



وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة وهران للعلوم والتكنولوجيا محمد بوضياف

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur Et de la Recherche Scientifique
Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed BOUDIAF
كلية الكيمياء



Département de Chimie Organique Industrielle

POLYCOPIE

CHIMIE ORGANIQUE

POUR LES ETUDIANTS DE CHIMIE L2-ST

	Domaine	Filières	Spécialité
01	Sciences et technologie	Génie des Procédés	Génie des Procédés
02	Sciences et technologie	Industries Pétrochimiques	Raffinage et Pétrochimie

PRESENTE PAR:

Dr MEHDID MOHAMMED AMINE

ANNEE UNIVERSITAIRE 2017-2018

A ma petite famille

A tous mes enseignants

A tous mes étudiants

Préface

Cet ouvrage est le fruit des années d'expérience d'enseignement dans le palier socle commun. Il s'adresse principalement aux étudiants de deuxième année Chimie, domaine Sciences et Technologie, filières Génie des procédés et Industries pétrochimiques sans oublier les étudiants du domaine Sciences de la matière. Il s'appuie sur les connaissances de notions chimiques acquises en première année. Il pourra rendre service très utilement aux étudiants et enseignants des deux filières Génie des Procédés et Industrie pétrochimique de toutes les années du cycle gradué Licence et Master.

Son contenu est conforme au nouveau programme de la nouvelle réforme entrée en vigueur depuis 2015 (harmonisation des Licence et master).

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 corrigés seront d'une manière ou d'une autre traités soit dans la séance de cours ou dans les séances de travaux dirigés

L'ouvrage est divisé en quatre chapitres:

- 1. Chapitre 01 : La nomenclature.**
- 2. Chapitre 02 : L'isométrie**
- 3. Chapitre 03 : La liaison Chimique-les effets électroniques**
- 4. Chapitre 04 : Les grandes réactions en chimie organique**

J'espère que cet ouvrage sera apprécié par mes collègues et par les étudiants et je serai heureux de recevoir leurs avis et leurs suggestions afin de l'améliorer.

Dr M.A MEHDID

M.C.A, Département C.O.I

Sommaire

CHAPITRE 01

I) Introduction générale :	1
II) Définition d'une fonction :	2
III) Nomenclature	3
III)-1 les alcanes (les paraffines)	3
III)-1-a Les groupements alkyles des alcanes	4
III)-2 Les Cycloalcanes	5
• ENONCE DE LA REGLE I.U.P.A.C	5
III)-3 Les alcènes (oléfines)	6
III)-4 Les alcynes:	7
III)-5 Les Arènes (hydrocarbures aromatiques)	8
III)-6 Les halogénoalcanes (halogénures d'alkyles)	9
III)-7 Les alcools	9
III)-8 Les éthers	10
III)-9 Les amines	10
III)-10 Aldéhyde et cétone	10
III)-10-a) les aldéhydes	11
III)-10-b) Les cétones	11
III)-11 Les acides carboxyliques	11
III)-12 Les esters	12
III)-13 Les amides	12
III)-14 Les nitriles	13
IV) Les composés polyfonctionnels	13

CHAPITRE 02

I) Définition	16
II) Isométrie plane	16
II)-1 Isométrie de constitution	16
a) Isométrie de Chaîne (squelette)	16
b) Isométrie de fonction	16
c) Isométrie de position	17
II)-2 La tautomérie	17
III) Stéréochimie	17

III)-1 les représentations spatiales	17
a) La représentation en perspective	18
b) La représentation en projective (La convention de Cram)	18
c) La projection de Newman	19
d) La projection de Fischer	20
IV) Stéréoisomères	22
IV)-1 Isomérisation conformationnels ou conformères	22
IV)-2 Isomères configurationnels	24
• Les alcènes	24
• Les cycles	25
IV)-3 Isomérisation optique – Enantiomérisation - Diastéréoisomérisation:	25
a) Enantiomérisation	26
b) La nomenclature R, S	27
c) La configuration absolue R et S sur la projection de Fischer	30
d) La nomenclature D/ L de Fischer	31
e) Etude de molécules ayant deux (ou plus) carbones asymétriques	33

CHAPITRE 03

I) Généralités	40
II) La liaison de covalence	42
II)-1 Covalence simple	42
• Notion de covalence-atome excité	42
II)-2 Covalence multiple	43
II)-3 Liaisons datives	43
II)-4 Liaison Ionique	44
II)-5 Liaison hydrogène	44
III) Les effets électroniques-Inductifs et Mésoeffets.	44
III)-1 Effet Inductif (ou inducteur)	45
• Définitions	46
• Classement des effets inductifs	46
III)-2 Effet mésoeffets- la résonance et les formes limites.....	47
a) La délocalisation des électrons π (résonance)	47
b) Les conséquences de la délocalisation des électrons π	48
III)-3 Mésoeffets (effet mésoeffets) :	51

• Classement des effets mésomères	51
---	----

CHAPITRE 04

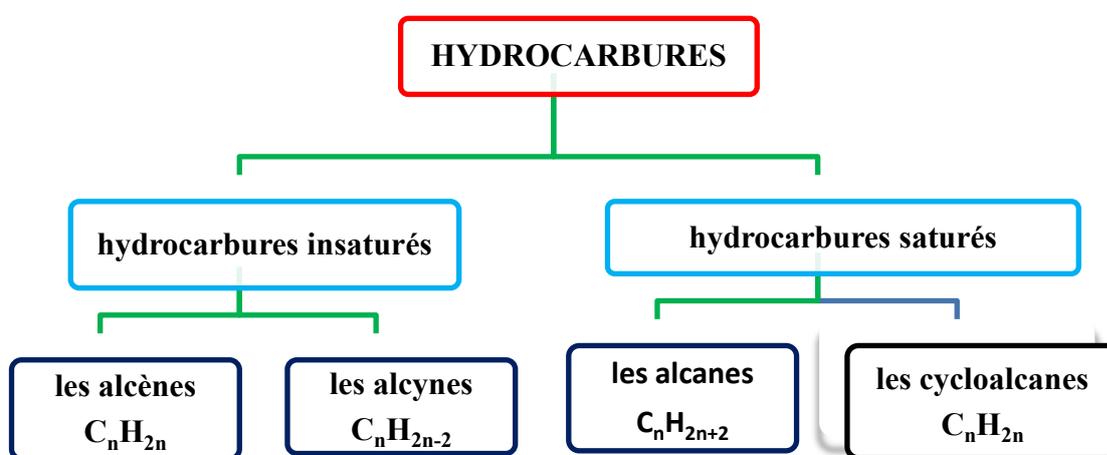
I) INTRODUCTION	54
II) Les intermédiaires réactionnels	55
a) Les radicaux	55
b) Les carbocations	55
c) Les carbanions.....	55
III) Le rôle du solvant dans les réactions chimiques	56
a) Les solvants non polaires.....	56
b) Les solvants polaires	56
1- Les solvants polaires protiques.....	56
2- Les solvants polaires aprotiques.....	56
IV) Les principaux mécanismes réactionnels	57
IV)-1 Réactions d'addition	57
a) Addition électrophile	57
b) Addition nucléophile	59
c) Addition radicalaire	60
IV)-2 Réactions de substitution	61
a) Substitution électrophile	61
b) Substitution nucléophile	62
c) Substitution radicalaire	63
IV)-3 Réaction d'élimination	64
3)-a Mécanisme E1	64
3)-b Mécanisme E2	64
IV)-4 les réarrangements (les transpositions)	65
a) Réarrangement d'un carbocation	66
b) Transposition pinacolique	66
c) Transposition benzylique	67

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE 01 :
LA NOMENCLATURE

I) Introduction générale :

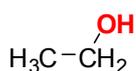
- La chimie organique est la chimie du carbone « tout composé possède au moins un atome de carbone est dit composé organique, soit naturel ou synthétique.
- L'abondance du carbone dans la nature est à 90%.
- Les domaines qui intéressent la chimie organique sont :
 - ✓ Les produits alimentaires.
 - ✓ Parfums et cosmétiques.
 - ✓ Plastiques et peintures.
 - ✓ Les produits pharmaceutiques.
 - ✓ Pétrole et gaz etc.....
- L'union du carbone avec l'hydrogène donne des molécules dites : **les hydrocarbures.**



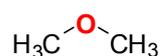
- Les composés organiques sont essentiellement de carbone et d'hydrogène (squelette hydrocarboné) auquel on retrouve d'autres éléments fixés tels que:
 - ❖ les halogènes : F, Cl, Br et I « les halogènes sont représentés par -X »
 - ❖ On peut trouver aussi des métaux tels que le Cuivre, le Magnésium, le Fer etc....
 - ❖ Les non métaux tels que l'oxygène, le soufre, l'azote, le phosphore et le bore.
 - ✓ A part le carbone et l'hydrogène, tous les autres éléments qui entrent dans la composition chimique d'un composé organique sont appelés **les hétéroatomes.**
 - ❖ La formule brute d'un composé organique s'écrit comme suit :

$C_xH_yO_zN_t\dots$ « Tout dépend de la composition chimique »

Exemple : C₂H₆O



Ethanol



Diméthyl éther

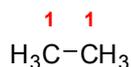
- ❖ Pour la même formule brute, on a trouvé deux formules développées (**deux isomères**). On peut dire que la formule brute est insuffisante pour définir un composé.

Remarque :

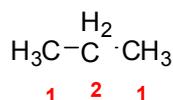
- L'atome de carbone est toujours entouré par quatre liaisons chimiques schématisées comme suit :



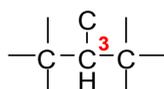
- Les classes de l'atome de carbone sont :
 - ✓ Carbone primaire : C'est un atome de carbone qui est lié à un seul atome de carbone.



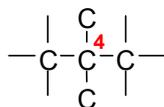
- ✓ Carbone secondaire : C'est un atome de carbone qui est lié à deux atomes de carbone



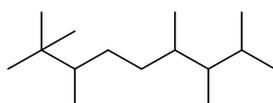
- ✓ Carbone tertiaire : C'est un atome de carbone qui est lié à trois atomes de carbone



- ✓ Carbone quaternaire : C'est un atome de carbone qui est lié à quatre atomes de carbone.



Application : donner la classe des différents carbones dans la structure suivante :

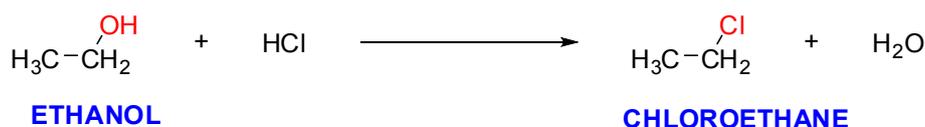


II) Définition d'une fonction :

Au cours des réactions chimiques une partie des molécules réagit « **partie réactives** » alors que le reste de la molécule reste inchangé.

Cette partie réactive est appelée groupement fonctionnel.

Exemple :



- ✓ -OH est la partie réactive de l'éthanol.
- ✓ Toutes les molécules qui présentent le groupement **-OH** réagissent de la même façon.
- ✓ **La fonction ;** est un atome « ex : Cl » ou groupe d'atome « ex : -OH » qui donne des propriétés physico-chimiques spécifiques aux composés.

- ✓ -OH est la **fonction alcool**, et tous les composés présentant le groupement -OH sont nommés les alcools.

III) Nomenclature :

- La nomenclature permet de :
 - Trouver le nom d'une molécule connaissant sa structure.
 - Trouver la structure d'une molécule connaissant son nom.
- D'une façon générale les noms des composés organiques dérive du nom des hydrocarbures aliphatique saturés (les alcanes) et obéît à la règle **I.U.P.A.C**

I.U.P.A.C: “**I**nternational **U**nion of **P**ure and **A**pplyed **C**hemistry “

III)-1 les alcanes (les paraffines):

Les alcanes sont des hydrocarbures (composés de carbone et hydrogène) :

- ✓ saturés (pas de multiples liaisons).
- ✓ aliphatiques (à chaîne carbonée ouverte).

Ils présentent une formule générale : C_nH_{2n+2} $n \in N^*$

Le nom des alcanes linéaires est composé d'un **préfixe** « **alc** » indiquant le nombre d'atomes de carbone et de la terminaison « **ane** » indiquant que la molécule appartient à la famille des alcanes.

Les noms des dix premiers alcanes linéaires sont présentés dans le tableau ci-dessous

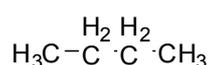
n	formule brute	FORMULE SEMI DEVELOPEE	NOM
1	CH ₄	CH ₄	METHANE
2	C ₂ H ₆	CH ₃ -CH ₃	ETHANE
3	C ₃ H ₈	CH ₃ -CH ₂ -CH ₃	PROPANE
4	C ₄ H ₁₀	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	BUTANE
5	C ₅ H ₁₂	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	PENTANE
6	C ₆ H ₁₄	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	HEXANE
7	C ₇ H ₁₆	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	HEPATANE
8	C ₈ H ₁₈	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	OCTANE
9	C ₉ H ₂₀	CH ₃ -CH ₂ -CH ₃	NONANE
10	C ₁₀ H ₂₂	CH ₃ -CH ₂ -CH ₃	DECANE

Remarque :

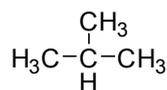
Il faut faire très attention à n « nombre de carbone »

- ✓ Pour $n \leq 3$: on a une seule formule développée.
- ✓ Pour $n \geq 4$: on a plusieurs **isomères (des formules développées)**

Exemple1 : la molécule C_4H_{10}



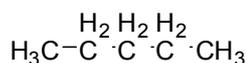
butane



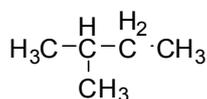
2-méthyl propane

La formule brute C_4H_{10} présente deux formules semi développées.

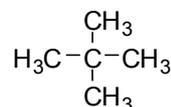
Exemple2 : la molécule C_5H_{12}



pentane



2-méthyl butane



(2,2)-diméthyl propane

La formule brute C_5H_{12} présente trois formules semi développées.

Observation :

Chaque fois que le nombre n « nombre d'atomes de carbone » augmente, le nombre de formules développées (**isomères**) augmente.

Application :

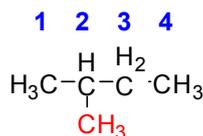
Donner tous les isomères qui correspondent à la formule générale C_7H_{16} .

III)-1-a Les groupements alkyles des alcanes :

Pour les alcanes ramifiés, il faut indiquer la position et la nature des groupements alkyles.

Le nom d'un **groupement alkyle** découle de celui de l'**alcane** correspondant on remplaçant la terminaison « ane » par « yl ».

Exemple : méthyl, éthyl, propyl, butyl...

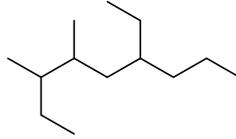


2-méthyl butane

- ✓ 4 carbones dans la chaîne principale : **butane**.
- ✓ Numérotation de gauche à droite pour que la ramification porte le plus petit numéro.

- ✓ Ramification **méthyl** sur le carbone **2**.
- ✓ Nom : **2-méthylbutane**.

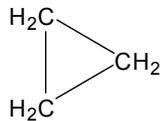
Application : Donner le nom de la molécule suivante :



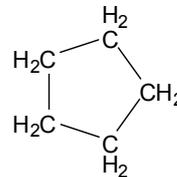
III)-2 Les Cycloalcanes:

Ce sont des hydrocarbures saturés cyclique de formule brute C_nH_{2n} avec $n \geq 3$

NOM : le nom découle de l'alcane correspondant on ajoutant le préfixe **cyclo**.

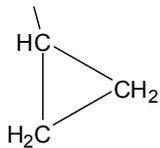


cyclopropane

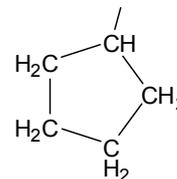


cyclopentane

Les noms des radicaux (groupements alkyles) sont obtenus en remplaçant la terminaison **ane** par **yle** (yl dans le nom). : **cycloalkyle**



cyclopropyle



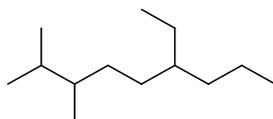
cyclopentyle

• ENONCE DE LA REGLE I.U.P.A.C :

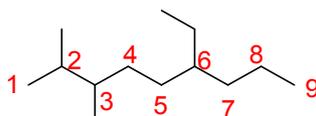
- ❖ Il faut choisir la chaîne carbonée la plus longue (la chaîne principale).
- ❖ Il faut numéroter la chaîne carbonée pour savoir la position des groupements alkyles.
- ❖ On met les groupements alkyles au début du nom précédés par leurs positions.
- ❖ Il faut que la somme des indices qui apparaît dans le nom soit minimale.
- ❖ Le classement des groupements alkyles se fait par ordre alphabétique.
- ❖ Il faut respecter l'ordre de priorité des fonctions.

Exemple :

Donner le nom selon I.U.P.A.C

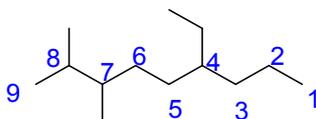


❖ **Numérotation du gauche vers la droite :**



- ✓ En position 2 et 3 on a deux groupements méthyl.
- ✓ On position 6 on a un groupement éthyl.
- ✓ **Ethyl** avant **Méthyl** « ordre alphabétique »
- ✓ **Nom** : 6-Ethyl, 2-méthyl, 3-méthyl nonane ou 6-Ethyl, (2,3)-diméthyl nonane
- ✓ La somme du numéro : **2+3+6=11**

Numérotation de la droite vers la gauche :



- ✓ **Nom** : 4-Ethyl, 7-méthyl, 8-méthyl nonane ou 4-Ethyl, (7,8)-diméthyl nonane
- ✓ La somme des numéros : **4+7+8=19**

Donc le nom qui correspond à cette formule développée est : 6-Ethyl, (2,3)-diméthyl nonane (la somme des indices qui apparaît dans le nom est minimale 11 < 19).

III)-3 Les alcènes (oléfines):

Ce sont des hydrocarbures insaturés, présentent une double liaison dans leurs structures

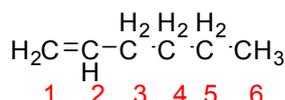
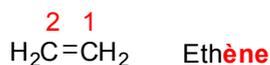


La formule générale des alcènes est C_nH_{2n} . $n \geq 2$

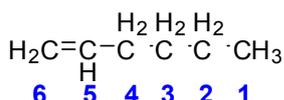
Attention « les alcènes possèdent la même formule brute que les cycloalcanes »

Le nom systématique des alcènes découle de celui des alcanes : on remplace le suffixe «**ane**» de l'alcane par le suffixe «**ène**». Il faut indiquer la position de la double liaison dans la chaîne carbonée.

Exemples :

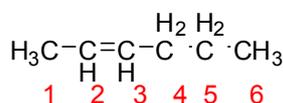


Hex **1-ène**



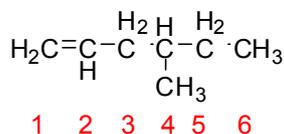
Hex **5-ène**

ce nom est faux; il faut donner à la double liaison la position la plus faible



Hex **2-ène**

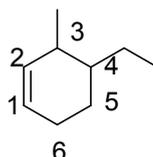
Remarque: le hex1-ène et le hex2-ène sont deux isomères."ils présentent la même formule brute C_6H_{12}



4-Méthyl Hex **1-ène**



cyclohex**ène**



4-Ethyl, 3-Méthyl cyclohexène

" ordre alphabétique"

Les noms des groupements alkyles des alcènes sont obtenus en ajoutant le suffixe **yle** au nom de l'alcène (**alcényle**). :

Ex : $\text{CH}_2=\text{CH}-$ éthényle (vinyle)

III)-4 Les alcynes :

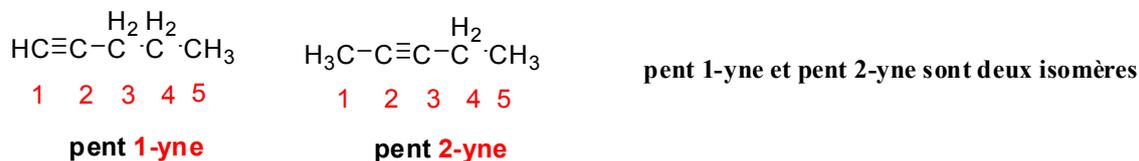
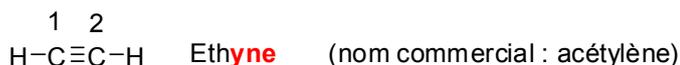
Ces composés présentent une triple liaison dans leurs structures.



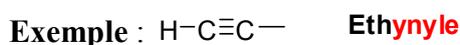
La formule générale des alcynes est $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$. $n \geq 2$

Le nom systématique des alcynes découle de celui des alcanes : on remplace le suffixe «**ane**» de l'alcane par le suffixe «**yne**». Il faut indiquer la position de la triple liaison dans la chaîne carbonée.

Exemple :



Les noms des groupements alkyles sont obtenus en ajoutant le suffixe **yle** au nom de l'alcynyle (alcynyle) :



III)-5 Les Arènes (hydrocarbures aromatiques) :

Un composé mono- ou polycyclique est aromatique s'il répond aux conditions suivantes :

- 1) Cyclique
- 2) Possède des doubles liaisons alternées.
- 3) La molécule est Plane « **tous les atomes de carbones sont hybridés sp^2** »
- 4) Obéît à la règle de Huchel Il comprend $(4n + 2)$ électrons π ; n étant un nombre entier.

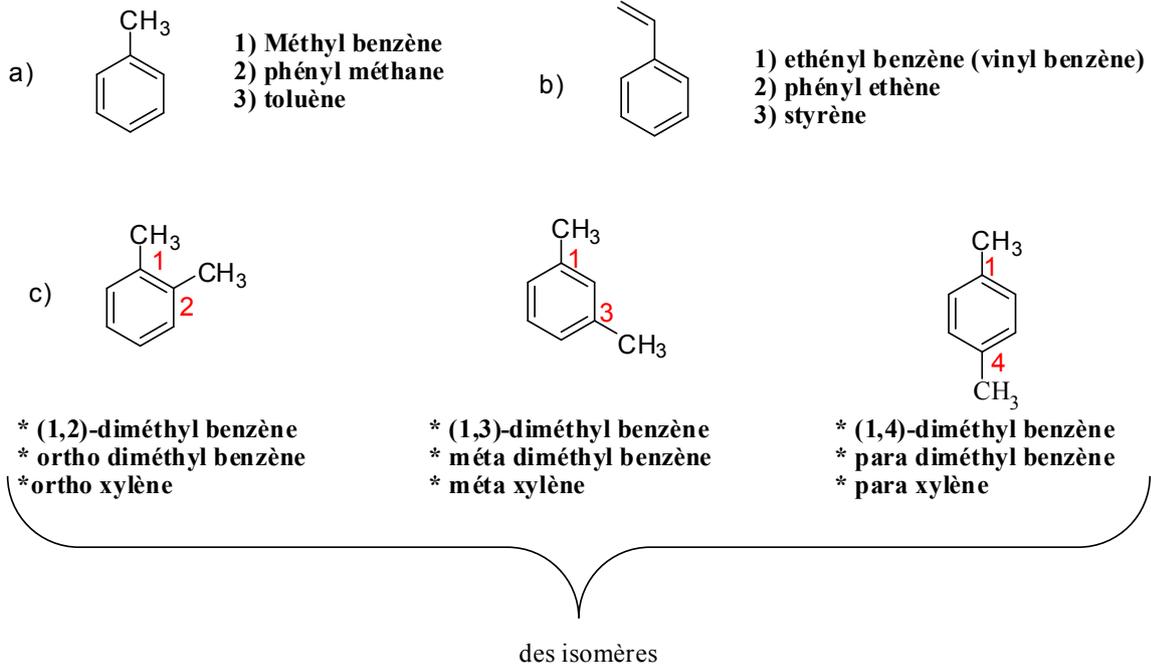
La molécule prototype de cette famille de composée est le Benzène « C_6H_6 ».



Les hydrocarbures aromatiques peuvent être nommés par plusieurs façons :

- ✓ Soit comme un dérivé benzénique.
- ✓ Soit comme un dérivé alcanique.
- ✓ Ou bien encore par le nom commerciale (nom trivial).

Exemples:



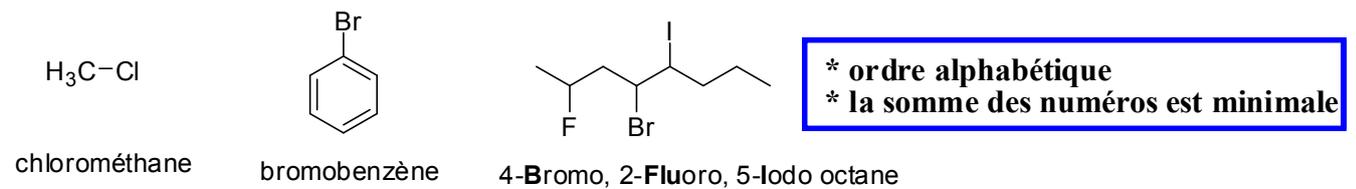
III)-6 Les halogénoalcanes (halogénures d'alkyles) :

Ils dérivent des alcanes par substitution d'un atome d'hydrogène par un atome d'halogène.



✓ Il faut préciser la position de l'halogène sur la chaîne carbonée.

Exemples:



III)-7 Les alcools :

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



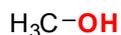
✓ Il faut préciser la position du groupe hydroxyle $-OH$ sur la chaîne carbonée

✓ Les alcools peuvent être nommés par deux méthodes.

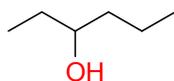
1) Alcanol « + position de $-OH$ »

2) Considéré $-OH$ comme groupement alkyle ; donc il faut mettre au début du nom le terme **Hydroxy** précédé par la position (I.U.P.A.C).

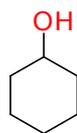
Exemples :



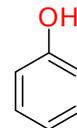
* méthanol
* hydroxyméthane



* hexan3-ol
* 3-hydroxyhexane



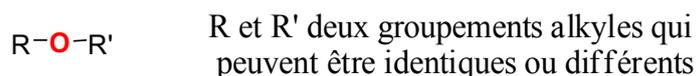
* cyclohexanol
* hydroxycyclohexane



* hydroxybenzène
* phénol

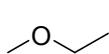
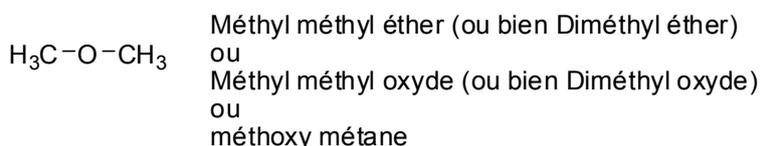
III)-8 Les éthers :

Ce sont des composés possédant deux groupements alkyles séparés par un atome d'oxygène.

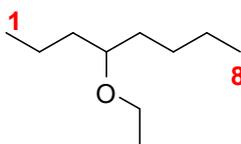


Dans la littérature, on trouve plusieurs façons pour nommer les éthers.

Exemples :



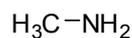
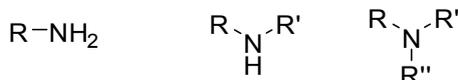
éthyl méthyl éther
ou
méthoxy éthane



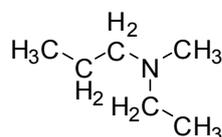
4-éthoxy octane

III)-9 Les amines :

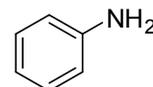
Les **amines** sont des composés qui dérivent formellement de l'ammoniac NH_3 , par remplacement d'un, deux, ou trois atomes d'hydrogène par des groupements alkyles. il résulte de cela des amines primaires, secondaires ou tertiaires.



N-méthyl amine
ou
amino méthane



N-éthyl, N-méthyl, N-propyl amine



N-phényl amine
ou
amino benzène
ou
aniline

III)-10 Aldéhyde et cétone :

Les **aldéhydes** et les **cétones** sont des composés qui ont pour structure générale respective $\text{R}-\text{CO}-\text{H}$ et $\text{R}-\text{CO}-\text{R}'$ où R et R' désignent une chaîne carbonée saturée ou non.

III)-10-a) les aldéhydes :

La fonction aldéhyde est une fonction terminale.

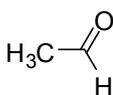


Nom : alcanal « on ajoute le suffixe **al** au nom de l'alcane ».

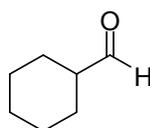
Exemple :



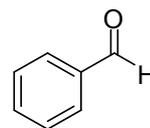
méthanal
ou
formaldéhyde



éthanal



cyclohexanecarbaldéhyde



benzaldéhyde

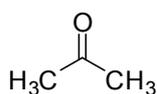
III)-10-b) Les cétones :

La fonction cétone se situe au milieu de la chaîne carbonée.

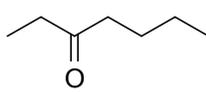


Nom : alcanone « on ajoute le suffixe **one** au nom de l'alcane en précisant sa position ».

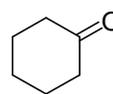
Exemples :



propanone
ou acétone



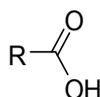
heptan3-one



cyclohexanone

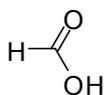
III)-11 Les acides carboxyliques :

Les **acides carboxyliques** sont des composés organiques possédant le groupe caractéristique $-\text{COOH}$ appelé **groupe carboxylique**; leur formule générale est RCO_2H , où R peut être un hydrogène, un groupe alkyle ou aryle.

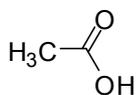


Nom : acide alcanoïque

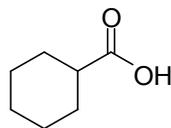
Exemples :



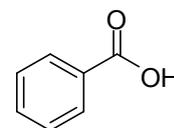
Acide méthanoïque
ou
acide formique



acide éthanoïque
ou
acide acétique



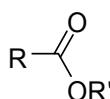
acide
cyclohexanecarboxylique



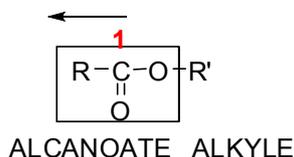
acide benzoïque

III)-12 Les esters :

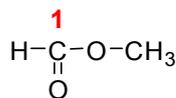
Les **esters** sont des composés ayant pour formule :



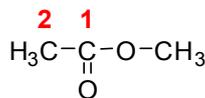
Nom : alcanolate d'alkyle



Exemples :



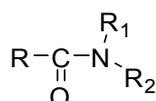
méthanoate
de méthyle



éthanoate de méthyle

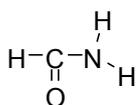
III)-13 Les amides :

Les **amides** sont des composés ayant pour formule :

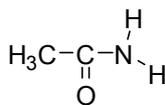


Si R1 et R2 sont des hydrogènes, on a un **amide primaire**, si l'un des substituant R1 ou R2 est un hydrogène et l'autre un alkyle l'amide sera dit **secondaire** ; enfin si R1 et R2 sont des groupements alkyles on a un **amide tertiaire**.

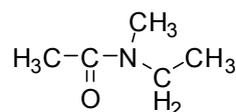
Nom : le nom de l'amide dérive du nom de l'acide carboxylique correspondant on remplaçant le suffixe **oïque** par le suffixe **amide**.



méthan**amide**



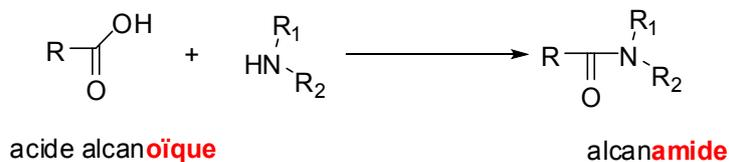
éthan**amide**



N-éthyl, N-méthyl éthan**amide**

Remarque :

- ✓ Il faut savoir que les amides sont obtenus par la réaction de condensation entre les acides carboxyliques et les amines.



III)-14 Les nitriles :

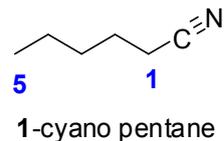
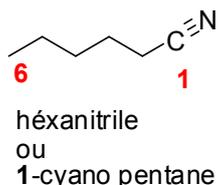
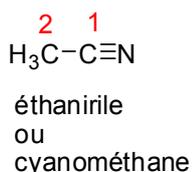
Les **nitriles** sont des composés ayant pour formule



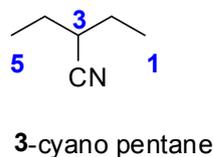
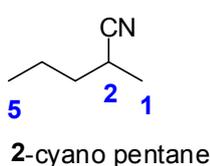
Les nitriles peuvent être nommés par deux façons :

- ✓ Alcanitrile (on commence la numérotation à partir du carbone de la fonction nitrile)
- ✓ On considère que le la fonction C triple liaison N est un groupement alkyle et qui est dit **CYANO** « cyanoalcane »

Exemples :



Dans l'exemple 02, il faut préciser la position du groupement **cyano** « qui est la position 1 », car il existe d'autres isomères.



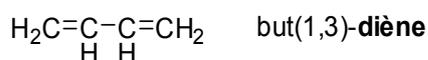
Application : donner un autre nom aux formules développées ci-dessus.

IV) Les composés polyfonctionnels :

Ce sont des composés qui possèdent plusieurs fonctions identiques ou différentes.

- ✓ Un composé qui présente une double liaison est dit **alcène**
- ✓ Un composé qui présente deux doubles liaisons est dit **diène**

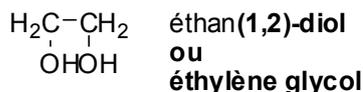
Exemple :



- ✓ Un composé qui présente trois doubles liaisons est dit **triène**
- ✓ S'il présente ∞ doubles liaisons est dit **polyène**.
- Un composé qui présente une fonction -OH est dit **alcool**.

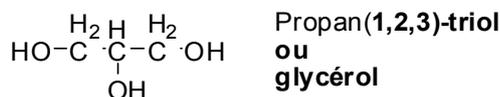
- Un composé qui présente deux fonctions -OH est dit **diol**.

Exemple :

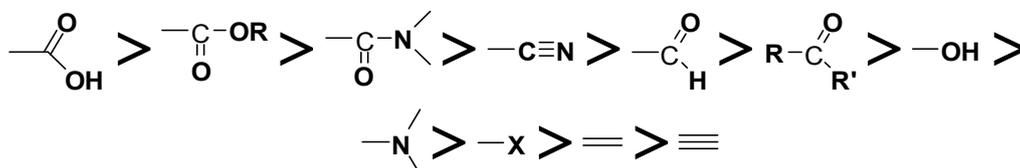


- Un composé qui présente trois fonctions -OH est dit **triol**.

Exemple :

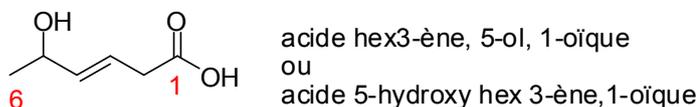
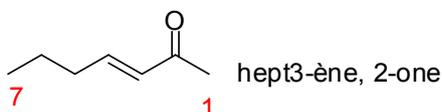


- S'il présente ∞ -OH est dit **polyol**.
- Exemple : les sucres « amidon, cellulose »
- ❖ Un composé qui présente une fonction alcène et une fonction alcool est dit « **énol** ».
- ❖ Un composé qui présente une fonction alcène et une fonction alcyne est dit « **ényne** ».
- **Si un composé présente plusieurs fonctions différentes, il existe une règle qui classe les fonctions selon l'ordre de priorité (voir règle I.U.P.A.C).**



Le suffixe de la fonction prioritaire apparaît à la fin du nom « on termine le nom par le suffixe de la fonction prioritaire ».

Exemples :



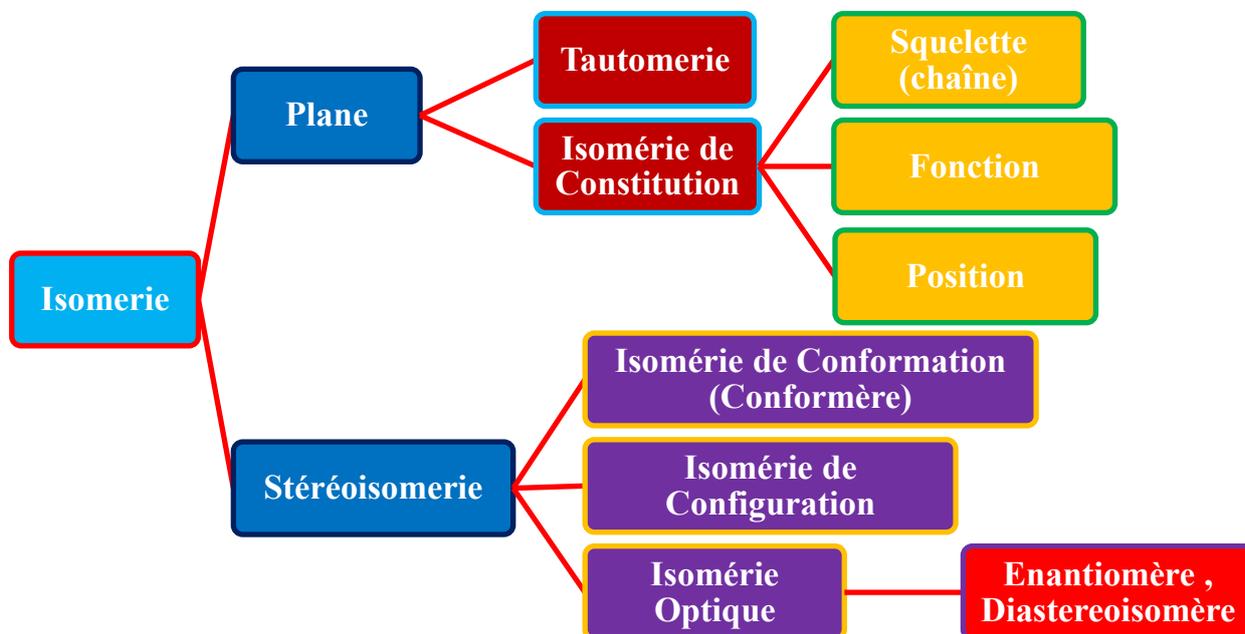
- Dans le premier exemple la fonction cétone est prioritaire par rapport à la fonction alcène ; donc le nom doit terminer par le suffixe **one**.
- Dans le deuxième exemple, il existe trois fonctions ; alcène, alcool et acide carboxylique.
 - ✓ On est obligé de commencer le nom par le mot **acide**.
 - ✓ La fonction acide carboxylique est prioritaire, donc le nom doit terminer avec le suffixe **oïque**.
 - ✓ La fonction **ol** est prioritaire par rapport à la fonction **ène**, donc la fonction **ol** vient en deuxième position et puis vient la fonction **ène**.

CHAPITRE 02

ISOMERIE

I) Définition :

On appelle **isomères** des molécules différentes ayant la même formule brute. On dit plus si la position des groupements alkyles dans l'espace est différente on dit qu'elles sont des **stéréoisomères**.



II) Isomérisation plane :

Les isomères sont différenciés par leur formule développée plane.

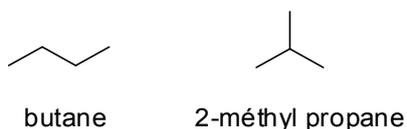
On distingue en générale deux types d'isomérisation plane : l'isomérisation de constitution et la tautomérie.

II)-1 Isomérisation de constitution :

a) Isomérisation de Chaîne (squelette) :

Les isomères de chaîne ont la même fonction mais l'enchaînement des atomes de carbone est différent.

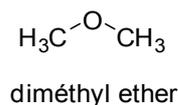
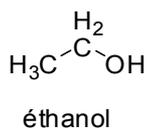
Exemple : C_4H_{10}



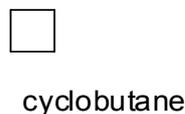
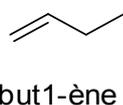
b) Isomérisation de fonction :

Les isomères de fonction ont des fonctions différentes.

Exemple 01 : C_2H_6O



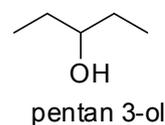
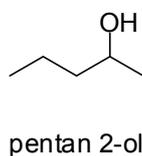
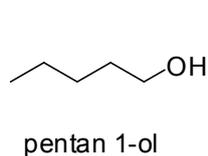
Exemple 02 : C₄H₈



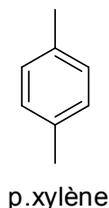
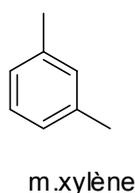
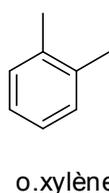
c) Isomérisation de position :

Les isomères de positions ont la même chaîne carbonée, même fonction mais la position de la fonction est différente.

Exemple 01 :



Exemple 02 :

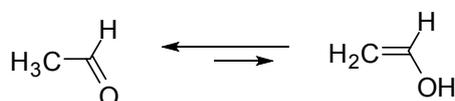


voir chapitre nomenclature

II)-2 La tautomérisation :

La tautomérisation est un équilibre rapide dû à la migration d'un atome d'hydrogène et transformation d'un groupe fonctionnel. Ce phénomène est rencontré dans les composés qui présentent un hydrogène acide (mobile) tels que les aldéhydes et les cétones.

Exemple :



III) Stéréochimie :

Pour étudier la stéréochimie, il faut représenter les molécules dans l'espace « stéréo ». Ces représentations nous permettent de distinguer les différents **stéréoisomères**.

III)-1 les représentations spatiales :

En chimie organique, il existe plusieurs façons pour représenter une molécule dans l'espace.

a) La représentation en perspective :

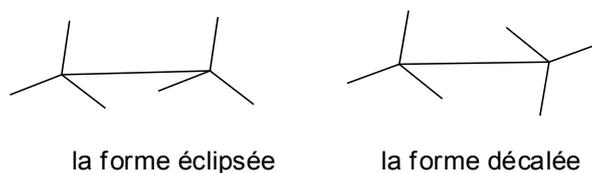
On représente les liaisons sur le plan tout en respectant l'hybridation des atomes « la géométrie »

Exemple : la molécule éthane C_2H_6 .



Les deux atomes de carbone sont hybridés sp^3 .

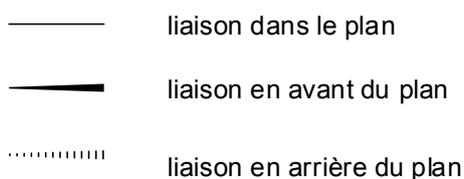
La molécule éthane peut être représentée en perspective sous deux formes : **éclipsée ou décalée.**



La représentation en perspective est très utile pour étudier les molécules cycliques.

b) La représentation en projective (La convention de Cram).

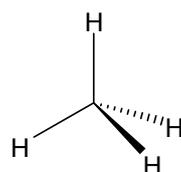
Cette représentation nous permet de distinguer entre les liaisons qui sont dans le plan, les liaisons qui sont en avant du plan et les liaisons qui se trouvent en arrière du plan.



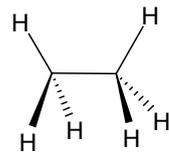
Observation : on projective, l'atome de carbone présente toujours deux liaisons dans le plan, une liaison en avant du plan et une liaison en arrière du plan.

Exemples :

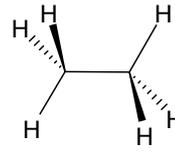
- La molécule CH_4 en projective.



- La molécule éthane :



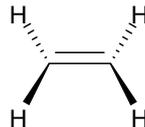
la forme éclipsée



la forme décalée

La forme éclipsée et la forme décalée sont des **conformères**.

- La molécule Ethène :

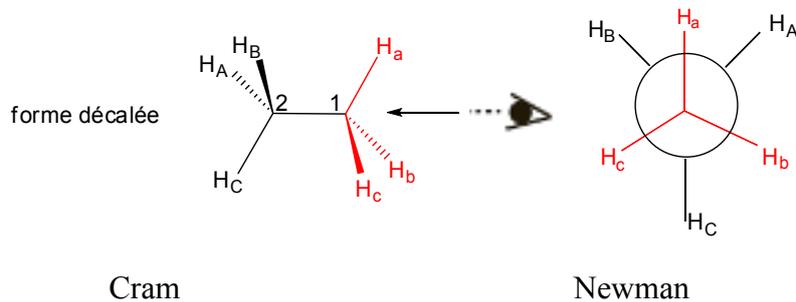


c) La projection de Newman :

Pour passer de la représentation de **Cram** à celle de **Newman**, on regarde la molécule selon l'axe de la liaison entre 2 carbones voisins et on projette dans un plan frontal.

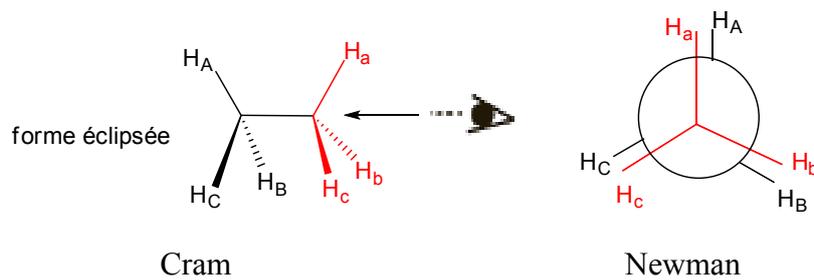
Le C1 est représenté par un point. Le carbone 2 est masqué par le C1, et il est représenté par un cercle.

Les liaisons liées au C1 sont représentées par des segments issus du centre du cercle, par contre les liaisons liées au C2 sont représentées par des segments qui s'arrêtent à la périphérie du cercle.



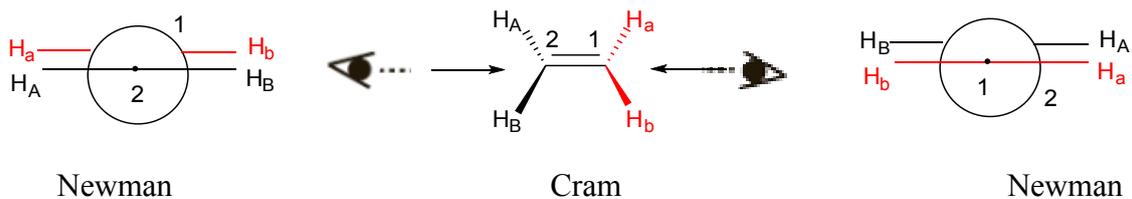
Cram

Newman



Cram

Newman



Newman

Cram

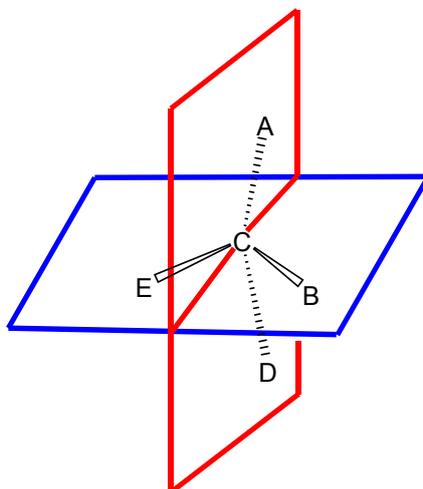
Newman

Observation : il faut faire attention à la position de l'observateur ; la projection de Newman dépende de l'axe d'observation.

d) La projection de Fischer

La projection de Fischer permet de projeter un ou plusieurs atomes de carbone tétraédriques dans un plan :

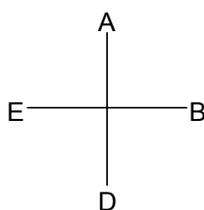
- **molécule présentant un seul atome de carbone à projeter :**



Il faut suivre les étapes suivantes :

- 1) On met le carbone à projeter sur **le plan de la projection** (la feuille)
- 2) Sur un plan horizontal et qui passe par le carbone à projeter, on met deux liaisons pointant vers l'avant (plan bleu)
- 3) Sur un plan vertical et qui traverse le carbone à projeter, on met deux liaisons pointant vers l'arrière (plan rouge). « **les liaisons qui se dirigent vers l'arrière c'est la chaîne carboné principale** »

La projection de Fischer nous donne :



Représentation de Fischer

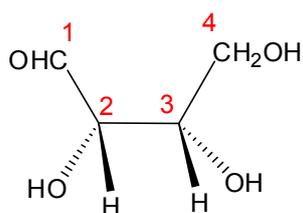
- **Molécule présentant deux atomes de carbone (ou plus) à projeter :**

Pour représenter une molécule qui possède deux (ou plus) atomes de carbone tétraédriques il faut suivre les étapes suivantes :

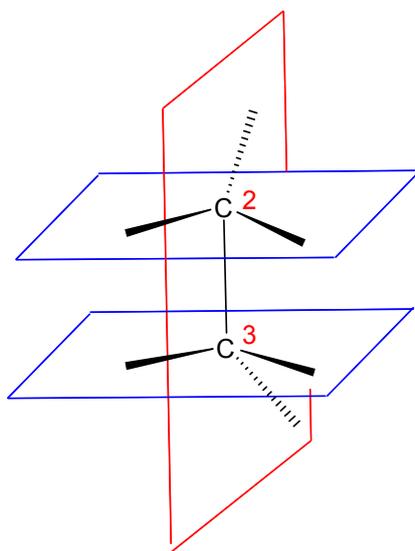
- 1) Il faut que la molécule doit être en **conformation éclipsée** et que la liaison C-C appartient au plan de projection.

- 2) On prend un plan vertical contenant **la chaîne principale**, celle-ci étant dirigée vers l'arrière.
- 3) En haut de la chaîne, on place le substituant dont le nombre d'oxydation est plus élevé (ex : $-\text{CO}_2\text{H} > -\text{CHO} > -\text{CH}_2\text{OH} > -\text{R}$).
- 4) Si les extrémités sont identiques, le carbone numéroté **1** en nomenclature I.U.P.A.C est placé en haut.
- 5) Les liaisons latérales des deux (ou plus) atomes de carbones sont alors dirigées vers l'avant du plan de projection.

Exemple : représenter la molécule suivante selon la projection de Fischer

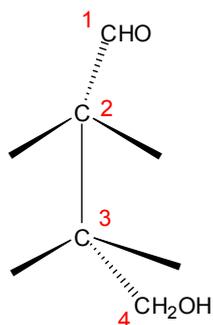


- 1) La chaîne principale contient 4 atomes de carbone.
- 2) Les carbones à projeter sont le C2 et C3. (le C1 et C4 sont dans l'extrémité)
- 3) La forme de la molécule est **éclipsée** (Si la forme est décalée il faut faire une rotation autour de la liaison C-C pour passer à la forme éclipsée) « voir ci-dessous les conformères ».

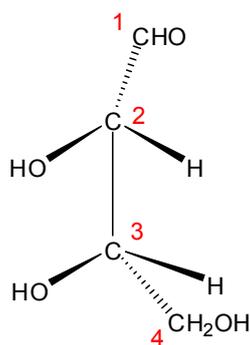


- 4) Le C1 porte une fonction aldéhyde et le C4 porte une fonction alcool.

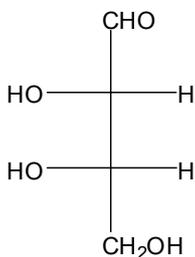
Le C1 « fonction aldéhyde » est plus oxydée que le C4 « fonction alcool », on placera le C1 en haut et le carbone 4 en bas.



- 5) Les deux groupements hydroxyles portés par les carbones 2 et 3 se situent à gauche et les hydrogènes se trouvent à droite.



- 6) La projection de cette forme sur le plan de projection (le plan de la feuille) donne la représentation de Fischer suivante :

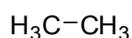


IV) Stéréoisomères :

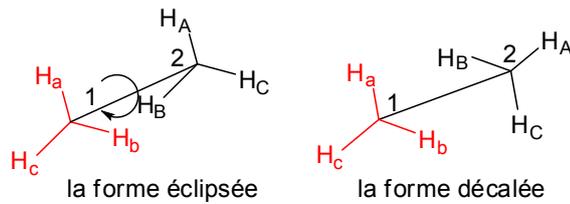
Des stéréoisomères sont des composés de même constitution (même formule développée plane) mais dont la disposition des atomes dans l'espace est différente.

IV)-1 Isomérisation conformationnels ou conformères :

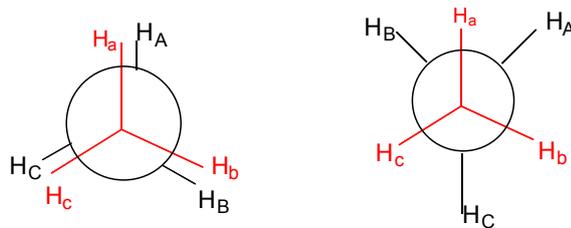
Soit la molécule éthane C_2H_6



Pour mieux voir les conformères on doit représenter la molécule éthane en **perspective** et en projection de **Newman**.



représentation en Perspective



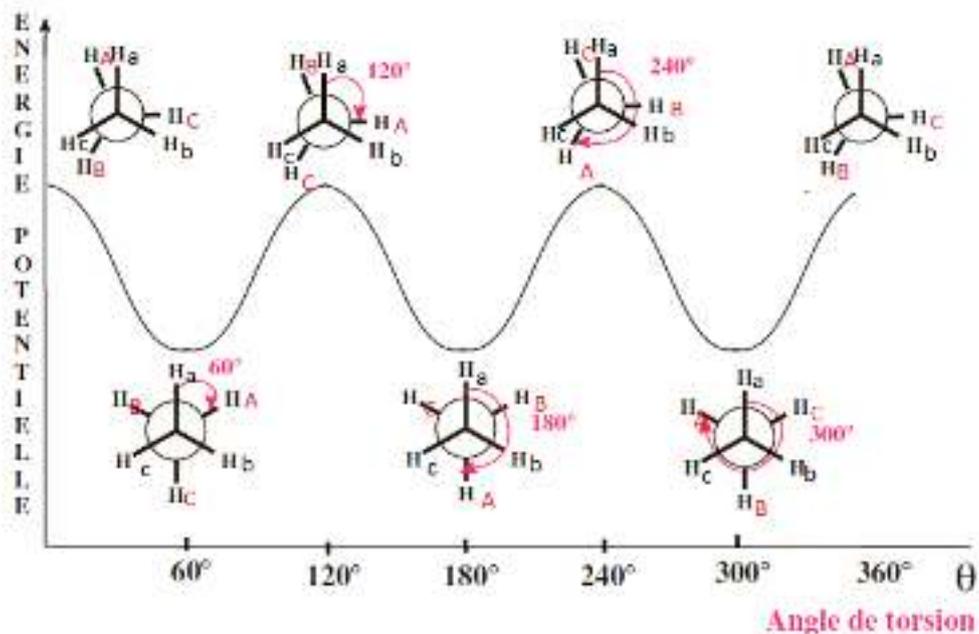
projection de Newman

Une rotation autour de la liaison C1-C2 permet de passer de la forme éclipsée à la forme décalée (l'inverse est vrai). Dans les deux formes l'arrangement spatial des atomes est différent. La forme éclipsée et la forme décalée sont des **stéréoisomères** et plus précisément des **conformères**.

Pour passer d'une forme à une autre il faut une énergie de l'ordre de **12.5 KJ/moles**.

La forme décalée est plus stable que la forme éclipsée « dans la forme décalée les atomes d'hydrogène y sont plus éloignés et les effets répulsifs sont faibles ».

Si on trace l'énergie potentielle en fonction de l'angle de torsion, on va avoir la figure suivante :



Observation :

- ✓ Pour passer d'une conformation à une autre, il faut fixer un carbone et faire tourner le deuxième.
- ✓ On peut faire tourner le carbone soit vers la droite soit vers la gauche.
- ✓ La molécule éthane possède deux niveaux énergétiques ; $e_{e1} = e_{e2} = e_{e3}$ et $e_{d1} = e_{d2} = e_{d3}$

e_{ei} : énergie de la forme éclipsée e_{di} = énergie de la forme décalée.

IV)-2 Isomères configurationnels :

Contrairement aux isomères de conformation où une simple rotation autour d'une liaison permettrait d'interconvertir deux conformères, pour passer d'un isomère de configuration à un autre il faut rompre et former au moins une liaison covalente.

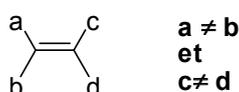
Qu'est ce que c'est l'isomérisation de configuration (isomérisation géométrique)?

On peut rencontrer l'isomérisation géométrique dans deux cas :

- 1) Dans les molécules possédant une double liaison (les alcènes)
- 2) Dans les molécules cycliques comportant des substituants.

• **Les alcènes :**

Les alcènes présentent une isomérisation géométrique si elles ont la structure suivante :

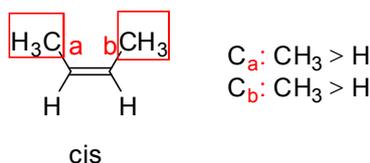


Exemple : **but 2-ène**

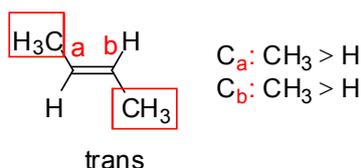
La molécule but 2-ène présente deux isomères distincts cis et trans :



- Dans la conformation **cis**, les deux groupements volumineux « les 2 méthyles » sont du même côté.



- Par contre dans la conformation **trans**, les deux groupements méthyles sont de part et d'autre.

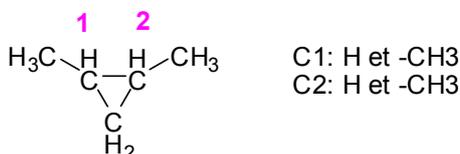


Observation : Généralement la conformation **Trans** est plus stable que la conformation **Cis**, car les interactions électroniques entre les groupements les plus volumineux sont faibles « **ils sont loin l'un de l'autre** ».

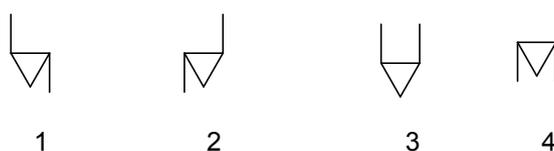
• **Les cycles :**

On peut rencontrer l'isomérisation configurationnelle dans les cycles substitués, on observant la position des groupements alkyles par rapport au plan du cycle.

Exemple : (1, 2)-diméthyl cyclopropane



La molécule (1, 2)-diméthyl cyclopropane, peut être représentée dans l'espace par différentes manières « **1 à 4** »



Les représentations **1 et 2** sont identiques « **Trans** » ; les deux méthyles sont de part et d'autre (**un se dirige vers le haut et l'autre se dirige vers le bas**).

Les représentations **3 et 4** sont identiques « **Cis** » ; les deux méthyles sont du même côté (**les deux méthyles se dirigent soit vers le haut soit vers le bas**).

- La molécule (1, 2)-diméthyl cyclopropane présente **deux** stéréoisomères géométriques Cis et Trans.

Observation : l'isomérisation géométrique dans les cycles a une relation avec l'isomérisation Optique.

IV)-3 Isomérisation optique – Enantiomérisation - Diastéréoisomérisation :

Un composé optiquement actif peut dévier une lumière polarisée soit à droite « **dextrogyre, (+), d** » ou à gauche « **lévogyre, (-), l** ».

Pour qu'une molécule présente une activité optique, il faut qu'elle soit **Chirale (asymétrique)**.

Une molécule chirale peut être représentée dans l'espace par plusieurs façons « stéréoisomères ».

Ces représentations sont dites **Enantiomères** « dextrogyre ou lévogyre ».

On peut distinguer entre les énantiomères on utilisant un appareil dit polarimètre, on calculant le pouvoir rotatoire $[\alpha]$.

$$[\alpha] = \frac{\alpha}{L \cdot C} \quad \text{La loi de Biot}$$

$[\alpha]$: pouvoir rotatoire

α : angle de déviation (donner par l'appareil).

L : longueur de la cuve.

C : concentration du composé.

Observation : Les énantiomères ont la même valeur $[\alpha]$, mais avec un signe opposé.

a) Enantiomérisation :

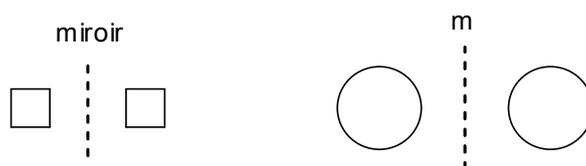
L'énantiomérisation est la relation entre un objet et son image par rapport à un miroir plan, lorsque cette dernière « **l'image** » n'est lui pas « **objet** » superposable.

Pour que l'image ne soit pas superposable à l'objet, il faut que l'objet ne présente aucun élément de symétrie «**ni centre, ni axe, ni plan de symétrie** ».

Ces objets sont **Chiraux** « **asymétriques** ».

Exemples :

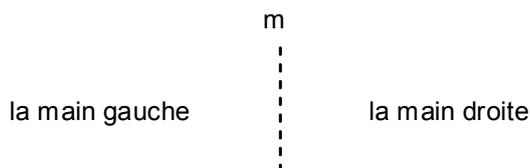
1) Carré ou cercle.



Le carré et le cercle présentent au moins un élément de symétrie ; **centre de symétrie, axes de symétrie et plans de symétrie**.

Le carré et le cercle ne sont pas chiraux.

2) La main :



La main gauche (**objet**) et la main droite (**image**) ne sont pas superposables, ceci est due à l'absence des éléments de symétrie «**ni centre, ni axe, ni plan de symétrie** ».

La main est chirale « asymétrique ».

On chimie organique, **une molécule est dite Chirale** « asymétrique » si elle présente dans sa structure au moins un carbone asymétrique « C* ».

Carbone asymétrique (ou chiral): c'est un carbone tétraédrique (tétraédrique, hybridé sp³) lié à quatre substituants différents.



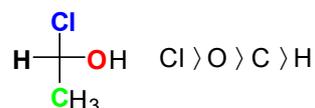
Un carbone asymétrique C* peut avoir deux configurations différentes ; soit **R** soit **S**.

b) La nomenclature R, S :

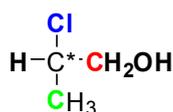
Pour distinguer entre la configuration **R** et la configuration **S**, on utilise la règle de **Cahn-Ingod-Prelog** « **C.I.P** ».

❖ L'énoncé de la règle **Cahn-Ingod-Prelog** « **C.I.P** ».

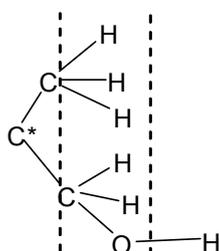
- ✓ On classe les éléments directement liés au C* par ordre décroissant des numéros atomiques.



- ✓ Si le C* est lié à deux atomes identiques, il faut passer aux éléments de la deuxième position.



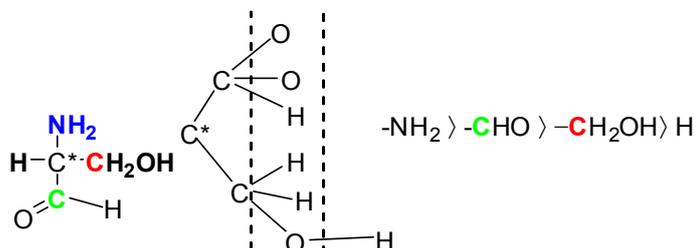
Le C* est lié à un atome de chlore, un atome d'hydrogène et deux atomes de carbones (deux atomes identiques).



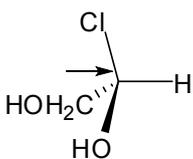
Dans le groupement méthyle -CH₃, le carbone porte en deuxième position trois hydrogènes identiques, alors que le CH₂OH porte deux atomes d'hydrogènes et un atome d'oxygène. Celui-ci est donc prioritaire.



- ✓ Si l'atome en deuxième position est lié au premier par une double liaison (ou triple liaison), il faut compter cet atome deux fois (il faut compter l'atome 3 fois).

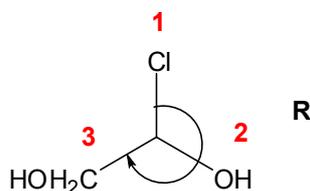


- ✓ Après classement des groupements liés au C* selon le nombre atomique Z, on observe la molécule suivant la liaison C*-élément le plus petit « **important** : il faut représentée la molécule en projective ou convention de Cram ».



Dans cet exemple, l'atome d'hydrogène est l'élément le plus petit.

On Project les trois groupements restants sur un plan perpendiculaire à l'axe d'observation « d'une autre façon, comment l'observateur voit les trois groupements dans l'espace ou bien la position des trois éléments dans l'espace par rapport à l'observateur »

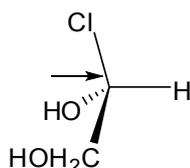


La rotation est vers la droite « sens des aiguilles d'une montre », la configuration du carbone asymétrique C* est dite R « **rectus** ».

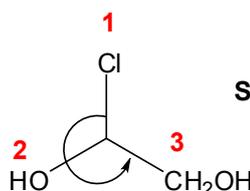
Si la rotation est vers la gauche « sens inverse des aiguilles d'une montre » ; la configuration du carbone asymétrique (**chiral**) C* est dite S « **sinister** ».

Pour passer de la configuration **R** à la configuration **S** (ou l'inverse), il suffit de changer la position de deux éléments une seule fois.

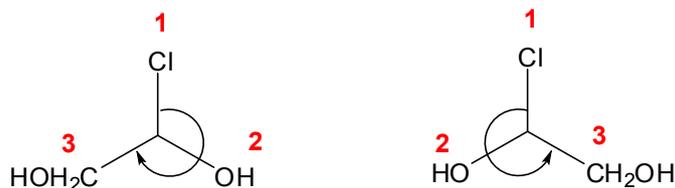
Dans l'exemple précédent, si on change la position du $-CH_2OH$ et $-OH$ on aura



Et la projection de la molécule selon l'axe C^*-H on obtient

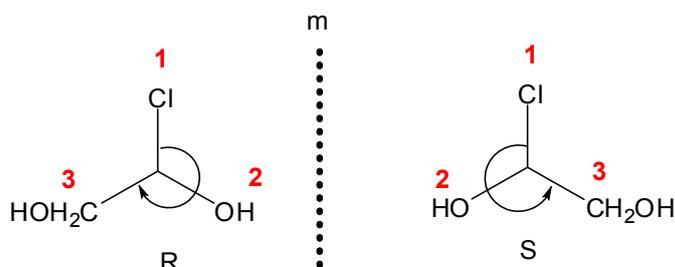


QUELLE EST LA RELATION ENTRE LA PREMIERE PROJECTION ET LA DEUXIEME PROJECTION « entre R et S »?



REPONSE :

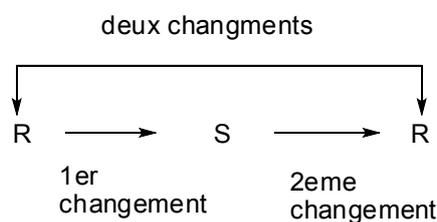
Les deux projections sont des images l'une de l'autre par rapport à un miroir plan et elles ne sont pas superposables, en fait se sont des Enantiomères.



Observation :

- ✓ un carbone asymétrique C^* peut avoir deux configurations différentes **R** et **S**.
- ✓ les énantiomère pur « Soit R soit S » sont optiquement actif ; ils dévient la lumière polarisée soit vers la droite (+, Dextrogyre » soit vers la gauche (-, Lévoogyre »).
- ✓ si dans un mélange réactionnel existe 50% d'énantiomère R et 50% d'énantiomère S, ce mélange est dit **mélange racémique (il n'est pas optiquement actif « pas de déviation de la lumière »)**.
- ✓ Pour déterminer facilement la configuration (R/ S) d'un carbone asymétrique, de préférence mettre l'élément le plus petit en arrière du plan.

- ✓ Pour passer d'une configuration à une autre, il suffit de changer la position de deux éléments une seule fois « **dans l'exemple ci-dessus on a changé la position de -OH et -CH₂OH** ». Si on fait un deuxième changement on aura la première configuration.



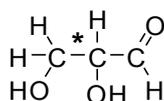
c) La configuration absolue R et S sur la projection de Fischer :

Pour déterminer rapidement la configuration absolue sur la projection de Fischer :

- ✓ Il faut représenter la molécule en projection de Fischer.
- ✓ Il faut classer les groupements liés au carbone asymétrique selon Z « **comme dans la règle C.I.P** ».

Application :

Représenter la molécule Glycéraldéhyde « propan (2,3)-diol, 1-al » en projection de Fischer et déterminer la configuration absolue du carbone asymétrique.

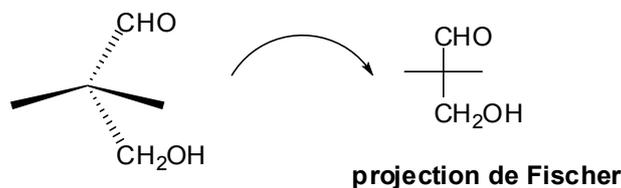


Réponse :

La molécule glycéraldéhyde possède un carbone asymétrique qui est le C(2).

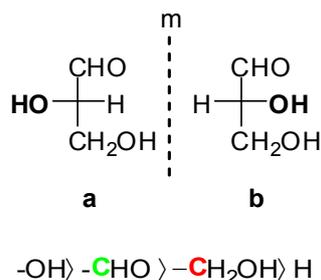
Le glycéraldéhyde possède deux énantiomères R et S

De ce fait, avec la projection de Fischer on va trouver deux représentations différentes qui sont des images l'une de l'autre par rapport à un miroir plan non superposable.

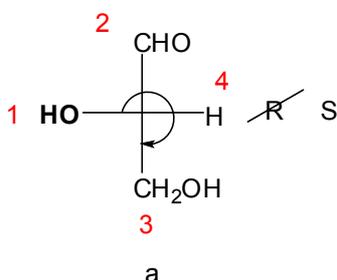


Dans cette représentation il manque deux éléments sur le C2 « C* », H et OH.

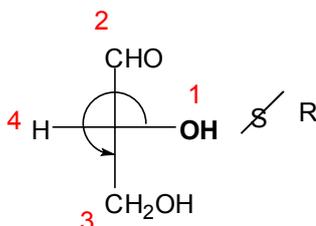
On peut mettre H « à droite » et OH « à gauche » ou bien l'inverse et on aura deux représentations différentes (deux stéréoisomères).



- ❖ Dans le stéréoisomère **a** la rotation est avec le sens de rotation des aiguilles d'une montre, normalement la configuration est R, mais comme l'élément le plus petit « H » est sur l'horizontale « se dirige vers l'avant », on est obligé d'inverser la configuration trouvée. Réellement la configuration est S.



- ❖ Par contre dans le stéréoisomère **b** la rotation est l'inverse du sens de rotation des aiguilles d'une montre, normalement la configuration est S, mais comme l'élément le plus petit « H » est sur l'horizontale « se dirige vers l'avant », on est obligé d'inverser la configuration trouvée. Réellement la configuration est R.



Observation :

D'une manière générale, dans la projection de Fischer si l'élément le plus petit est sur l'horizontale, il faut obligatoirement inverser la configuration trouvée.

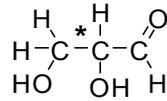
d) La nomenclature D/ L de Fischer :

La nomenclature D/ L de Fischer est utilisée essentiellement dans la série **des Oses** « **sucre simple** : C'est un polyol et qui comporte une fonction carbonyle (aldéhyde ou cétone) ; voir Chapitre Nomenclature » et aussi **des acides aminés**.

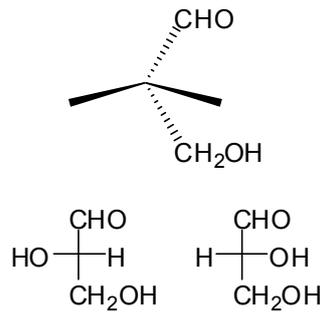
Pour cela, il faut représenter la molécule dans l'espace par la représentation de **Fischer**.

Exemple 01 : un sucre simple

Soit la molécule : Glycéraldéhyde « propan (2,3)-diol, 1-al ».

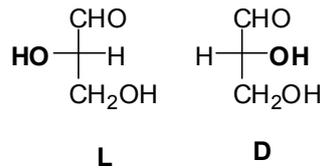


On a un seul carbone à projeter (voir projection de Fischer), qui est le carbone asymétrique C*₂.



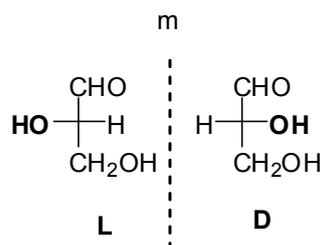
Dans les sucres simples, il faut voir la position du groupement hydroxyle (-OH) porté par le carbone « n-1) c'est-à-dire le carbone avant dernier (dans notre cas c'est le carbone 2 « C* »).

- ✓ Si le -OH se situe à Droite, la configuration est D
- ✓ Si le -OH se situe à gauche, la configuration est L.



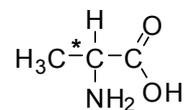
**** quelle est la relation qui existe entre les deux stéréoisomères D et L ?**

Les deux stéréoisomères D et L sont des énantiomères « des images l'une de l'autre par rapport à un miroir plan et non superposable ».

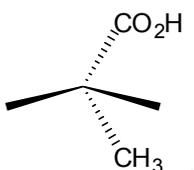


Exemple 02 : les acides aminés

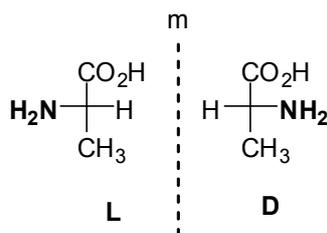
Alanine « acide 2-amino propanoïque »



On a un seul carbone à projeter (voir projection de Fischer), qui est le carbone asymétrique.



On peut mettre H « à droite » et NH₂ « à gauche » ou bien l'inverse et on aura deux représentations différentes (deux stéréoisomères ; **des énantiomères**)



Dans les acides aminés on observe la position de la fonction amine par rapport à la fonction acide carboxylique

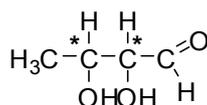
- ✓ Si le -NH₂ se situe à Droite, la configuration est D.
- ✓ Si le -NH₂ se situe à gauche, la configuration est L.

e) Etude de molécules ayant deux (ou plus) carbones asymétriques :

Dans ce qui va suivre, on va étudier des molécules ayant deux C*. La méthode adoptée pour ce type de molécules, elle sera utilisée pour des molécules ayant trois ou plus de C*.

1- Molécules ayant deux carbones asymétriques différents :

Soit la molécule suivante :



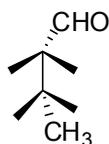
Nom : (2,3)-dihydroxy butanal ou butan (2,3)-diol, 1-al

Le nombre de stéréoisomères = 2ⁿ, n: nombre de C*

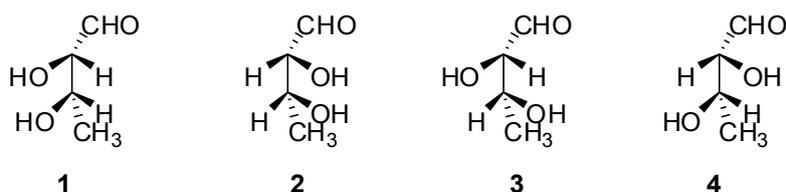
Le nombre de stéréoisomères = 2² = 4.

Représentation des différents stéréoisomères :

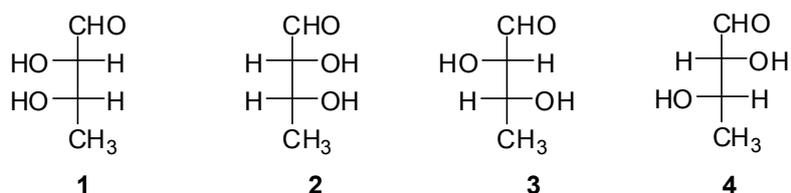
Pour étudier ce type de molécules, il est préférable d'utiliser la projection de Fischer.



Il manque sur le C(2) et le C(3) deux éléments H et -OH. La disposition de ces deux groupements dans l'espace peut donner 04 possibilités différentes :



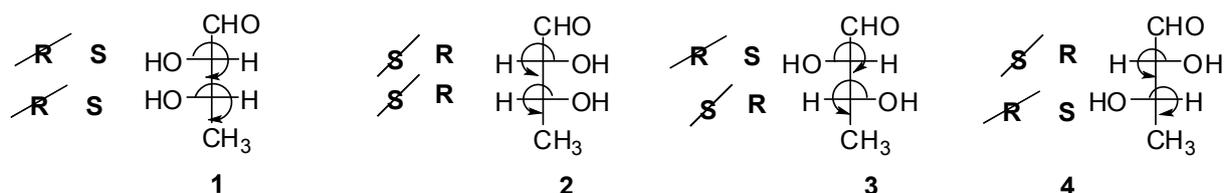
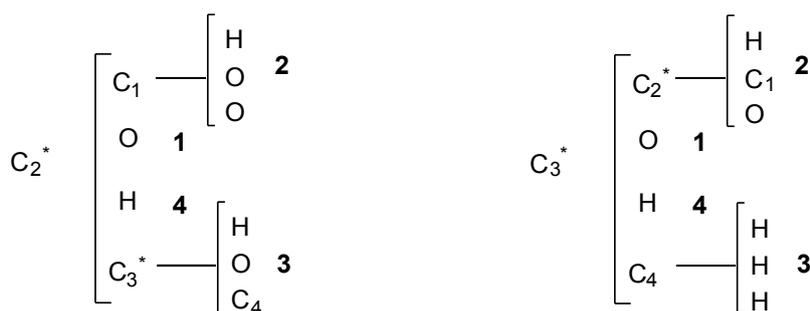
La projection de Fischer des 04 représentations « 04 stéréoisomères » donne :



La configuration des carbones asymétriques :

Pour déterminer la configuration des deux carbones asymétriques, on utilise la règle Cahn-Ingold-Prelog « C.I.P ».

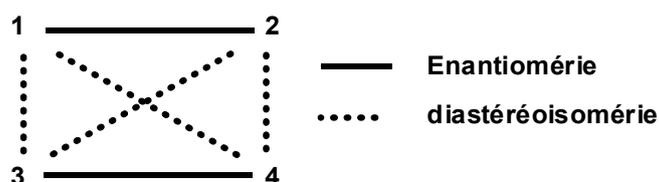
On doit classer les groupements liés à chaque carbone asymétrique selon Z.



Quelle est les relations qui existe entre les quatre stéréoisomères ?

Entre ces quatre stéréoisomères existe deux relations: **Enantiomérisation** et **Diastéréoisomérisation**.

- Enantiomérisation : cette relation existe entre le stéréoisomère **01** et le stéréoisomère **02** et aussi entre le stéréoisomère **03** et le stéréoisomère **04**. « **des images non superposables** ».
- Diastéréoisomérisation : Cette relation existe entre Les stéréoisomères **01** et **03**, **01** et **04**, **02** et **03** et aussi entre **02** et **04**. « ce sont des stéréoisomères mais ils ne sont pas des images ».

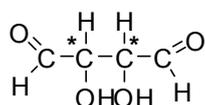


- La composition du mélange réactionnel est de 25% (S, S) + 25 % (R, R)+ 25% (R, S) +25% (S, R). chaque stéréoisomères est optiquement actif.
- Le nombre de diastéréoisomères est toujours plus élevé que celui des énantiomères.

Application : représenter les différents stéréoisomères étudiés ci-dessus **1**, **2**, **3** et **4** par la représentation en projective.

2- Molécules ayant deux carbones asymétriques identiques :

Soit la molécule suivante :



Nom : (2,3)-dihydroxy butan (1,4)-dial ou butan (2,3)-diol, (1,4)-dial

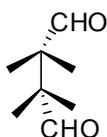
Le nombre de stéréoisomères = 2^n , n : nombre de C* = 2

La molécule est symétrique ; elle présente un plan de symétrie entre le C2 et C3.

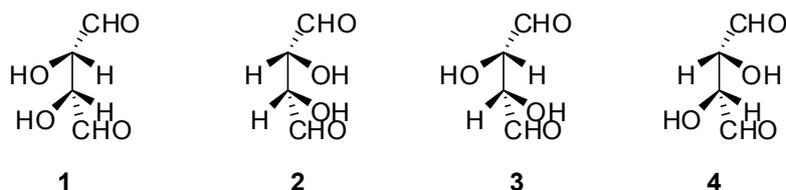
Le nombre de stéréoisomères = $2^n - 1$ (plan de symétrie) = $2^2 - 1 = 3$. « **Reste à confirmer ??** »

Représentation des différents stéréoisomères :

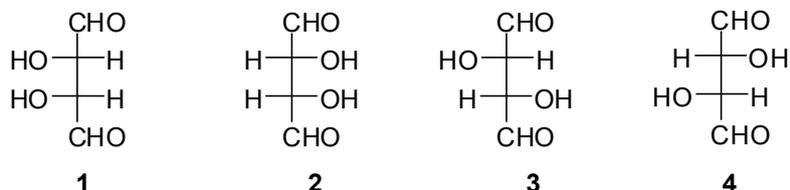
Pour étudier ce type de molécules, il est préférable d'utiliser la projection de Fischer.



Il manque sur le C(2) et le C(3) deux éléments H et -OH. La disposition de ces deux groupements dans l'espace peut donner 04 possibilités différentes :



La projection de Fischer des 04 représentations donne :



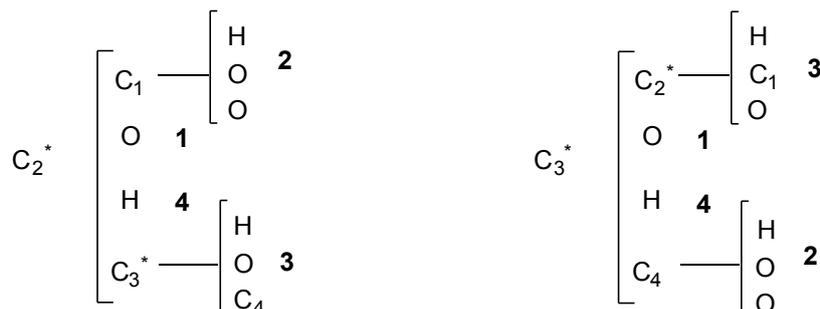
« **MAIS ON A DIS QU'IL EXISTE 03** » ?????

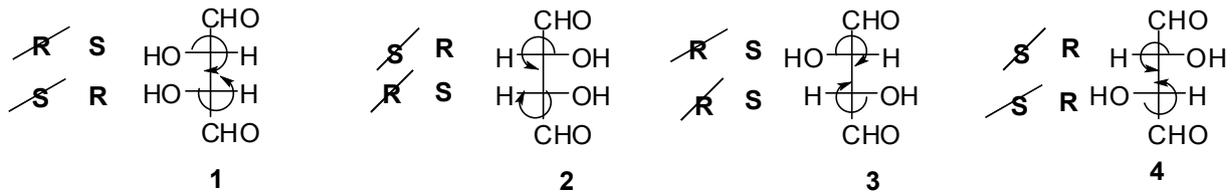
- ❖ Si on fait une rotation de 180° du stéréoisomère 1 par rapport à un axe perpendiculaire à la liaison C2-C3, on obtient le stéréoisomère 2. En réalité le stéréoisomère 2 ce n'est que le stéréoisomère 1 « **stéréoisomère 1 = stéréoisomère 2** ».
- ❖ Si on fait une rotation de 180° du stéréoisomère 3 par rapport à un axe perpendiculaire à la liaison C2-C3, on obtient toujours le même stéréoisomère 3.
- ❖ Si on fait une rotation de 180° du stéréoisomère 4 par rapport à un axe perpendiculaire à la liaison C2-C3, on obtient toujours le même stéréoisomère 4.
- ❖ Les stéréoisomère 1 et 2 sont identiques, ils ne sont pas optiquement actifs car ils ne sont pas chirales « **ils présentent un plan de symétrie** ». Ils sont dits **forme méso**.
- ❖ Les stéréoisomères 3 et 4 sont optiquement actifs.
- ❖ La composition du mélange réactionnel est de 25% **stéréoisomère 1** + 25 % **stéréoisomère 2** + 25% **stéréoisomère 3** + 25% **stéréoisomère 4** = **50% stéréoisomère 1 (ou 2) + 25% stéréoisomère 3 + 25% stéréoisomère 4**

La configuration des carbones asymétriques :

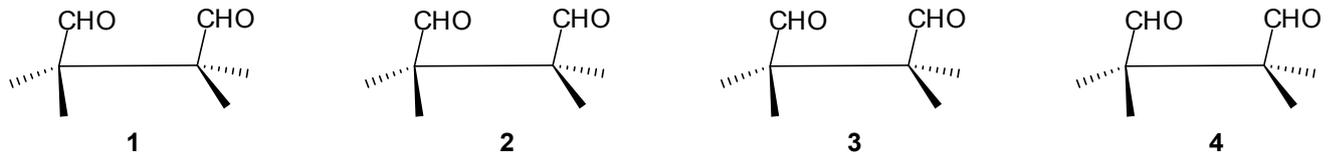
Pour déterminer la configuration des deux carbones asymétriques, on utilise la règle Cahn-Ingold-Prelog « C.I.P ».

On doit classer les groupements liés à chaque carbone asymétrique selon le numéro atomique Z.





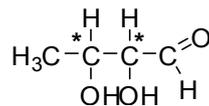
Application : compléter les représentations suivantes



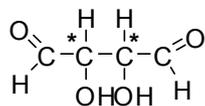
3- La nomenclature THREO/ ERYTHRO :

Cette nomenclature est utilisée pour les molécules ayant deux carbones asymétriques adjacents et qui portent au moins deux groupements identiques.

Exemples :



Les deux carbones asymétriques adjacents portent deux éléments identiques ; **H** et **-OH**



Les deux carbones asymétriques adjacents portent trois éléments identiques ; **H**, **-OH** et **-CHO**.

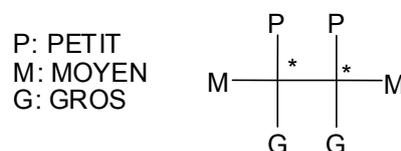
La nomenclature **Thréo /erythro** permet de différencier entre les couples énantiomères.

Pour différencier entre **Thréo** et **érythro**, il faut représenter les différents stéréoisomères par la **projection de Newman**.

Il ne faut pas oublier : **2 C*** ; le nombre de stéréoisomères = $2^2 = 4$ « **4 représentations différentes** ».

Exemple :

Soit la molécule dans le cas général :



CHAPITRE 03

La liaison Chimique- Les effets électroniques

I) Généralités :

La matière est formée d'atomes qui réagissent entre eux pour former des édifices appelés molécules. Les liens qui unissent les atomes portent le nom de **liaison chimique**.

Une liaison chimique « orbitale moléculaire » est formée de deux électrons.

Un électron est décrit par la mécanique quantique.

On ne peut pas localiser un électron par ses coordonnées x, y, z. on pourra uniquement définir une zone de probabilité de présence qui portera le nom d'orbitale. Cette zone est définie par Ψ^2 d'une fonction d'onde $\Psi(x, y, z)$ appelée **fonction d'onde** et qui est le résultat de l'équation de Schrodinger.

$$H\Psi = E\Psi$$

H : opérateur Hamiltonien

E : Energie

Cette équation ne peut être résolue exactement que pour les hydrogénoïdes (système à un seul électron).

Les électrons d'un atome ne présentent pas la même énergie.

Un électron quelconque est défini par quatre nombres quantiques :

- **n : nombre quantique principale**

Il donne l'énergie de l'électron

$$E_n = -\frac{13.6}{n^2} Z^2$$

- **l : nombre quantique secondaire.**

Il définit la forme de l'orbitale où circule l'électron

$$0 \leq l \leq n - 1$$

n = 1	l = 0	Orbitale S	1S
n = 2	l = 0	Orbitale S	2S
	l = 1	Orbitale p	2p
n = 3	l = 0	Orbitale S	3S
	l = 1	Orbitale p	3p
	l = 2	Orbitale d	3d

- **m : nombre quantique magnétique :**

Il définit l'orientation de l'orbitale dans l'espace.

$$-l \leq m \leq +l$$

n = 1	l = 0	m = 0	Orbitale S	1S
n = 2	l = 0	m = 0	Orbitale S	2S
	l = 1	m = -1	Orbitale p _x	2p
		m = 0	Orbitale p _y	
m = +1	Orbitale p _z			
n = 3	l = 0	m = 0	Orbitale S	3S
	l = 1	m = -1	Orbitale p _x	3p
		m = 0	Orbitale p _y	
		m = +1	Orbitale p _z	
	l = 2	m = -2	Orbitale d _{x²-y²}	3d
		m = -1	Orbitale d _{z²}	
		m = 0	Orbitale d _{xy}	
		m = +1	Orbitale d _{xz}	
m = +2		Orbitale d _{yz}		

- **s : nombre de spin :**

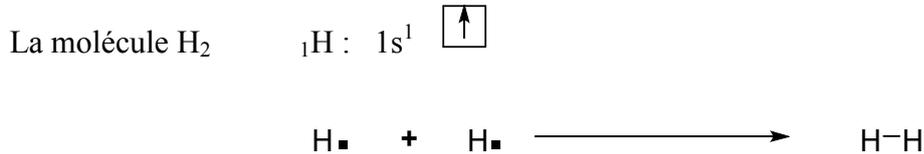
il rend compte de la rotation de l'électron sur lui-même, il ne peut prendre que deux valeurs $+\frac{1}{2}$ ou $-\frac{1}{2}$.

II) La liaison de covalence :

II)-1 Covalence simple :

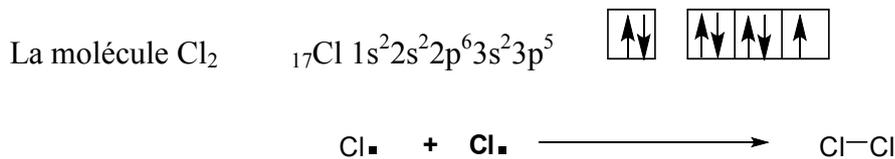
La liaison de covalence simple se forme de deux électrons, chaque atome apportera un électron.

Exemple 1 :

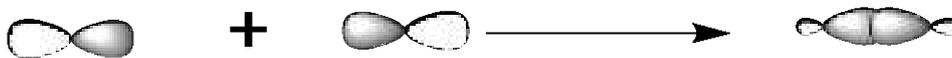


Il y'a un recouvrement de deux orbitales de type S.

Exemple 2 :



Il y'a un recouvrement axiale de deux orbitales atomique de type p.



La liaison formée est de type σ .

L'énergie nécessaire pour former une liaison simple varie entre - 125 Kj et -580Kj.

- **Notion de covalence-atome excité :**

Théoriquement le nombre de liaison de covalence simple est égale au nombre d'électron célibataire

Exemples :

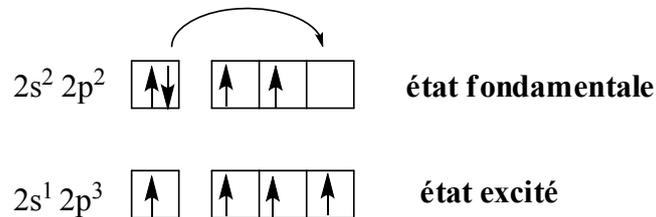
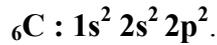
1. ${}_1\text{H}$: 1électron célibataire \Longrightarrow il forme une liaison σ .
2. ${}_8\text{O}$: 2électrons célibataires \Longrightarrow il forme deux liaisons σ .
3. ${}_7\text{N}$: 3 électrons célibataires \Longrightarrow il forme trois liaisons σ .

Remarque :

Il existe des atomes qui donnent lieu un nombre de liaisons chimiques supérieur au nombre d'électron célibataire.

Exemple : ${}_6\text{C}$: 2 é célibataires \Longrightarrow quatre liaisons σ .

- Pour expliquer ces cas, on considère que ces atomes passent à l'état excité : dans le même niveau énergétique n l'électron qui se trouve dans l'orbitale s peut passer à une orbitale p ou d vide du même niveau énergétique n .



II)-2 Covalence multiple :

La covalence multiple est l'existence de plusieurs liaisons entre deux atomes.

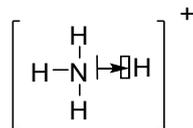
Une liaison multiple = 1 liaison σ (due à un recouvrement axiale) + une ou deux liaisons π (due à un recouvrement latéral)

Remarque : l'énergie de la liaison $\pi <$ l'énergie de la liaison σ .

II)-3 Liaisons dative :

Elle se forme entre un atome qui possède un doublet libre (base de Lewis) et un atome qui possède une orbitale vacante (acide de Lewis).

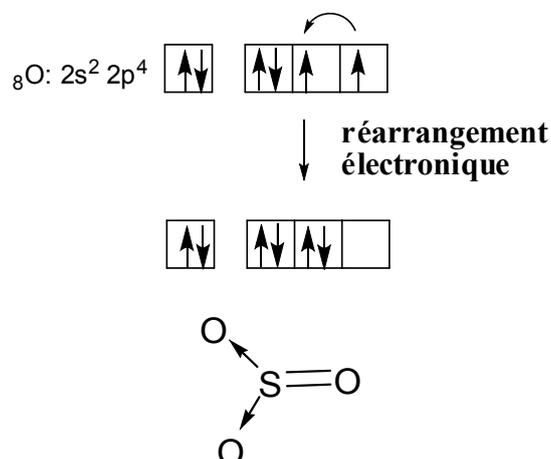
Exemple : NH_4^+



Remarque :

Dans certaines molécules, on a un réarrangement des électrons de l'atome accepteur.

Exemple : SO_3



II)-4 Liaison Ionique:

La liaison ionique c'est la limite d'une liaison de covalence simple ; elle se forme entre deux atomes ayant une grande différence d'électronégativité

Exemple : les alcalins + les halogènes.

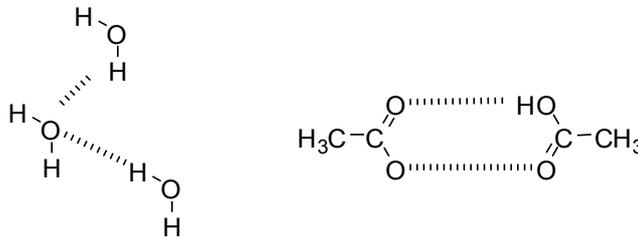
NaCl le chlorure de sodium s'écrit : Na^+ , Cl^- ,

II)-5 Liaison hydrogène :

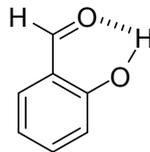
Les liaisons hydrogènes se forment entre des atomes qui possèdent un ou plusieurs doublets libres et l'atome d'hydrogène.

Exemple 1 : la molécule de l'eau.

Liaison hydrogène intermoléculaire



Liaison hydrogène intramoléculaire



III) Les effets électroniques-Inductifs et Mésoères.

Dans n'importe quels édifices moléculaires on peut rencontrer deux modèles de liaison différents, soit de même type ou différent.

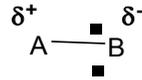
1. Lorsqu'une liaison chimique unit deux atomes identiques, les deux électrons qui la constituent se situent au milieu de la liaison chimique.



2. Si les deux atomes sont différents, les deux électrons qui constituent la liaison chimique se retrouvent proches de l'atome le plus électronégatif.



La liaison A-B est dite liaison polarisée. Elle possède des charges électriques partielles positives et négatives.

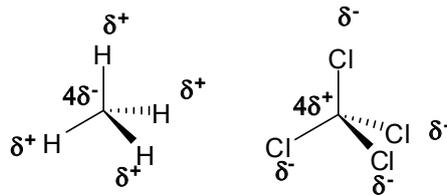


$$|\delta| < |e|$$

Cette liaison chimique est caractérisée par un moment dipolaire .

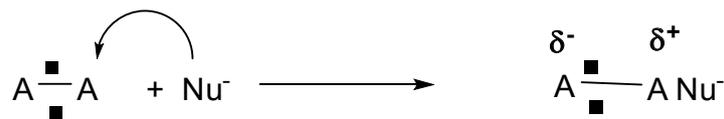
$$\vec{\mu} = |\delta| * \vec{l}$$

La valeur et le sens de $\vec{\mu}$ dépend de la nature des atomes qui forment la molécule.



Remarque :

Une liaison non polarisée (type A-A, $\vec{\mu} = \vec{0}$) peut être polarisée en présence d'un champ électrique résultant de l'approche d'un anion.

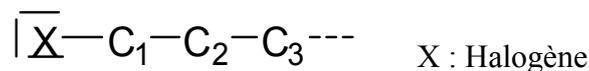


L'anion s'approche du côté de l'atome chargé positivement.

III)-1 Effet Inductif (ou inducteur) :

Pour comprendre qu'est ce que c'est l'effet électronique, on donne l'exemple dans le cas général.

Soit la molécule suivante :



On est dans un système de type A-B (l'atome B « X » est plus électronégatif que l'atome A « atome de Carbone »).

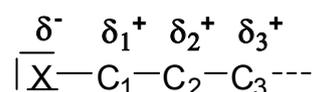
1. X attire les deux électrons qui forment la liaison X-C₁ vers lui ; le C₁ va retrouver son nuage électronique perturbé.
2. Le C₁ pour compensé son nuage électronique, il va attirer les deux électrons qui forment la liaison C₁-C₂ ; le C₂ va retrouver son nuage électronique perturbé.
3. Le carbone 2 va refaire la même chose avec le carbone 3.

Ce phénomène « déplacement des électrons σ , dans les systèmes électronique A-B » est appelé **effet inductif**.

• **Définitions :**

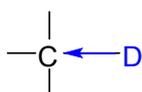
- a. **L'effet électronique (ou inducteur)** est le déplacement des électrons entre des atomes possédant des électronégativités différentes qui va conduire à la polarisation des liaisons σ .
- b. Ce phénomène est une caractéristique de molécules saturées (**liaisons σ**).
- c. **L'effet inductif** s'atténue avec la longueur de la chaîne carbonée.

Après le troisième atome de carbone, on considère qu'il n'y a plus d'effet inductif.

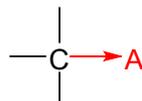


$$|\delta^-| = |\delta_1^+| + |\delta_2^+| + |\delta_3^+| \quad \text{et} \quad |\delta_1^+| > |\delta_2^+| > |\delta_3^+|$$

La nature de l'effet Inductif dépend de la nature des atomes qui entrent dans la composition de la molécule.



D: DONNEUR
D plus électropositif que C

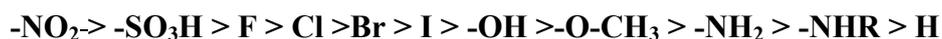


A: ATTRACTEUR
A plus électronégatif que C

• **Classement des effets inductifs :**

En chimie organique, la détermination des caractères donneurs ou attracteurs des substituants est basée sur une échelle d'électronégativité référenciée par rapport à l'atome d'hydrogène.

- a. **Classement de l'effet inductif attracteur (-I) :**



- b. **Classement de l'effet inductif donneur (+I) :**



Application:

On utilisant les effets inductifs, comparer l'acidité des alcools suivants : **Méthanol, éthanol et isopropanol (propan2-ol)**.

III)-2 Effet mésomère- la résonance et les formes limites:

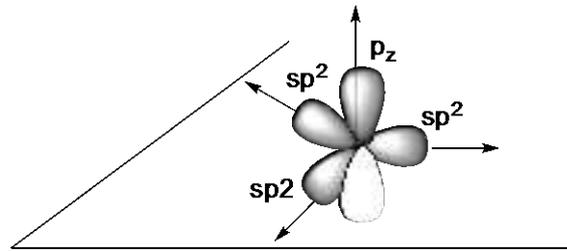
a) La délocalisation des électrons π (résonance) :

Soit la molécule butan (1,3)-diène

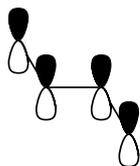


L'analyse RX a montré que cette molécule est plane.

Les quatre atomes de carbone sont hybridés sp^2 « $3\sigma+1\pi$ ».



L'orientation des orbitales atomiques des carbones dans le buta(1,3)-diène.

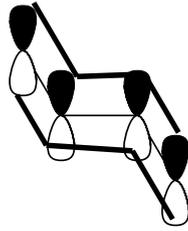


les 04 orbitales p_z sont parallèles

Le recouvrement latéral des orbitales p_z donne les liaisons π .

La planéité de la molécule buta (1,3)-diène est la conséquence de l'empêchement de rotation autour de la liaison C_2-C_3 et qui est du à un recouvrement partiel des orbitales p_z portées par le C_2 et le C_3 .

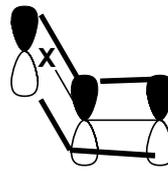
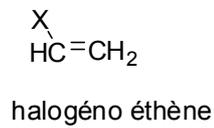
Les deux doubles liaisons « $C_1=C_2$ et $C_3=C_4$ » ne sont pas indépendantes l'une de l'autre. Ceci est le résultat du fait que les quatre électrons π ne sont pas localisés (ils sont délocalisés).



On dit qu'il y'a conjugaison entre les doubles liaisons et simple liaison tout au long de la chaîne carbonée.

Observation :

La conjugaison peut avoir lieu entre un doublet libre et une double liaison.

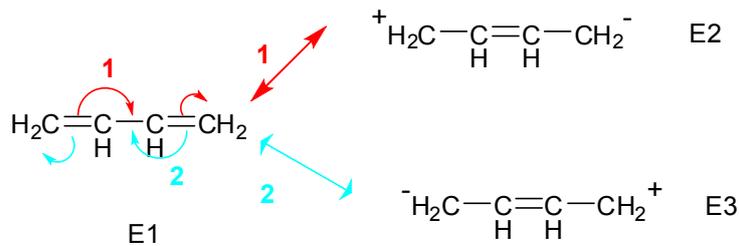


b) Les conséquences de la délocalisation des électrons π :

1- La stabilité :

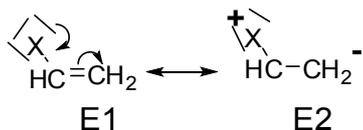
La première conséquence de la délocalisation (résonance) des électrons π est l'apparition de nouvelles formes appelées formes limites (\longleftrightarrow) caractérisé par une faible énergie (stabilité).

Exemple 01 :



L'énergie de résonance $E_{r=} E_1 - E_2 = E_1 - E_3$ avec $E_2 = E_3 < E_1$

Exemple 02 :



le déplacement des électrons se fait du doublet libre vers la double liaison et pas l'inverse.

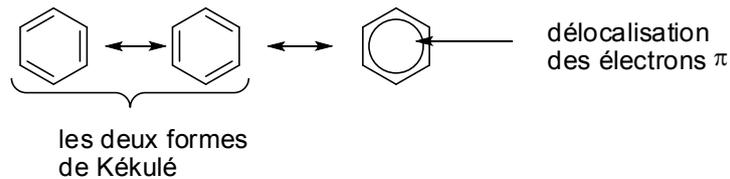
$E_r = E_1 - E_2$

Observations :

Chaque fois que le nombre de formes limites augmente, la stabilité de la molécule augmente.

2- Le caractère aromatique des composés cycliques conjugués :

Le prototype de cette famille de composés est la molécule benzène qu'on peut l'écrire par plusieurs façons et ça est du au système conjugué (voir conséquence ci-dessous « stabilité ») * **système conjugué veut dire apparition des formes limites***.



Dans le cas général ; pour qu'une molécule soit aromatique il faut qu'elle présente quatre conditions :

- Cyclique.
- Plane
- Conjugaison
- Obéit à la règle de Huckel (la molécule possède $4n+2$ électrons π avec $n \in \mathbb{N}$).

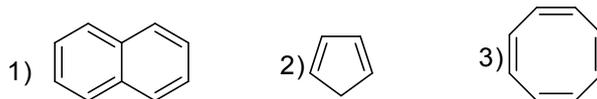
La molécule benzène est :

- Cyclique
- Plane (les six carbones sont hybridés sp^2 , donc ils sont sur le même plan).
- La molécule du benzène présente une conjugaison (alternance entre les doubles et les simples liaisons).
- La molécule benzène présente dans sa structure trois doubles liaisons, chaque double liaison contient deux électrons π ; donc $4n+2 = 6$; $n = 1 \in \mathbb{N}$.

On peut conclure que la molécule du benzène est une **molécule aromatique**.

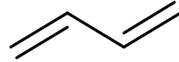
Application :

Est-ce que les molécules suivantes sont aromatiques, justifier votre réponse.



3- Empêchement de rotation :

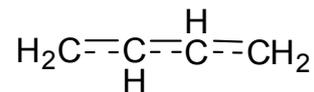
Soit la molécule buta (1,3)-diène



Malgré que la liaison C₂-C₃ est une liaison σ , il y'a un **empêchement de rotation** autour de cette liaison en particulier qui est du à la délocalisation des électrons π (on a un recouvrement partiel entre les orbitales p_z du carbone 2 et les orbitales p_z du carbone 3).

On effet la liaison C₂-C₃ se comporte comme liaison σ et π en même temps.

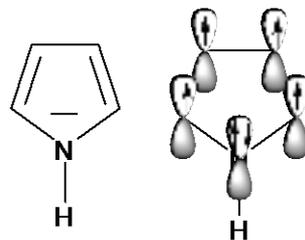
La molécule buta (1,3)-diène peut s'écrire de la façon suivante :



Observation :

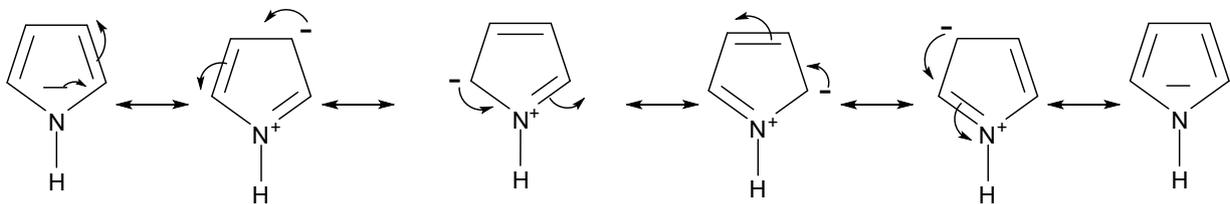
La délocalisation des électrons peut changer l'hybridation des atomes possédant un doublet engagé dans la conjugaison.

Exemple : la molécule pyrrole.



Dans la molécule pyrrole on retrouve la deuxième forme de conjugaison (un doublet p, simple liaison et double liaison)

En première vue, on dit que l'atome de l'azote présente une hybridation sp³ (3 σ + 1p) mais en réalité l'hybridation de l'azote est sp² car le doublet p est engagé dans la résonance (la délocalisation ; « **les électrons circulent du doublet p vers la double liaison** »).



« **La molécule pyrrole présente cinq formes limites** ».

Vérifiant l'aromaticité de la molécule pyrrole :

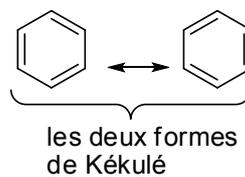
L'atome de l'azote se trouve sur le même plan que les 04 atomes de carbones formant le cycle (**la molécule pyrrole est une molécule plane**).

- Pyrrole est cyclique.
- Pyrrole est plan.
- Pyrrole présente une conjugaison « le doublet p de l'azote est engagé dans la conjugaison ».
- pyrrole obéit à la règle de Huckel : « $4e\pi + 2e\text{p}$ (ils sont engagés dans la résonance) = 6 donc $n=1 \in \mathbb{N}$ ».

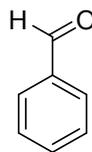
On conclut que le pyrrole est aromatique.

III)-3 Mésonérie (effet mésomère) :

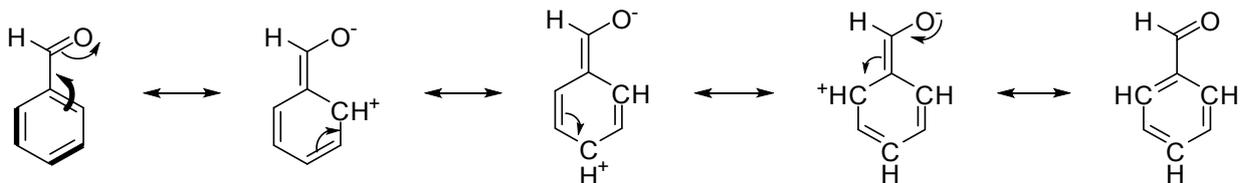
Dans cette partie, on va étudier l'influence d'un groupement qui est la fonction aldéhyde sur la circulation des électrons π du cycle benzénique.



Soit la molécule du benzaldéhyde



Dans cet exemple, l'oxygène qui est l'atome le plus électronégatif oriente le transfert des électrons π « **les électrons se dirigent vers l'oxygène** » d'où l'apparition des formes limites.



La molécule du benzaldéhyde présente cinq formes limites (**on est passé de la première forme limite de Kekulé vers la deuxième forme limite de Kekulé**).

D'une façon générale, la circulation des électrons π par effet d'un atome ou d'un groupe d'atome est appelée **effet mésomère**.

- **Classement des effets mésomères :**

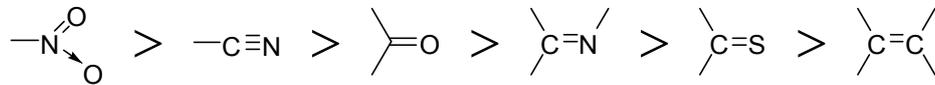
Il existe deux types d'effets mésomères :

1. **Effet mésomère attracteur (-M) :**

Apparition des charges positives dans le système conjugué

Exemple : dans l'exemple précédent du « benzaldéhyde », on a apparition des charges positives sur le cycle benzénique.

L'effet (-M) est important lorsque l'électronégativité de l'atome accepteur est élevée.

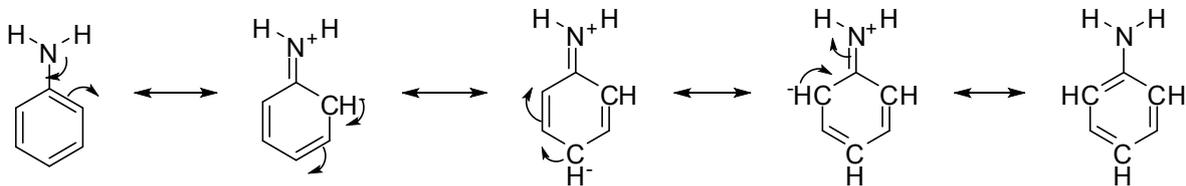


Classement de quelques groupements par ordre décroissant -M

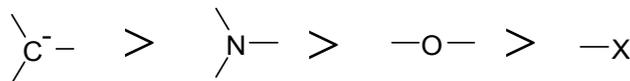
2. Effet mésomère donneur (+M):

Apparition des charges négatives sur le système conjugué.

Exemple : aminobenzène (Aniline).



L'effet +M est important lorsque l'électronégativité de l'atome donneur est faible



carbanion

Classement de quelques groupements par ordre décroissant +M.

Observation :

Les halogènes présentent un effet inductif attracteur (-I) et un effet mésomère (+M).

Lorsque un groupement présente deux effets électroniques différents inductif et mésomère en même temps ; toujours l'effet mésomère est celui qui l'emporte « **effet M est plus important que l'effet I** ».

CHAPITRE 04 :
Les grandes réactions
En chimie organique

I) INTRODUCTION :

La transformation d'un composé impliquant la coupure de liaisons et la formation de nouvelles liaisons.

Cette transformation est étudiée à l'aide de mécanismes réactionnels qui a pour objet de rendre compte des modifications électroniques, géométriques, énergétiques et cinétiques du système en évolution.

L'étude de mécanisme d'une réaction nécessitera des méthodes d'investigations telles que :

- Déterminer la nature des composés intermédiaires dans la réaction : **ions, radical ou molécule.**
- Faire une étude cinétique dans le but de savoir l'ordre de la réaction et de l'étape déterminante « **l'étape la plus lente** ».
- Suivre la stéréochimie des centres réactionnels en comparant la configuration des réactifs et des produits.
- Chercher les conditions opératoires favorables pour réaliser la réaction « **solvant, température, catalyseurs etc...** ».

D'une manière générale, le type de mécanisme dépend de la nature de l'intermédiaire réactionnel qui se forme dans la première étape et qui est du à une rupture de liaison covalente.

Les réactions chimiques sont classées en trois types selon le mode de rupture des liaisons :

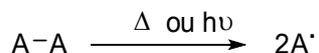
a) Ionique (rupture hétérolytique) :

Ces réactions sont catalysées par les acides ou les bases.



b) Radicalaire (rupture homolytique) :

Elles sont favorisées par le chauffage ou l'irradiation



c) Moléculaires (péricycliques):

Dans ce type de réaction il y'aura une réorganisation des orbitales moléculaires.

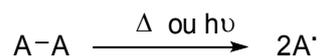
Exemples : réaction de cycloaddition « Diels-alder »



II) Les intermédiaires réactionnels :

a) Les radicaux :

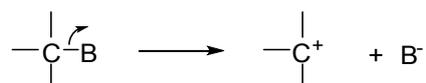
- Les radicaux sont issus d'une rupture homolytique d'une liaison peu polarisée par l'effet de la température ou d'une irradiation. La rupture se fait symétriquement et chaque atome emporte son électron.



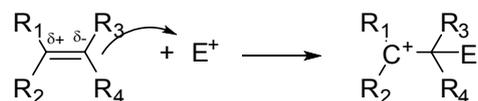
- Un radical est généralement hybridé sp^2 .
- La stabilité du radical est similaire à celle du carbocation « voir paragraphe ci-dessous ».

b) Les carbocations :

- La formation du carbocation est due à la présence d'un élément plus électronégatif que le carbone. La rupture de la liaison n'est pas symétrique et par conséquent cet élément emporte avec lui le doublet libre.



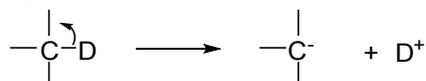
- Les carbocations peuvent être préparés par l'addition d'un électrophile sur un alcène.



- La formation du carbocation est favorisée par un solvant polaire protique.
- Le carbocation est hybridé sp^2 .
- Le carbocation est d'autant plus stable que le carbone est lié à des groupements donneurs.
- Un carbocation tertiaire est plus stable qu'un carbocation secondaire lui-même plus stable qu'un carbocation primaire.
- Des groupements électro-attracteurs déstabilisent le carbocation.
- La conjugaison stabilise le carbocation par effet mésomère.

c) Les carbanions :

- Les carbanions peuvent se former par une rupture hétérolytique d'une liaison C-Z dont le carbone est plus électronégatif.



- cette rupture est favorisée par un solvant polaire aprotique.
- Le carbanion est hybridé sp^3 .
- Inversement aux carbocations, les carbanions sont d'autant plus stable que le carbone est lié à des groupements électroattracteurs.
- Des groupements à effet inductif donneur déstabilisent le carbanion.
- La conjugaison stabilise les carbanions par effet mésomère.

III) 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 et produits formés ; d'autre part, il peut favoriser ou inhiber une réaction. Pour ces raisons, il faut bien choisir le solvant de la réaction.

Généralement, on distingue deux classes de solvants :

a) 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_4 » etc.....

b) Les solvants polaires :

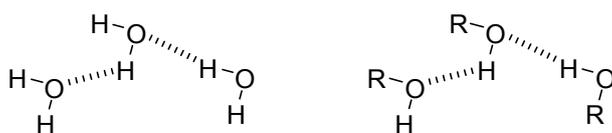
Contrairement aux solvants apolaires, les solvants polaires possèdent un moment dipolaire et solvatent les ions du milieu réactionnel.

Parmi ces solvants on distingue deux types :

1- Les solvants polaires protiques:

Ce sont des liquides associés par des liaisons hydrogène, comportent dans leurs structures une liaison $-OH$.

Exemples : H_2O , les alcools



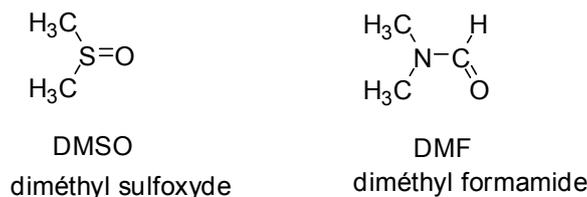
Ces solvants solvatent aussi bien les cations que les anions.

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, DMF.



IV) Les principaux mécanismes réactionnels :

Au cours d'une réaction chimique, il y'aura formation des entités chargées positivement dites électrophiles « **pauvre en électron** » (E^+) et des entités chargées négativement dites nucléophiles (Nu^-) « **riches en électron** » ou bien des radicaux.

La nature de la réaction dépend de l'entité réactive qui réagit avec le substrat dont on étudie l'évolution.

On peut ainsi classer les réactions chimiques comme suit :

a) Les réactions d'addition

- Addition électrophile
- Addition nucléophile
- Addition radicalaire

b) Les réactions de substitution

- substitution électrophile
- substitution nucléophile
- substitution radicalaire

c) les réactions d'élimination

- élimination électrophile
- élimination nucléophile
- élimination radicalaire

IV)-1 Réactions d'addition :

Ce type de réaction concerne les composés insaturés comportant des liaisons multiples, telles que **les alcènes, les alcynes, les carbonyles, les nitriles ou les imines (bases de Schiff)**

a) Addition électrophile :

La réaction d'addition électrophile est rencontrée généralement dans le cas des alcènes et des alcynes où une liaison π s'ouvre sous l'action d'un réactif E-Nu dans lequel la liaison σ est rompue de façon hétérolytique.



Suivant la nature de E^+ deux cas se présentent :

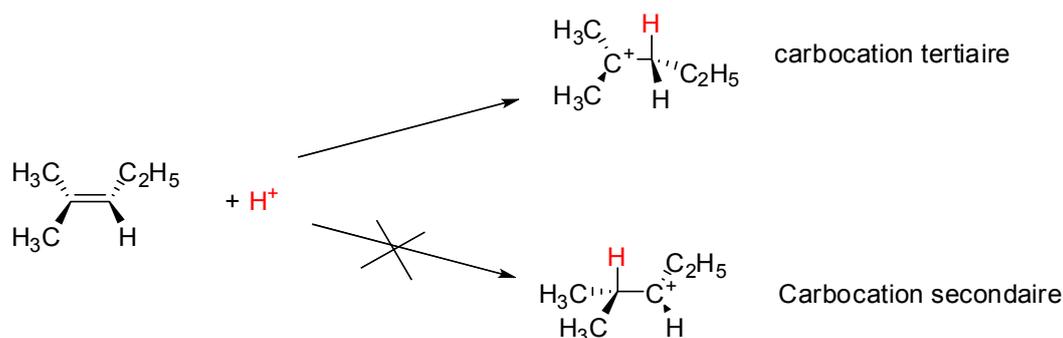
- **passage par un carbocation.**
- **Passage par un ion ponté.**

Dans tous les cas l'électrophile se fixe sur le carbone de plus forte densité électronique.

La réaction d'addition électrophile obéit à la **règle de Markovnikov** : « l'électrophile se fixe sur le carbone le moins substitué (ou le plus hydrogéné) pour avoir le carbocation le plus stable ».

a)-1 Passage par un carbocation (E^+ est un H^+) :

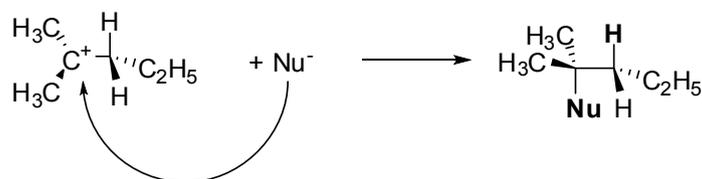
Exemple :



Cette étape est l'étape la plus lente « **c'est l'étape déterminante** ».

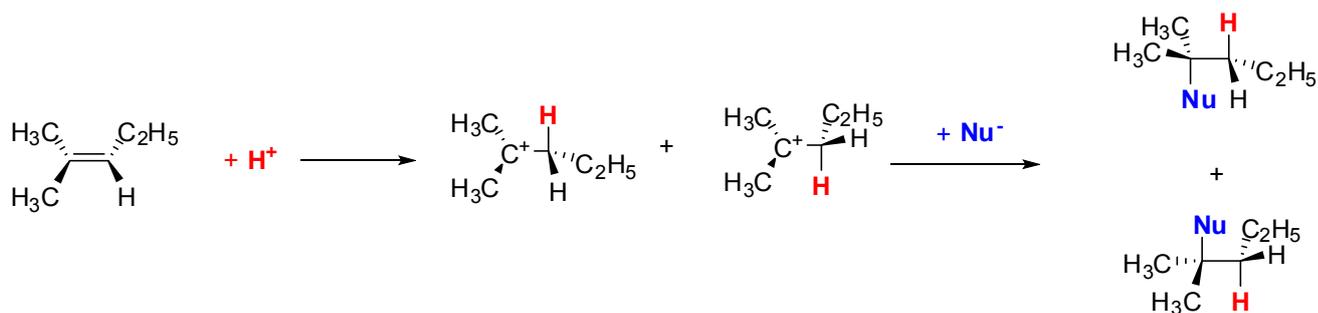
Dans une deuxième étape le carbocation formé sera attaqué par le nucléophile Nu^- provenant de la rupture **H-Nu**.

L'attaque du Nu^- sera du côté inverse à celui de l'électrophile H^+



Bilan final :

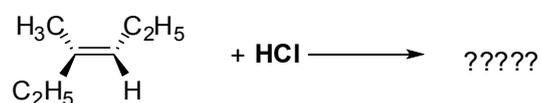
Les deux carbones de la fonction alcène sont hybridé sp^2 « **plan** », donc l'entité nucléophile Nu^- peut attaquer soit au dessus soit en dessous du plan (côté inverse de l'hydrogène).



Observation :

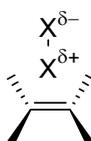
Il faut faire très attention à la stéréochimie des produits de départ et des produits finaux.

Application : compléter la réaction suivante :



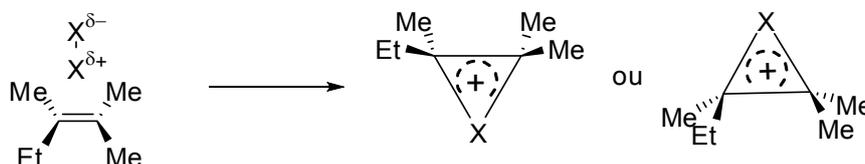
a)-2 Passage par un ion ponté (E^+ est un ion halogène X^+) :

La liaison X-X « non polaire » se polarise en présence d'une alcène « liaison π » de la façon suivante : $\text{X}^{\delta+} - \text{X}^{\delta-}$.

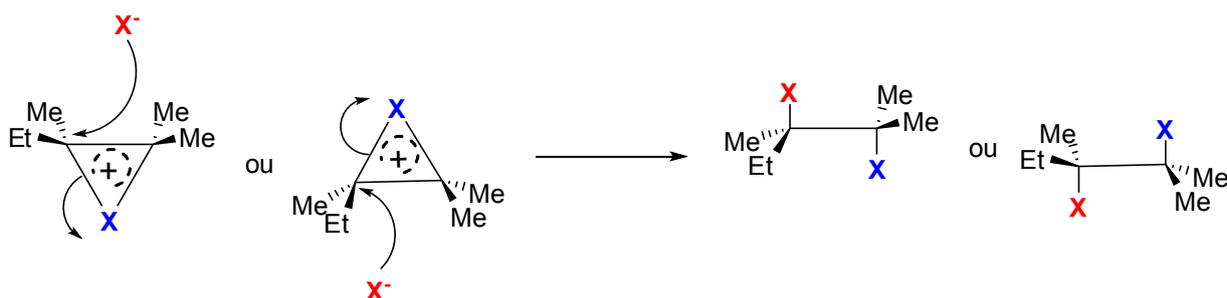


Le X^+ forme un ion ponté « ion halonium » avec la double liaison. La fixation peut se faire des deux côtés.

Exemple :



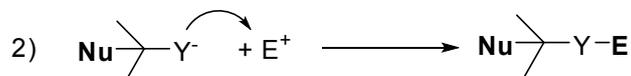
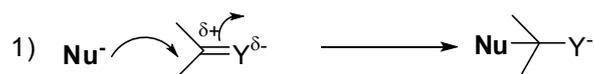
Le X^- attaque du côté opposé au premier X fixé ; l'addition est trans.



b) Addition nucléophile:

Les additions nucléophiles résultent de l'attaque d'une entité riche en électrons Nu^- sur une molécule insaturée « **carbonyles, nitriles ou imines** ».

Dans un premier lieu le nucléophile Nu^- attaque le site pauvre en électrons du substrat suivi de l'addition de l'entité électrophile E^+ .



Les réactions d'addition nucléophile sont généralement exothermique « **dégagent de la chaleur**; ($\Delta H < 0$) ».

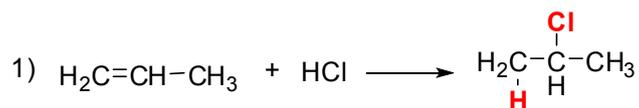
c) Addition radicalaire :

L'addition radicalaire est une réaction en chaîne, passe par plusieurs étapes ; **initiation**, **propagation** et **terminaison** « **cours cinétique** ».

Ces réactions sont catalysées par des peroxydes « initiateur de radicaux ».

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

Exemples :



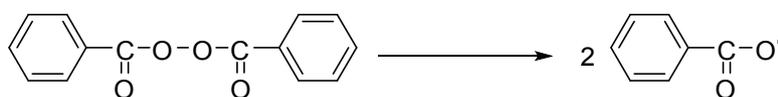
Cette réaction est une addition électrophile où le proton H^+ est l'électrophile. Cette réaction obéit à la règle de **Markovnikov**.

Dans ce qui va suivre, on va voir la même réaction mais dans des conditions opératoires différentes « **addition radicalaire** »



Cette réaction s'effectue en trois étapes :

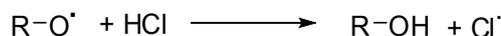
Initiation : formation des radicaux



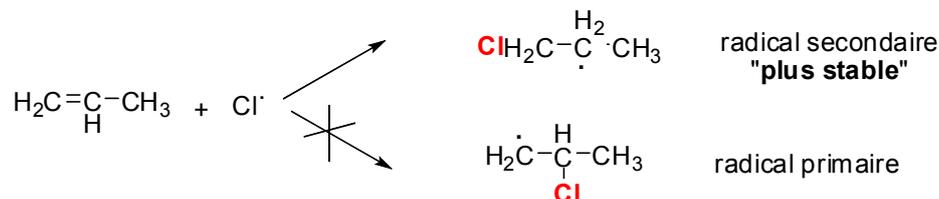
Ou



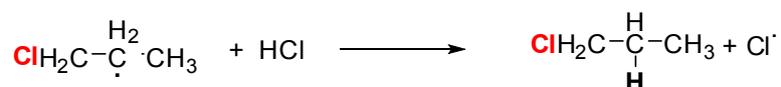
Propagation :



Dans les réactions d'addition radicalaire, le radical Cl^\cdot joue le rôle de l'électrophile et il va attaquer l'alcène.



Le radical formé réagit avec une molécule HCl pour donner le produit désiré.



Terminaison :

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

Observation :

- Dans la réaction d'addition radicalaire l'halogène réagit en premier lieu « il joue le rôle de l'électrophile ».

IV)-2 Réactions de substitution :

Dans les réactions de substitution un atome ou groupe d'atome sera remplacé par un atome ou groupe d'atome.

Selon les entités réactives, nous distinguons trois types de mécanismes de substitution.

a) Substitution électrophile :

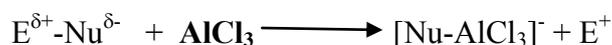
Ce type de réaction concerne les composés aromatiques. Nous aborderons dans ce qui va suivre le cas de la molécule du benzène.

La molécule du benzène riche en électrons π , elle sera attiré par des entités pauvres en électrons « des électrophiles ».

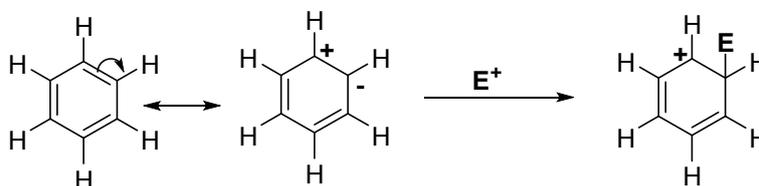
Les réactions de substitution électrophiles sont catalysées par des acides tels que : H_2SO_4 , H_3PO_4 , AlCl_3 , FeCl_3 ,.....

Les réactions de substitution électrophiles passent par quatre étapes :

- Formation de l'électrophile :

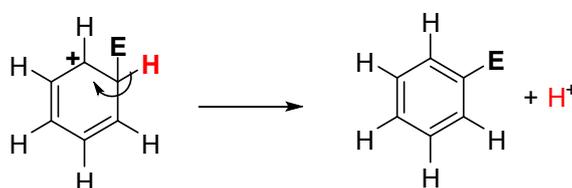


- **Fixation de E^+ sur le benzène :**



- **Départ de H^+ :**

Pour que le benzène récupère son aromaticité, il va éliminer un proton H^+ .



- **Régénération du catalyseur :**

Une fois le proton libéré, il va attaquer le complexe $[Nu-AlCl_3]^-$ pour régénérer le catalyseur $AlCl_3$.



b) Substitution nucléophile :

La réaction de substitution nucléophile est le résultat de l'attaque d'une entité riche en électrons « **nucléophile** » sur un site pauvre en électrons.

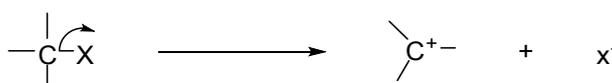
Le groupement nucléophile se fixe à la place d'un groupement partant « **nucléofuge** ».

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

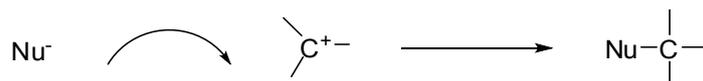
b)-1 Mécanisme SN1 :

Ce mécanisme passe par deux étapes :

- **Formation d'un carbocation « étape lente » :**

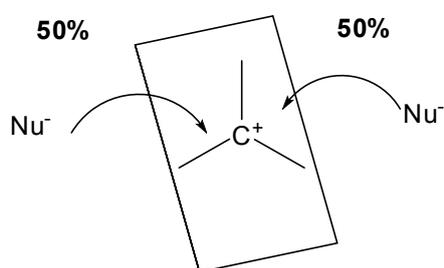


- **L'attaque du nucléophile :**



Observation :

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

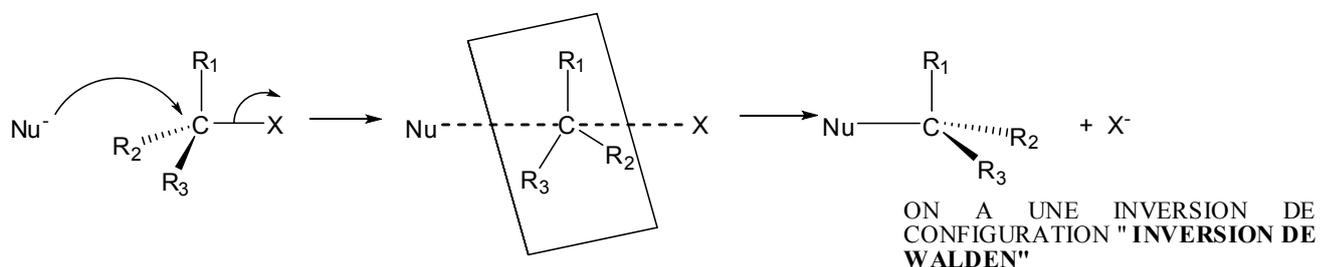


- La réaction est favorisée par un solvant polaire protique, un bon nucléofuge et par un carbone tertiaire ou secondaire.

b)-2 Mécanismes SN2 :

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

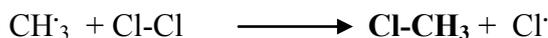
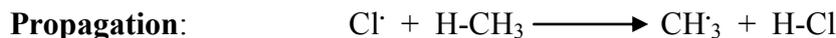
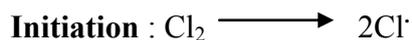
La réaction est favorisée par un solvant polaire aprotique, un bon nucléophile et par un carbone nulnaire (non substitué) ou primaire.



c) Substitution radicalaire :

La substitution radicalaire 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.

Exemple : la chloration du méthane

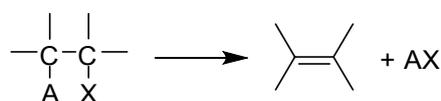


Ces deux réactions vont se répéter un grand nombre de fois jusqu'à l'épuisement du substrat.

Terminaison: dans cette étape, il y'aura la disparition de tous les radicaux restants.

IV)-3 Réaction d'élimination:

Les réactions d'élimination sont l'inverse des réactions d'addition. Elles se produisent quand une molécule perd deux atomes ou groupes d'atomes portés par deux atomes de carbone adjacents.



Les réactions d'élimination donnent généralement des alcènes.

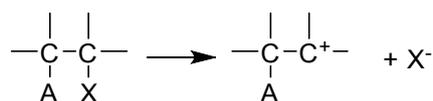
Concernant les réactions d'élimination, deux mécanismes différents sont envisagés :

- Départ de X^- et formation d'un carbocation « **mécanisme E1** ».
- Départ de A et X au même temps « **mécanisme E2** ».

3)-a Mécanisme E1 :

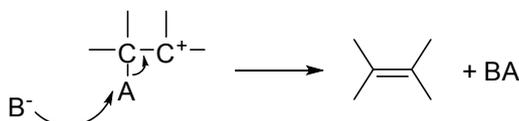
Ce mécanisme passe par deux étapes :

- **Formation d'un carbocation :** « étape lente, étape déterminante »



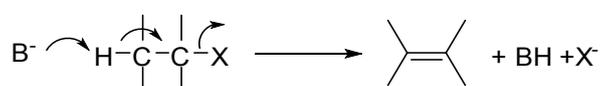
- **Départ de A^+ :** « généralement $\text{A}^+ = \text{H}^+$ »

Une fois le carbocation est formé, il sera attaqué par une base « **base faible** » pour arracher le A^+ et formation de la double liaison $\text{C}=\text{C}$.

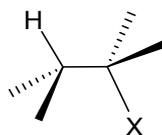


3)-b Mécanisme E2 :

Le mécanisme E2 est concerté « départ de H et X se fait au même temps » (utilisation d'une base forte).



L'élimination de HX est une élimination **Trans** « il faut que le H et X soit de part et d'autre (antiparallèles) ».

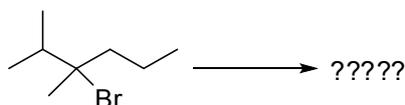


Observations :

- La réaction d'élimination obéit à la règle de **Saytzev** « le $A^+ = H^+$ part du carbone le moins hydrogéné (ou le plus substitué) pour avoir l'alcène le plus substitué ».
- Il faut faire attention à la stéréochimie de l'alcène.
 - ✓ Avec un mécanisme **E1** si l'alcène présente une stéréochimie on va avoir les deux configurations « **Z et E** ».
 - ✓ Avec un mécanisme **E2** on obtient un seul alcène.

Application :

Trouver les produits de la réaction d'élimination suivante. Lequel est majoritaire ?



IV)-4 les réarrangements (les transpositions) :

Un réarrangement (transposition ou déplacement) est la migration d'un atome ou un groupe d'atome **Z** lié à un atome **A** vers un autre atome **B** au sein de la même molécule (**Z-A-B** devient **A-B-Z**) « mécanisme intramoléculaire ». Toutefois, certains réarrangements impliquent un mécanisme intermoléculaire.

Les principaux mécanismes de réarrangement rencontrés sont :

- ✓ **réarrangements nucléophiles ou anionotropiques**: ils sont très fréquents. Le groupe qui migre est nucléophile, tel que R^- , H^- , car il entraîne dans sa migration le doublet de liaison,
- ✓ **réarrangements électrophiles ou cationotropiques** : ils sont très rares. Le groupe qui migre est électrophile, tel que R^+ , H^+ , car il n'entraîne pas son doublet de liaison.
- ✓ **réarrangements radicalaires** : ils sont rares. Le groupe qui migre est un radical R^\cdot ou H^\cdot , car il n'entraîne qu'un seul électron de liaison.

Il existe d'autres réarrangements particuliers et qui ne vont pas faire l'objet de notre cours car ils nécessitent beaucoup de connaissances en chimie organique.

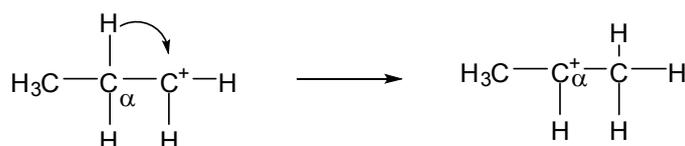
Dans ce qui va suivre, nous allons voir quelques réarrangements connus en chimie organique.

a) Réarrangement d'un carbocation :

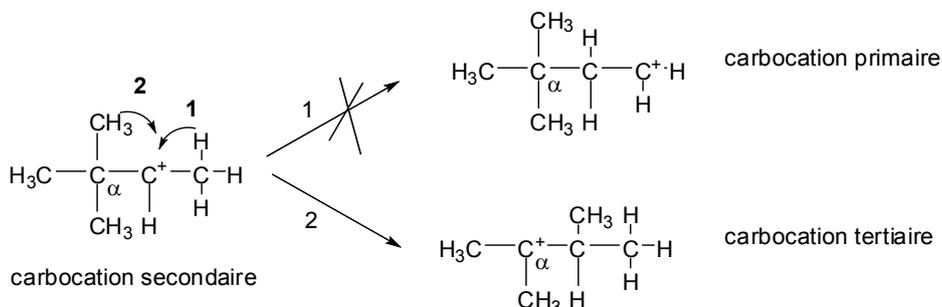
Dans les différents mécanismes étudiés ci-dessus, beaucoup de réactions passent par un carbocation. Ce carbocation subit des fois des réarrangements.

Les réarrangements de carbocations sont dus à des déplacements (transpositions) d'atomes d'hydrogènes ou un groupes carbonés situés en positions α de l'atome de carbone chargé positivement. Ces migrations ne peuvent donner naissance qu'à des carbocations plus stables que ceux de départ et en aucun cas l'inverse.

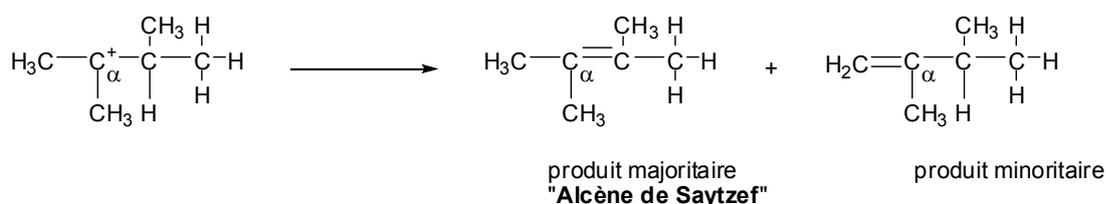
Exemple 1 : réarrangement du carbocation n-propyle primaire en carbocation isopropyle secondaire.



Exemple 2 : réarrangement du cation 3,3-diméthyl-but-2-yle.



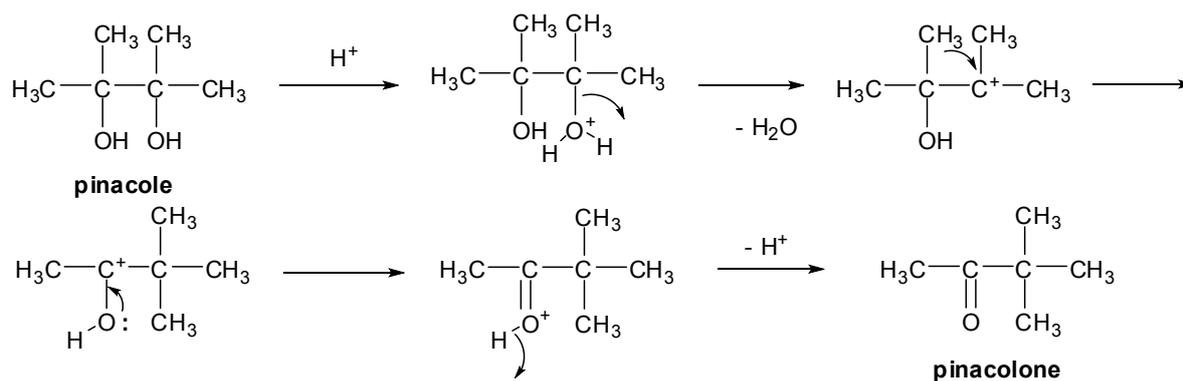
Le carbocation tertiaire subit une élimination d'un proton H^+ pour obtenir les alcènes correspondants.



b) Transposition pinacolique :

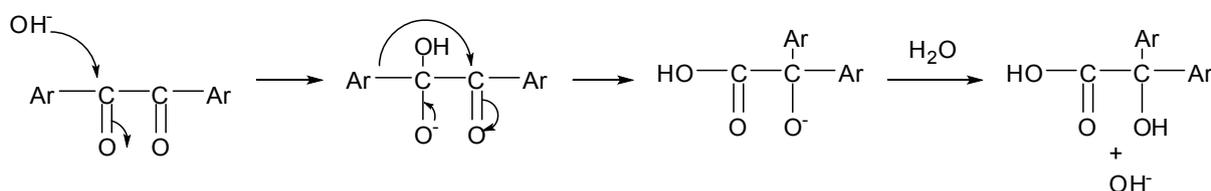
En milieu acide, les 1,2 diols subissent une réaction de déshydratation intramoléculaire suivie d'un réarrangement pour donner des cétones correspondantes.

Parmi ces diols connues la **pinacole** d'où le nom **transposition pinacolique** qui se transforme en milieu acide en **pinacolone**.



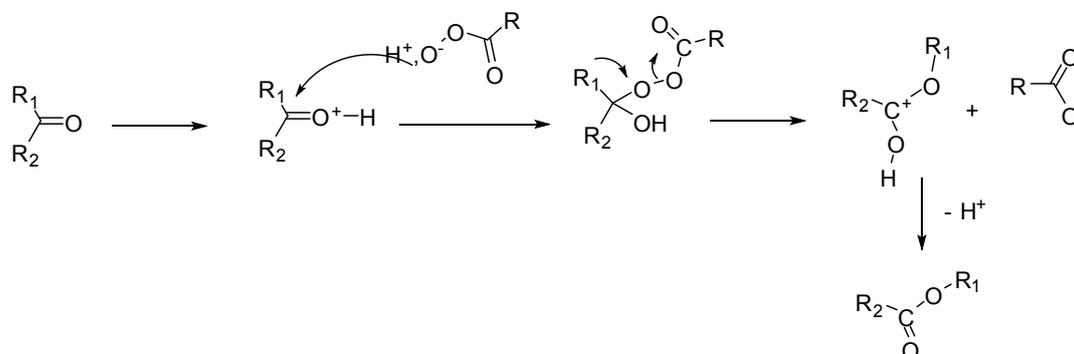
c) Transposition benzylique :

Les composés α -dicarbonylés subissent une transposition benzylique en milieu basique et conduisent aux acides- α -alcools.



d) Réarrangement ou Oxydation de Baeyer-Villiger :

Les cétones se transforment en ester correspondant par un réarrangement en présence de peracide. Cette réaction d'oxydation est connue sous le nom de **BAEYER-VILLIGER**.



REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 1) C. Ouahes, chimie organique, Sciences Biomédicales et Sciences de la Nature, OPU Alger, réimpression, 1996.
- 2) P. Lazlo, cours de chimie organique , élément de chimie organique biologique, édition Hermann, 1984.
- 3) N. Allinger et al, chimie organique, Vol I: structure, édition Mc Graw-Hill, 6^{ème} tirage, 1983.
- 4) N. Allinger et al, chimie organique, Vol II: Réactions, édition Mc Graw-Hill 6^{ème} tirage, 1983.
- 5) N. Allinger et al, chimie organique, Vol III : Réactions, édition Mc Graw-Hill, 6^{ème} tirage, 1983.
- 6) R. Ouahes, B. Devallez, chimie générale, OPU Alger et Publisud Paris, 4^{ème} édition corrigée, 1984.
- 7) R. Ouahes, B. Devallez, Exercices et Problèmes de chimie physique, chimie minérale et chimie organique, OPU Algert, 2^{ème} édition, 1984
- 8) R. Barlet, J-L. Pierre, problèmes résolus de chimie organique, Dunod 2^{ème} Edition, 1986
- 9) G. Dupont, M. Duteil, C. Legueut, Exercices de chimie organique, édition Ellipses, 1990.
- 10) P. Kraus, R. benhaddou, R. granel, mini manuel de chimie organique cours+exos, édition DUNOD-PARIS, 2008.
- 11) E. Flamand, J. Bilodeau, Chimie Organique- structure, nomenclature, réaction, 2^{ème} édition, MODULO GRIFFON, 2003.
- 12) R. Milcent, Chimie Organique Stéréochimie, entités réactives et réactions, EDP SCIENCES, 2007.