortho et para



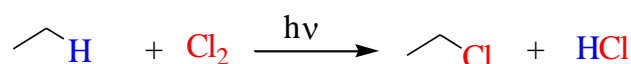
- ✚ Si le groupement est à effet (-M) et (-I), alors l'orientation est méta.



### 1.3. Les réactions de Substitution Radicalaire (SR)

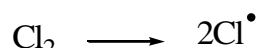
- ✚ La réaction de substitution sera dite radicalaire (SR) si le réactif est un **radical libre**, c'est-à-dire un atome ou groupe d'atomes possédant un électron célibataire.
- ✚ C'est une réaction en chaîne, où un ou plusieurs atomes d'hydrogènes d'un composé saturé peuvent être remplacés par un ou plusieurs atomes ou groupements.
- ✚ Dans toutes ces réactions n'interviennent que des ruptures homolytiques des liaisons. D'où le nom de mécanisme homolytique ou radicalaire.

Exemple : La chloration du méthane



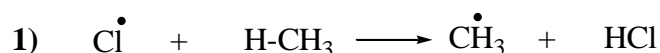
**Mécanisme :**

**Initiation :**



**Propagation :**

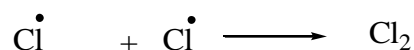
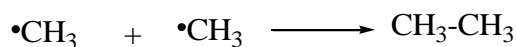
- ✚ Les radicaux formés réagissent sur le substrat engendrant de nouveaux radicaux et propageant la réaction



- ✚ Ces deux réactions (1 et 2) vont se répéter un grand nombre de fois jusqu'à l'épuisement du substrat.

**Terminaison:**

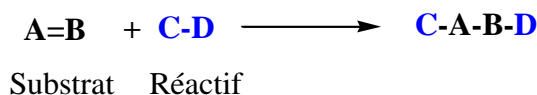
- ✚ La chaîne des réactions est rompue par rencontres des radicaux.



Dans cette étape, il y'aura la disparition de tous les radicaux restants.

## 2. Réactions d'addition

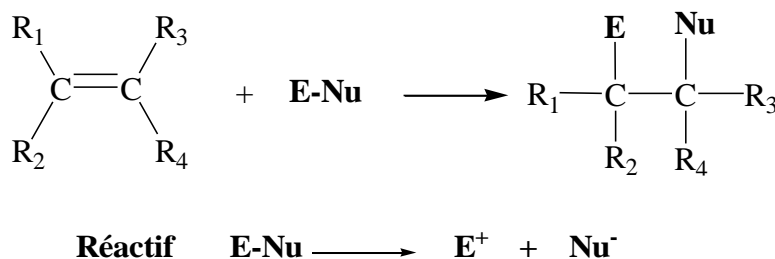
- Comme son nom l'indique, une réaction d'addition implique qu'un ou plusieurs réactifs (**électrophile, nucléophile ou radical**) d'additionnent sur le substrat pour donner un produit final. Les substrats sont insaturés ( $C=C$ ,  $C\equiv C$ ,  $C=O$ ,  $C\equiv N\dots$ ).



- On distingue trois types de mécanismes d'addition : **électrophile, nucléophile et radicalaire**

 2.1. Réactions d'addition électrophile sur  $C=C$ 

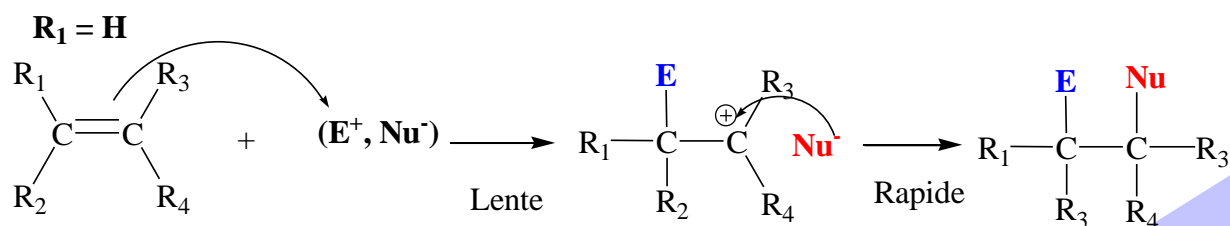
- Dans ce cas le réactif est électrophile (pauvre en électrons). Il s'agit en générale d'addition à des systèmes insaturés riches en électrons tels les alcènes (les alcynes), où une liaison  $\pi$  s'ouvre sous l'action d'un réactif  $E-Nu$  dans lequel la liaison  $\sigma$  est rompue de façon hétérolytique.



**Mécanisme :**

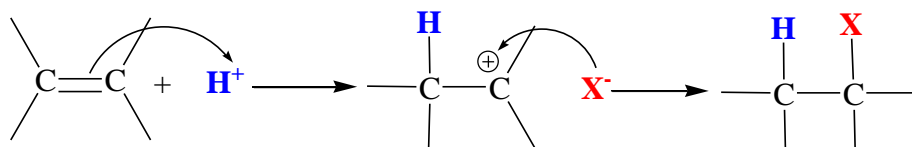
On a deux étapes :

- La première étape est lente, l'électrophile se fixe sur le carbone le moins substitué (ou le plus hydrogéné) pour avoir le carbocation le plus stable. La réaction d'addition électrophile obéît à **la règle de Markovnikov**.
- Dans une deuxième étape le carbocation formé sera attaqué par le nucléophile  $Nu^-$  provenant de la rupture  $E-Nu$ .

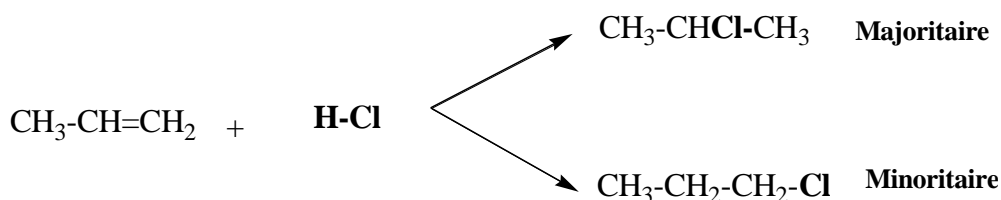


## 2.1.1. Addition d'un halogénure d'hydrogène H – X (hydracides halogénés)

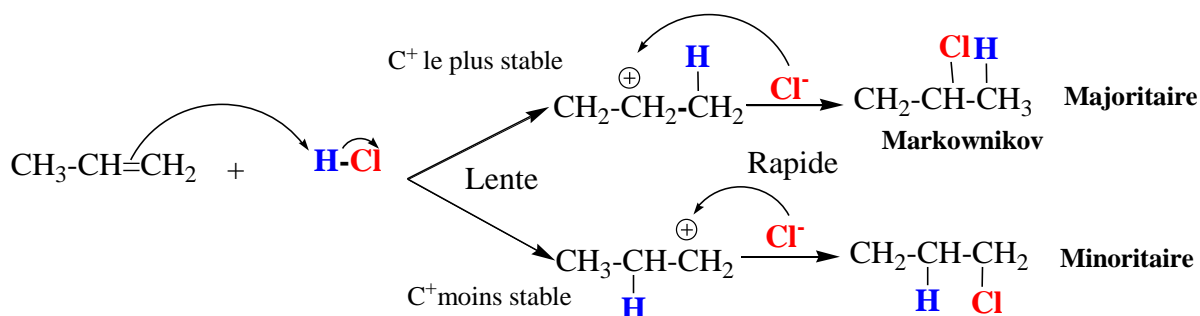
- ✚ Les hydracides halogénés HCl, HBr, HI s'additionnent directement sur les doubles liaisons, pour donner un dérivé monohalogéné saturé. L'électrophile est l'ion H<sup>+</sup>, résultant de la dissociation de HX en H<sup>+</sup> et X<sup>-</sup>



Exemple :



Mécanisme :

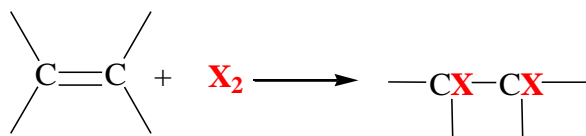


**Observation :**

- ✚ Il faut faire très attention à la stéréochimie des produits de départ et des produits finaux.

 2.1.2. Addition de dihalogènes X<sub>2</sub>

- ✚ Les dihalogènes Cl<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub>, I<sub>2</sub> s'additionnent sur les doubles liaisons, en donnant un dérivé dihalogéné dans lequel les deux atomes d'halogène sont portés par deux carbones voisins.

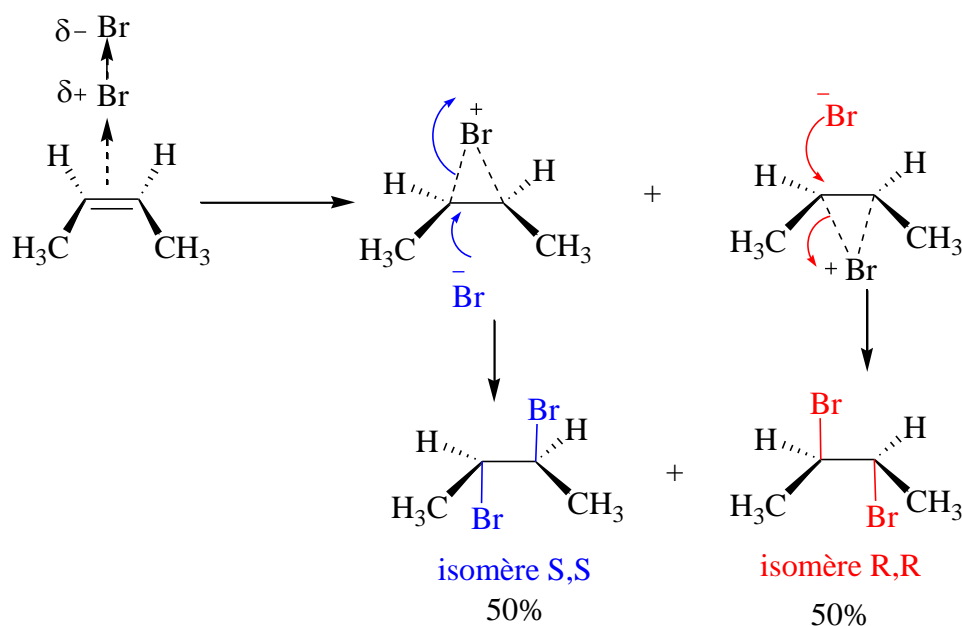




- ✚ La liaison X-X (non polaire) se polarise en présence d'une alcène « liaison  $\pi$  » de la façon suivante :  $X^{\delta+}-X^{\delta-}$ .
- ✚ Le  $X^+$  forme un ion ponté (ion halonium) avec la double liaison. La fixation peut se faire des deux côtés.

Exemples : L'addition de  $Br_2$  sur (Z)-But-2-ène

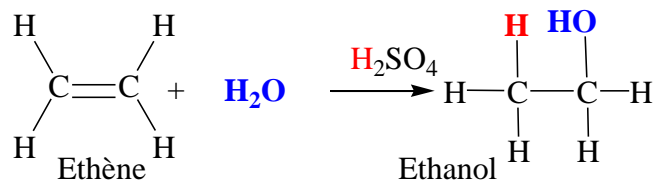
### Mécanisme :



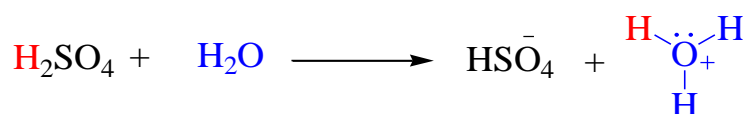
### 2.1.3. Addition d'eau ( $H_2O$ ) en milieu acide (Hydratation)

- ✚ L'addition de l'eau sur un alcène, ne se fait qu'en présence d'un catalyseur acide (acide sulfurique), car l'alcène est un nucléophile relativement faible, et la molécule d'eau n'est pas un électrophile assez puissant pour que la réaction se réalise.

### Exemple :

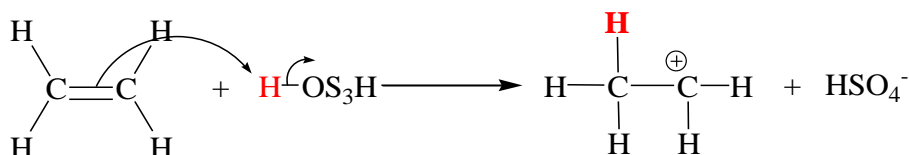


- ✚ La réaction n'a lieu qu'en présence d'un acide fort, tel que l'ion  $\text{H}_3\text{O}^+$  présent dans une solution aqueuse d'acide sulfurique  $\text{H}_2\text{O}_4$  qui joue le rôle d'un catalyseur.

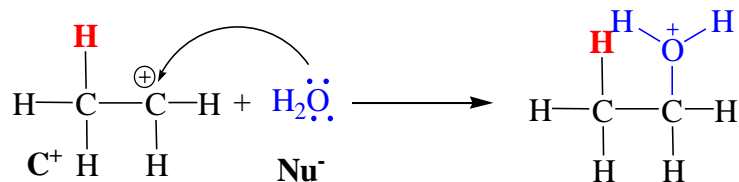


### Mécanisme :

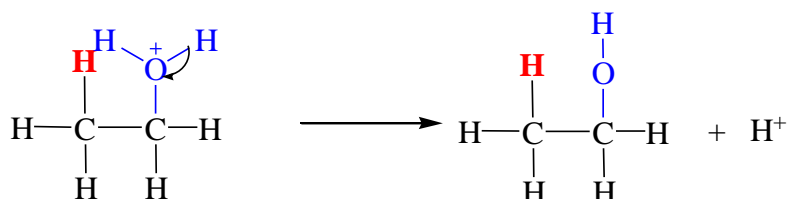
- ✚ L'hydratation s'effectue alors en trois étapes
- ✚ **1<sup>ère</sup> étape** : Protonation de la double liaison par l'acide sulfurique et formation d'un carbocation :



- ✚ **2<sup>ème</sup> étape** : Intervention de l'eau comme réactif nucléophile et se fixe sur le carbocation par l'un de ses doublets libres :



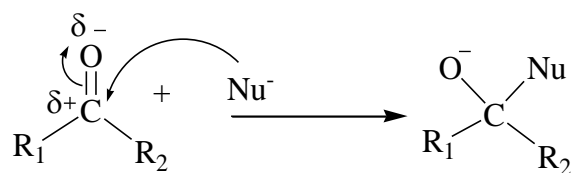
- ✚ **3<sup>ème</sup> étape** : Elimination d'un proton, facilitée par l'existence d'un déficit électronique sur l'oxygène :



## 2.2. Addition nucléophile

- ✚ Les additions nucléophiles résultent de l'attaque d'une entité riche en électrons  $\text{Nu}^-$  sur une molécule insaturée « carbonyles ( $\text{C}=\text{O}$ ), nitriles ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ) ou imines ( $\text{C}=\text{N}$ ) ».

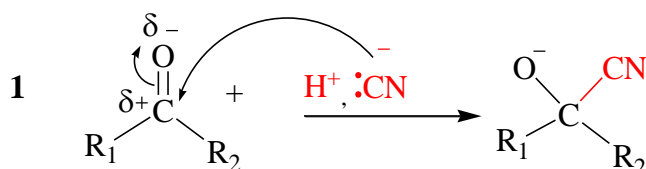
- ✚ Dans un premier lieu le nucléophile  $\text{Nu}^-$  attaque le site pauvre en électrons du substrat suivit de l'addition de l'entité électrophile  $\text{E}^+$ .



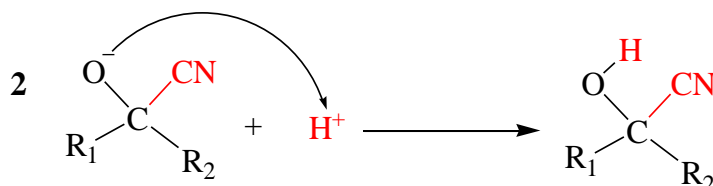
- ✚ Les réactions d'addition nucléophile sont généralement exothermiques (dégagent de la chaleur).

**Exemple :** L'addition de l'acide cyanhydrique sur les cétones

- ✚ **1<sup>ère</sup> étape :** c'est une étape lente, l'ion cyanure joue le rôle de réactif nucléophile, attaque le carbone qui porte une charge positive.



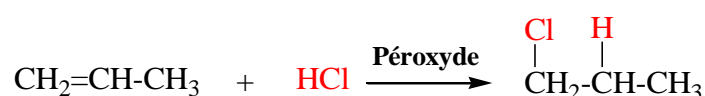
- ✚ **2<sup>ème</sup> étape :** l'étape lente suivie de la réaction rapide **2**



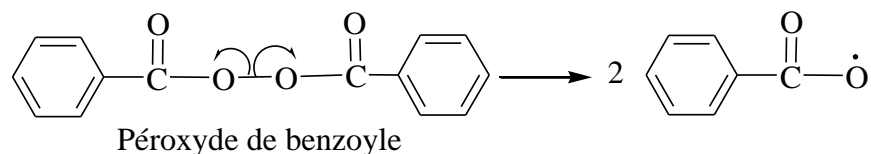
### 2.3. Addition radicalaire

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

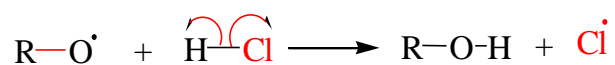
Exemples :



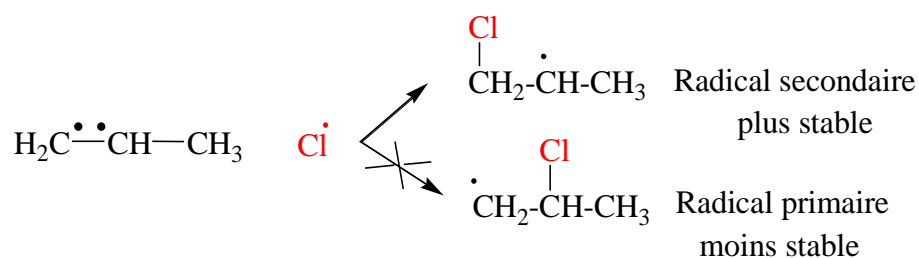
Cette réaction s'effectue en trois étapes :

**Production des radicaux amorceurs :**

**Phase d'amorçage :**

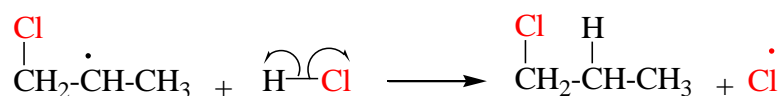
Les radicaux une fois formés réagissent à leur tour avec le réactif HCl


**Propagation :**

- ✚ L'atome de chlore  $Cl\cdot$ , attaque alors une molécule de substrat ou il partage son électron célibataire avec un électron  $\pi$  de la double liaison.



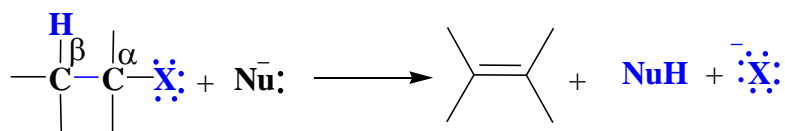
- ✚ Puis la réaction se propage, le nouveau radical formé réagit sur une autre molécule de réactif


**Terminaison :**

- ✚ La réaction se termine par épuisement du substrat ou des radicaux dans le milieu réactionnel.

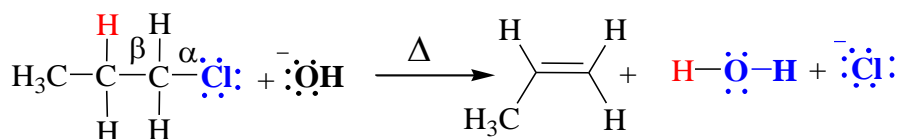
### 3. Réaction d'élimination

- Une réaction d'élimination est en fait l'inverse de la réaction d'addition. En effet le substrat subit une perte d'atomes d'une portion de sa structure moléculaire. Il s'ensuit la formation d'une ou plusieurs liaisons  $\pi$ .



- Les réaction d'élimination se déroulent souvent en présence de chaleur ( $\Delta$ )

Exemple :

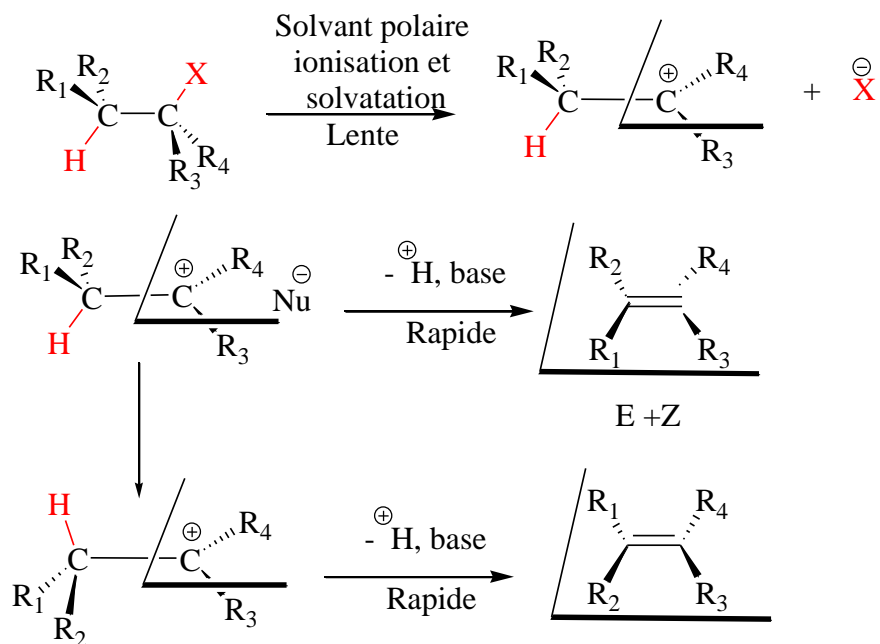


- Les réaction d'élimination peuvent se produire selon deux mécanismes possibles, soit les réactions d'élimination de premier ordre ( $E_1$ ) et celles de deuxième ordre ( $E_2$ ).

#### 3.1. Mécanisme d'élimination d'ordre 1 ( $E_1$ )

Le mécanisme  $E_1$  est un processus à deux étapes :

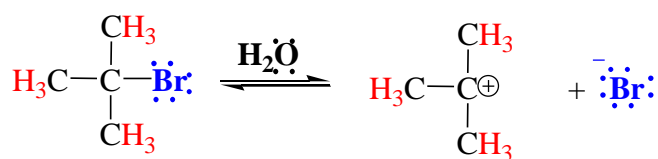
- 1<sup>ère</sup> étape** : La même que celle du mécanisme  $SN_1$ . Il y'a détachement de l'entité nucléofuge de substrat et formation d'un carbocation par rupture hétérolytique de la liaison C-X. Soit l'étape lente et déterminante de la vitesse.
- 2<sup>ème</sup> étape** : C'est une étape rapide au cours de laquelle il y'a arrachement d'un hydrogène situé sur le carbone en  $\beta$  du carbocation, par une base  $B^-$ . Il est arraché sous forme d'un ion  $H^+$  ; les deux électrons de la liaison C-H forment le doublet  $\pi$  de la double liaison créée.
- Il s'agit ici, tout comme pour le mécanisme  $SN_1$ , d'un mécanisme unimoléculaire ou le composé halogène est le seul à être impliqué dans le complexe active. La loi de vitesse de la  $E_1$  est alors  $v = k [RX]^1$

**Mécanisme E<sub>1</sub>:**


- ✚ La présence d'un carbocation (ou du fait de la libre rotation autour de la liaison C-C) dans le mécanisme E<sub>1</sub> le rend non stéréospécifique et donc non stéréosélectif car il y a formation de deux alcènes possibles.

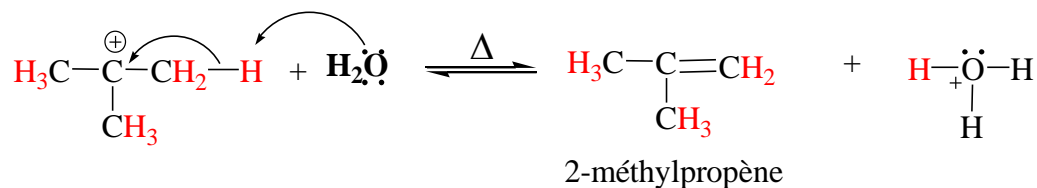
Exemple :

- ✚ 1<sup>ère</sup> étape : La Formation du carbocation



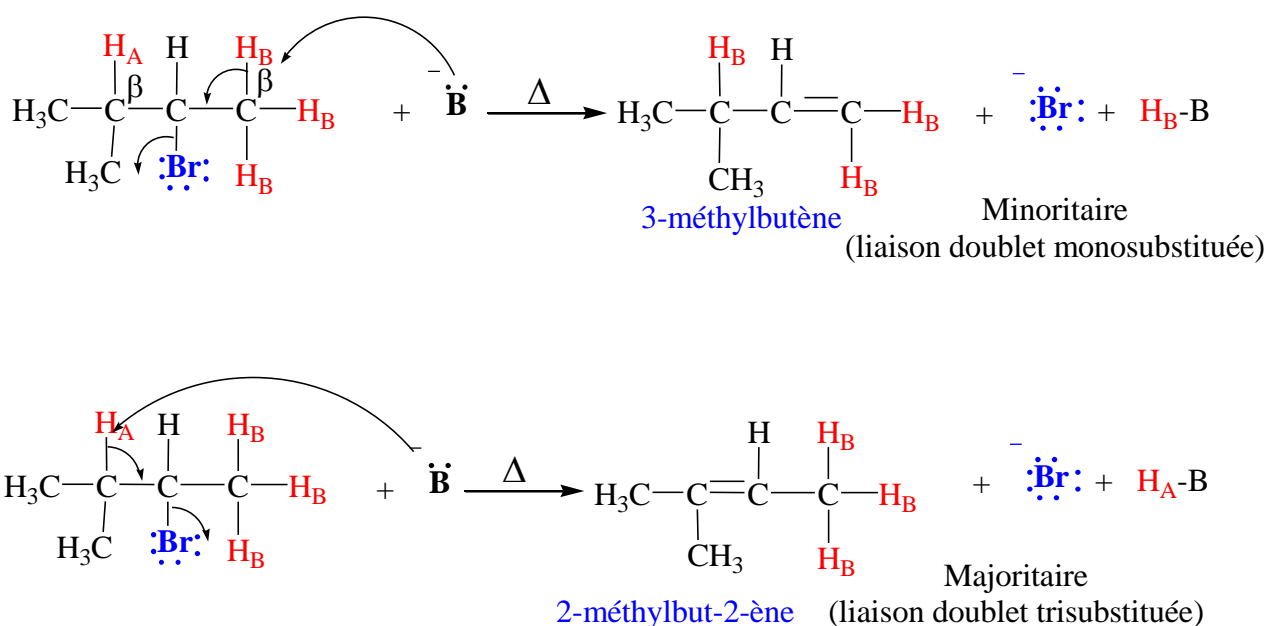
2- Bromo-2-méthylpropane

- ✚ 2<sup>ème</sup> étape : La Formation du lien π



- Les réactions d'élimination sont régiosélectives : s'il existe plusieurs hydrogènes H portés par des carbones voisins de C-X, un seul sera attaqué de manière préférentielle.
- Règle de Zaytsev** : une élimination E, sous contrôle thermodynamique, conduit à l'alcène le plus stable (souvent le plus substitué).

Exemple :



- Ce mécanisme est favorisé par les facteurs qui facilitent la formation du carbocation intermédiaire et qui augmentent sa stabilité (halogénure tertiaire, solvant polaire...) comme c'est le cas pour une  $\text{S}_{\text{N}}1$ .

### 3.1.1. Facteurs influençant le mécanisme réactionnel $\text{E}_1$

#### ➤ Influence du C portant le groupement partant ( $\text{C}^+$ ):

Comme pour les  $\text{S}_{\text{N}}1$ , lors d'un mécanisme  $\text{E}_1$ , la vitesse croît des halogénures primaires aux halogénures tertiaires; en pratique, seuls les halogénures tertiaires et quelques secondaires réagissent selon un mécanisme  $\text{E}_1$ , et ce seulement en présence de base faible ou de base peu forte en faible concentration.

#### ➤ Influence du nucléofuge :

La réaction dépend fortement de la nature du nucléofuge. Plus le groupe partant est bon, plus la vitesse de la réaction croît et devient plus rapide. La coupure de la liaison C-groupe partant est l'étape clef du mécanisme  $\text{E}_1$ . Plus la liaison R-X est polarisable, plus la rupture est facile. Cette liaison est donc de labilité croissante du fluor à l'iode :  $\text{F} < \text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$ .

✚ **Influence de la base :**

La réaction d'élimination nécessite la présence d'une base de Brønsted, susceptible de capter l'hydrogène en  $\beta$ . Elle est donc d'autant plus favorisée que le nucléophile utilisé est basique au sens de Brønsted. (Exemple de base faible :  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{RCO}_2^- \dots$ )

✚ **Influence du solvant :**

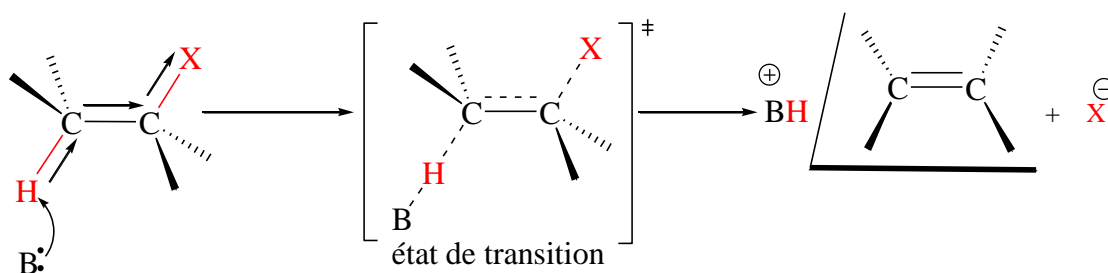
La vitesse de la réaction  $\text{E}_1$  augmente avec l'augmentation de la polarité du solvant, car un solvant polaire stabilise davantage le carbocation et facilite par la suite la première étape de la réaction. Les solvants utilisés pour les réactions  $\text{E}_1$  sont polaires protiques (Exemple :  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ROH} \dots$ ).

### 3.2. Mécanisme d'élimination d'ordre 2 ( $\text{E}_2$ )

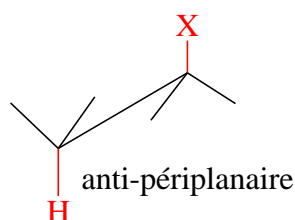
✚ Comme le mécanisme  $\text{S}_{\text{N}}2$ , le mécanisme  $\text{E}_2$  se déroule en une seule étape et aucun intermédiaire réactionnel n'est formé. Le nucléophile, qui tient lieu de base, arrache l'atome d'hydrogène porté par l'atome de carbone  $\beta$ . En même temps, le groupe partant se libère et une liaison double est formée.

✚ Il s'agit donc d'un mécanisme bimoléculaire où la base et le substrat se retrouvent impliqués dans le complexe active. La loi de vitesse pour la réaction  $\text{E}_2$  est la même que pour la  $\text{S}_{\text{N}}2$  soit  $v = k [\text{RX}]^1 [\text{Nu}]^1$ .

**Mécanisme  $\text{E}_2$ :**



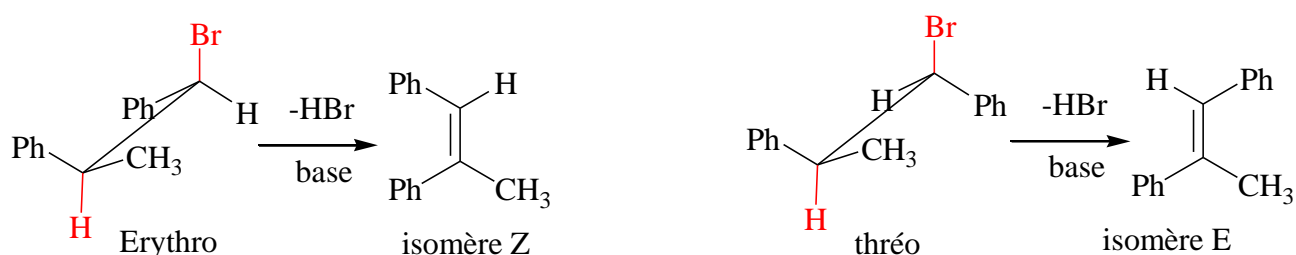
✚ L'élimination de  $\text{HX}$  est une élimination anti « il faut que le  $\text{H}$  et  $\text{X}$  soit de part et d'autre de la liaison  $\text{C-C}$ , en position trans, avec un angle entre eux de  $180^\circ$  (conformation anti-périplanaire). La réaction d'élimination  $\text{E}_2$  est donc stéréospécifique.





Exemple :

- ✚ La déshydroboration du 1-bromo-1,2-diphénylpropane par une base fournit, pour l'isomère erythro, l'alcène Z, et pour l'isomère thréo, l'alcène E.



- ✚ L'énergie d'activation  $E_a$  d'une réaction d'élimination  $E_2$  est généralement plus élevée que celle d'une réaction de substitution  $S_N2$ , donc il y a une nécessité de l'apport énergétique (chauffage).

### 3.2.1. Facteurs influençant le mécanisme réactionnel $E_2$

- **Influence du C portant le groupement partant :**

La facilité de l'élimination, lors d'un mécanisme  $E_2$ , diminue des halogénoalcanes tertiaires aux halogénoalcanes primaires, mais la variation relative de vitesse reste faible. L'élimination est favorisée si la base est encombrée ou si le substrat est encombré.

En effet, dans ces deux cas, le nucléophile peut difficilement atteindre le carbone portant l'halogène ; en revanche, il peut facilement atteindre l'hydrogène en  $\beta$  du carbone portant l'halogène.

- **Influence du nucléofuge :**

La réaction d'élimination est directement liée à la facilité de rupture de la liaison C-X qui doit partir aisément.

- **Influence de la base :**

L'attaque de la base déclenche le processus réactionnel, donc il faut avoir une bonne base. Expérimentalement, on constate que la vitesse croît avec la force de la base : par exemple  $\text{NH}_2^-$  réagit plus vite que  $\text{EtO}^-$  qui réagit plus vite que  $\text{HO}^-$ .

- **Influence du solvant :**

Une augmentation de polarité du solvant accroît davantage la stabilisation de l'état initial que celle de l'état de transition, donc augmente l'énergie d'activation et réduit la vitesse de la réaction. Les solvants utilisés pour les réactions E<sub>2</sub> sont polaires aprotiques (DMF, DMSO).

#### 4. Réaction compétitif entre la substitution nucléophile et l'élimination

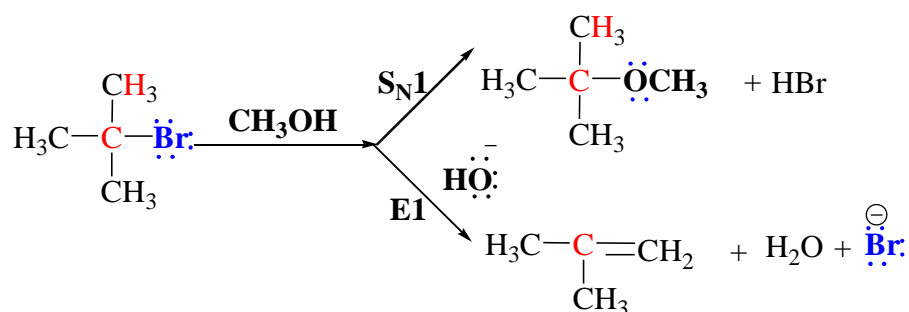
- ✚ Une même espèce peut être à la fois nucléophile et basique (HO<sup>-</sup>), elle peut donc générer des réactions de substitution nucléophile et d'élimination qui sont en général en concurrence.
- ✚ Trois facteurs principaux influent sur cette compétition à savoir : la température, la structure et la taille du dérivé halogéné, et la basicité du réactif.

##### 4.1. Compétition S<sub>N</sub>1-E<sub>1</sub>

- ✚ Ces deux réactions ont lieu en présence d'un halogénoalcane R-X tertiaire, avec formation d'un intermédiaire réactionnel commun, un carbocation tertiaire. Le produit d'élimination est formé préférentiellement par élévation de la température. Ainsi, c'est essentiellement le facteur de la température qui favorise E<sub>1</sub> au détriment de S<sub>N</sub>1.

##### Exemple :

- ✚ On observe une S<sub>N</sub>1, si le 2-bromo-2-méthylpropane est dissous dans le méthanol à froid. Mais on note cependant la présence de 2-méthylpropène provenant d'une élimination parasite



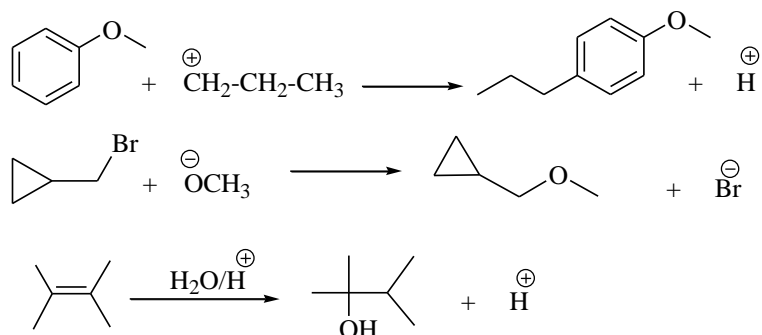
- ✚ On peut rendre ce produit majoritaire en opérant avec un léger chauffage et (ou) en ajoutant une faible quantité de soude ou de potasse



## EXERCICES

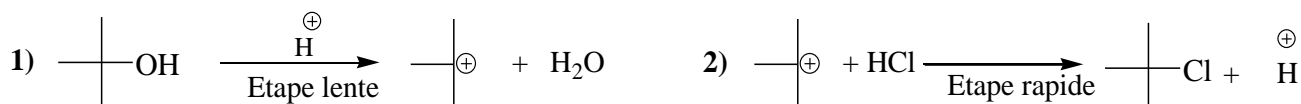
### Exercice 1 :

Dans la série de réactions suivantes, indiquer le substrat et le réactif. Préciser la nature de la réaction observée.



### Exercice 2 :

Dessiner un diagramme énergétique pour la réaction suivante qui se fait en deux étapes :



### Exercice 3 :

Parmi les composés suivants, identifier ceux qui réagissent selon un mécanisme SN1. Justifier.

- a) CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Cl; b) CH<sub>2</sub>=CH-CH<sub>2</sub>-Cl; c) C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-CH<sub>2</sub>Cl; d) C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Cl; e) (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CCl

### Exercice 4 :

Quels sont les produits des réactions suivantes :



### Exercice 5 :

Soient les réactions suivantes :



Donner le type, la nature de la réaction qui a lieu ainsi que les étapes du mécanisme réactionnel. La réaction est-elle stéréospécifique ? Justifier

## EXERCICES

### Exercice 6 :

Le (2R,3R) 3-phénylbutan-2-ol, traité par HCl conduit au 3-phényl-2-chlorobutane. Le mécanisme est SN1, cependant on observe un pouvoir rotatoire pour le produit de la réaction. Proposer une explication sachant que la substitution est complète

### Exercice 7 :

Quel est le produit de la réaction du 3-bromo-3-méthylhexane avec les ions OH<sup>-</sup> à température élevée. Quels seraient les produits de la réaction à une température quelconque.

### Exercice 8 :

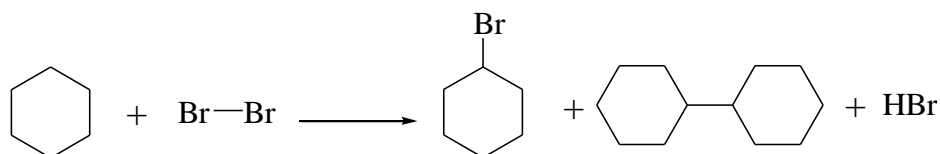
1) Comment peut-on réaliser, en deux étapes (réactions), la transformation :

de **3-méthylpentène** en **3-méthylpent-2-ène** ?

2) Détailler le mécanisme des deux réactions.

### Exercice 9 :

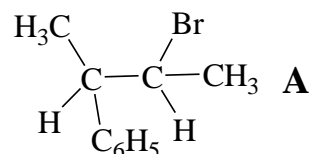
On considère la réaction de substitution radicalaire suivante :



Détailler le mécanisme de la réaction.

### Exercice 10 :

On considère le composé **A** de formule :



1) Combien y a-t-il de stéréoisomères ? Représenter-les en projection de Fischer en précisant leurs configurations respectives.

## EXERCICES

2) Représenter en projection de Newman les isomères (1S,2R) et (1R,2R).

3) On traite l'isomère optiquement actif de **A** de configuration (1S,2R) par la soude (NaOH) diluée. Le produit obtenu **B** est optiquement actif.

Expliquer le type de réaction ?. Détailler le mécanisme de cette réaction ? Préciser la configuration de **B**

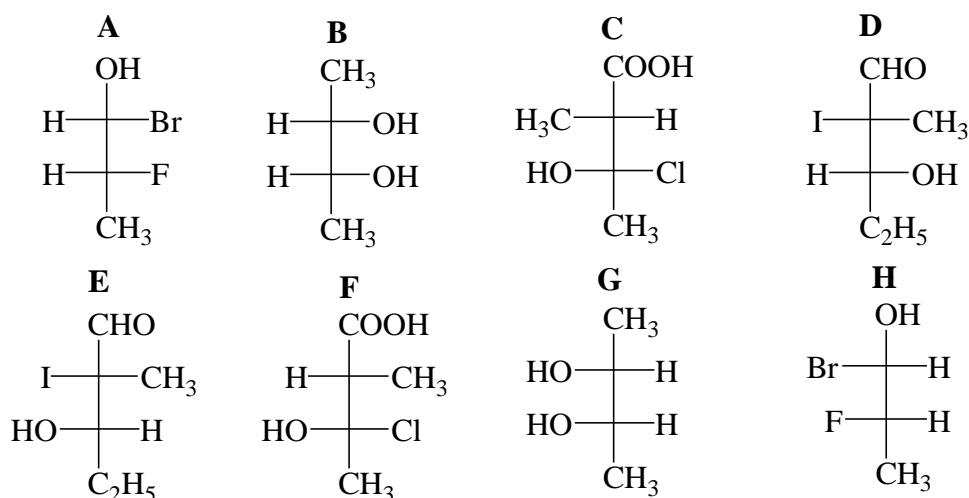
4) lorsqu'on traite le même isomère **A** par la soude concentrée, on obtient le **B** et un produit **C** inactif. Quelle est la configuration de **C** ? Détailler le mécanisme de cette réaction.

## **Exercices supplémentaires**

## Exercice 1

Soient les molécules ci-dessous représentées selon Fischer :

- 1) Déterminer la configuration absolue pour chaque représentation
- 2) Donner la relation existant entre les isomères.
- 3) Indiquer les molécules qui ne possèdent pas d'activité optique. Justifier
- 4) Représenter la molécule A dans la projection de NEWMAN la plus stable, E dans la représentation de CRAM et les diastéréoisomères de H dans la projection de NEWMAN la moins stable.

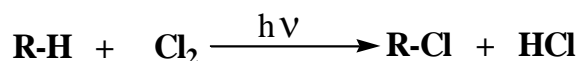


## Exercice 2

- 1) Soit un alcane de formule brute  $\text{C}_5\text{H}_{12}$ .

Ecrire les formules développées de tous les isomères de  $\text{C}_5\text{H}_{12}$ .

- 2) Soit R-H l'un de ces isomères ; sachant que cet isomère R-H ne donne qu'un seul produit mono chloré selon la réaction ci-dessous :

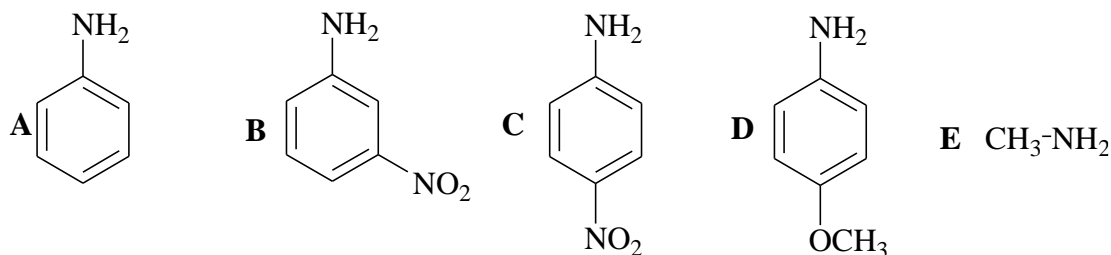


- a) Identifier l'isomère R-H
  - b) Donner le mécanisme de la réaction en indiquant les étapes d'initiation, de propagation et terminaison.
- 3) On soumet le produit R-Cl à l'attaque d'un réactif  $\text{OH}^-$  selon un mécanisme d'ordre 1, il y a formation de trois produits : un alcool tertiaire et 2 alcènes
    - a. Dans quel type de solvant doit on effectuer cette réaction ?
    - b. Écrire les mécanismes conduisant à l'obtention de chaque produit
    - c. Nommer l'alcène minoritaire. Justifier votre réponse.



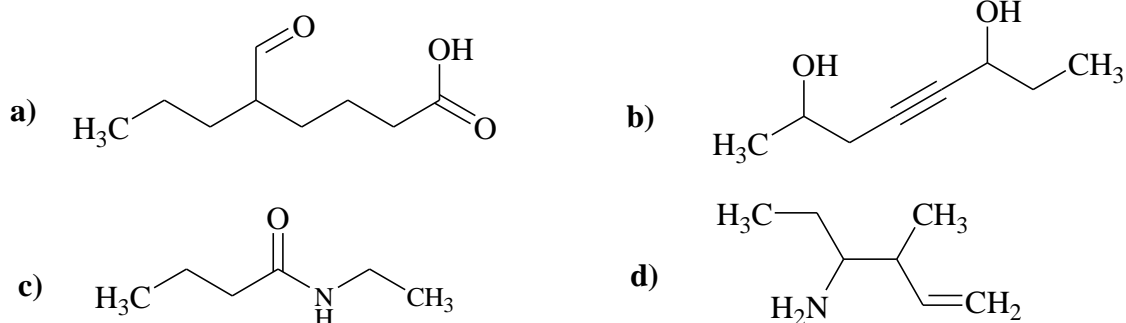
### Exercice 3 :

- 1) Ecrire les formes limites des composés **B** et **D**
- 2) Comparer, en justifiant, la basicité des molécules suivantes :



### Exercice 4 :

A) Nommer les molécules suivantes :

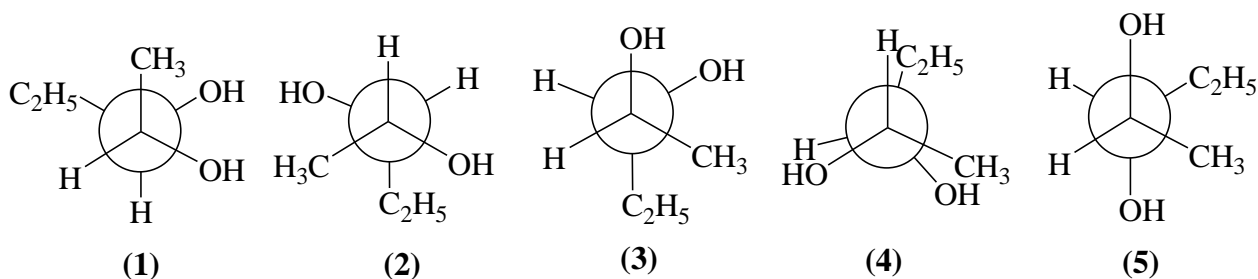


B) Représenter les molécules suivantes en respectant leur configuration :

- 1) N-éthyl, N-méthylméthanamide
- 2) 2-(N-éthyl, N-méthyl)aminoéthanal
- 3) Acide (4R,5S)-4-chloro-5,7-dihydroxyheptanoïque
- 4) 3E-2-méthyl-6-oxooct-3-éнал.

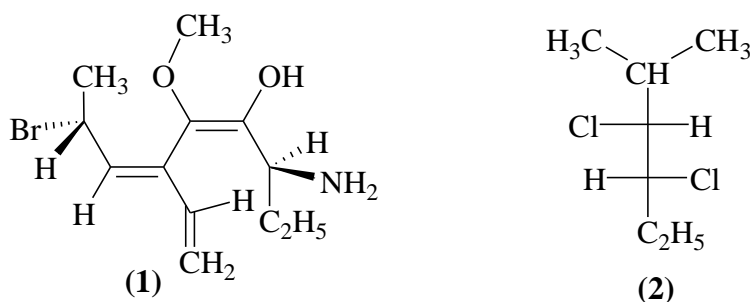
### Exercice 5 :

A) Soit les diverses représentations suivantes :



- 1) Préciser la nature et les relations existant entre les diverses représentations suivantes
- 2) Donner la représentation de Fischer de chacune d'elles.
- 3) Donner la configuration relative de chacune d'elles.

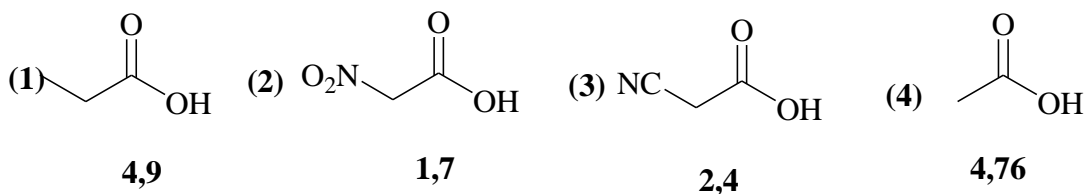
B) Soit les deux composés organiques (1) et (2), représentés dans l'espace de la manière suivante :



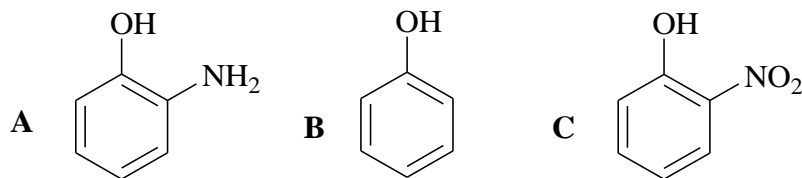
Déterminer les configurations (R/S,Z/E) possibles qui correspondent aux molécules (1) et (2)

### Exercice 6 :

A) Expliquer la variation des pKa des composés suivants :

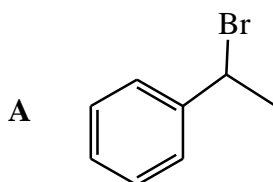


B) Classer les molécules suivantes par pKa croissant, justifier votre réponse



### Exercice 7 :

Soit le composé A

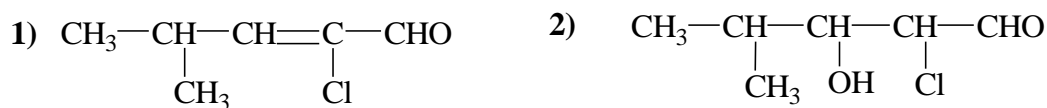


La réaction de l'isomère (S) avec l'eau conduit à un mélange optiquement inactif.

- 1) Donner la structure du ou des produits formés et expliquer sa ou leur formation.
- 2) La réaction de l'isomère (S) avec KCN dans le DMF conduit à un produit optiquement actif, quelle est la nature du solvant utilisée
- 3) Donner la structure du produit obtenu et expliquer sa formation.

### Exercice 8 :

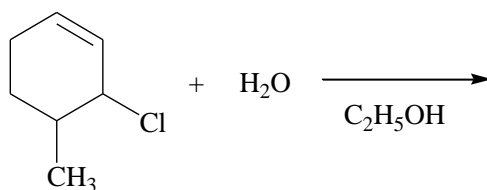
Soit les composés suivants :



- 1) Nommez les composés **1** et **2** selon la nomenclature de l'IUPAC.
- 2) Quels types de stéréoisomères les composés **1** et **2** présentent-ils ? Justifier. En déduire le nombre de leurs stéréoisomères. Justifier
- 3) Représentez les isomères de **1** en précisant leurs configurations.
- 4) Donnez la représentation de Fischer d'un couple de diastéréoisomères de **2** en précisant les configurations absolues des C\*

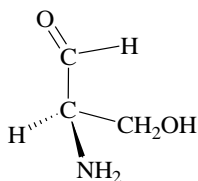
### Exercice 9 :

L'action de l'eau, dans le solvant éthanol, sur le dérivé halogéné mène à deux alcools isomères. Interpréter ce résultat



### Exercice 10 :

Soit la molécule suivante :



- 1) Cette molécule est-elle optiquement active ? justifier votre réponse
- 2) Classer les différents substituants de cette molécule par ordre décroissant.
- 3) Donner la définition d'un énantiomère.
- 4) Quelle est la configuration de cette molécule

### Exercice 11 :

A partir de quel composé de départ benzène ou toluène (méthylbenzène) obtient-on les composés suivants. Justifier votre réponse.

- a) *para*-nitro méthylbenène
- b) *meta*-nitro méthylbenène

REFERENCES  
BIBLIOGRAPHIQUES

1. Abrégé de nomenclature pour la chimie organique. Michel Duteil. Ellipses.
2. Gilles Bélanger. La nomenclature des composés organiques. *Meta*.28 (2) 1983. 166.172.
3. Chimie organique. Stéréochimie entités, réactives et réactions. René Milcent. SCIENCES.
4. Chimie organique. Colette. Ouahes, Sciences Biomédicales et Sciences de la Nature, OPU Alger, réimpression, 2003.
5. Chimie organique, les grands principes. J. McMurry, E Simanek.,2<sup>e</sup> édition. DUNOD.
6. Chimie organique 1; Harold Hart, Leslie Craine, Daniel J. Hart. Christopher Hadad ; Nathalie Liao ; 12<sup>ème</sup> Edition, DUNOD . 2008.
7. Chimie organique. Cours et exercices résolus ; Pierre Grécias ; 3<sup>e</sup> éditions. Lavoisier. 2004
8. Chimie organique. Cours, QCM et applications ; Paul Arnaud ; 17<sup>e</sup> édition. DUNOD.
9. Cours et exercices de chimie organique de l'*in vitro* à l'*in vivo* ; Philippe Karoyan. Ellipses.2014
10. Chimie organique. L'essentiel du cours, exercices corrigés. Hervé Galons. Masson. 2000
11. Comprendre la chimie organique. Résumés de cours et exercices corrigés. André Lassalle & Didier Robert. Ellipses. 2010
12. Exercices et examens résolus de chimie organique. Tome 1. M. El idrissi. T. Lakhlifi. H.Razzouk. Afrique Orient.1995
13. Exercices et examens résolus de chimie organique. Tome 2. T. Lakhlifi. H.Razzouk. M. El idrissi. Afrique Orient. 1999.
14. Exercices résolus de chimie organique. Les cours de Paul Arnaud. 5<sup>e</sup> édition. DUNOD. 2016