UNIVERSITE BADJI MOKHTAR-ANNABA

Département de Chimie

2023/2024

COURS DE CHIMIE ORGANIQUE I

Destiné aux étudiants de 2ème année Licence, FILIERE : CHIMIE

Réalisé par :

Dr. HESSAINIA Sihem

UNIVERSITE BADJI MOKHTAR-ANNABA

Département de Chimie

2023/2024

COURS DE CHIMIE ORGANIQUE I

Destiné aux étudiants de 2ème année Licence, FILIERE : CHIMIE

Réalisé par :

Dr. HESSAINIA Sihem

Avant-propos

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

Ce polycopie de cours de chimie organi

étudiants de la deuxième année licence de chimie (semestre III). Son usage est évidemment possible pour les étudiants de biologie, génie chimique,……etc.

Ce support de cours est reparti en cinq chapitres :

***Le premier chapitre** est consacré à la mise au point bibliographique sur orbitales atomiques et la formation des liaisons chimiques.*

***Le second chapitre** développe la nomenclature des composés organiques (les alcanes, les alcènes, les alcynes et les différents composés portant des*

groupements fonctionnels) suivant les

***Le troisième chapitre** aborde une initiation aux effets électroniques et leur*

influence sur la force d'acidité et de

***Le quatrième chapitre** traite l'isomérie des molécu*

***Et le dernier chapitre** est consacré à l'étude des me*

réactions de base en chimie organique.

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

SOMMAIRE

Chapitre I : La liaison chimique

Introduction 1

I. Différents types de liaisons 1 1

I.1. Liaisons fortes 1 1

a) Liaison ionique 1

b) Liaison covalente et de coordinence 3

c) Liaison métallique 4

d) Liaison covalente polaire dans un composé A-B 4

- Caractère ionique d'une liaison δ 6
- Conséquence 9

I-2 Liaisons faibles 10

I-2-1- Les liaisons de Van der Waals 10

a) Les liaisons dipôle – dipôle (Force de Keesom) 10

b) Interaction entre un dipôle permanent et un dipôle induit (Force de Debye) 11

c) Interaction dipôle instantané (force de london) 12

I-2-2- Les liaisons hydrogène 12

I.3. Modèle de Lewis 13

I.3.1. Règle de l'octet 13

I.3.2. Limites de la structure de Lewis 14

I.4. Géométrie des molécules 14

I.4.1. Les orbitales atomiques 14

I.4.2. Les orbitales hybridées du carbone 15

I.4.2.1. Hybridation sp^3 15

a) Théorie de l'hybridation 16

b) Types d'hybridation 17

- Orientation des orbitales hybrides 18

I.4.2.2. Hybridation sp^2 18

I.4.2.3. Hybridation *sp* 19

- Calcul de l'hybridation d'un atome dans une molécule 19
- Molécule plane 22

I.5. Recouvrement des orbitales atomiques 23

a) Liaison sigma (σ) 23

b) Liaison pi (π) 24

I.6.Géométrie des molécules (méthode de Gillespie ou VSEPR) 25
- Règles de Gillespie 25

Chapitre II : Les composés organiques

Introduction 30
II. Formules des composés organiques 30
II.1. La formule empirique 30
II.2. La formule moléculaire 30
II.3. Représentation des molécules 30
a) Formule brute 30
b) Formule développée 31
c) Formule semi-développée 32
d) Représentation topologique 32
e) La formule stéréochimique 32
II.4. Classification des atomes de carbone 33
II.5. Nomenclature des composés organiques 33
II.5.1. Fonctions principales 34
II.5.1.1. Hydrocarbures aliphatiques 35
a) Les alcanes ou hydrocarbures saturés 35
b) Les alcènes ou hydrocarbures éthyléniques 36
c) Les alcynes ou hydrocarbures acétyléniques 36
II.5.1.2. Hydrocarbures alicycliques 36
a) Les cyclanes 36
b) Les cyclènes 36
c) Les cyclyne 37
II.5.1.3. Hydrocarbures aromatiques 37
II.5.2. Classification des fonctions principales 37
II.5.3. Fonctions multiples- Fonctions mixtes 38
II.6. Nomenclature 40
II.6.1. Hydrocarbures saturés ou alcanes : 41
II.6.1.1. Alcanes 41
II.6.1.2. Nom des radicaux ramifiés dérivés des alcanes 42
II.6.2. Hydrocarbure saturés cycliques ou cyclanes 43
II.6.3. Hydrocarbures éthyléniques ou alcènes 45

II.6.3.1. Alcènes 45
II.6.3.2. Groupements dérivés des alcènes 46
II.6.4. Hydrocarbures acétyléniques ou alcynes 46
II.6.4.1. Alcynes 46
II.6.4.2. Groupements dérivant des alcynes 46
II.6.4.3. Composés comportant des doubles et triples liaisons 47
II.6.5. Hydrocarbures benzéniques 48
II.6.6. Dérivés halogénés 49
II.6.7. Alcools R-OH (alcanols) 49
a) La fonction alcool est prioritaire 50
b) La fonction alcool n'est pas prioritaire 50
II.6.7.1. Radicaux dérivés des alcools 51
II.6.8. Ethers R-O-R' (alkoxyalcanes) 51
II.6.9. Les amines R–NH_2 (alcanamines) 52
II.6.10. Aldéhydes R-CHO et Cétones R-CO-R' 53
II.6.10.1. Aldéhydes 53
II.6.10.2. Cétones RCOR' 54
II.6.11. Acide carboxylique : R-COOH (acides alcanoïques) 55
II.6.12. Fonctions dérivées des acides carboxyliques 56
II.6.12.1. Chlorure d'acides 56
II.6.12.2. Anhydride d'acides RCOOOCR' 57
II.6.13. Esters RCOOR' 57
II.6.14. Amides $RCONH_2$ (alcanamides) 57
II.6.15. Nitriles R–C≡N 58

Chapitre III : Les effets structuraux

Introduction 61
III. La liaison polarisée 61
a) La polarisation permanente 61
b) La polarisation induite 61
III.1. Effets inductifs 62
III.1.1. Atomes ou groupes à effet inducteur électroattracteur (-*I*) 63
III.1.2. Groupes à effet inducteur électrodonneur (+*I*) 64
III.2. Impacts concrets de l'effet inductif 64

a) L'acidité des composés organiques 64
1. L'électronégativité de l'atome générant l'effet inductif 66
2. Son éloignement de la fonction organique 66
3. Le nombre d'atomes impliqués 67
b) La basicité des composés organiques 67
III.3. Transmission de l'effet inducteur à travers une chaîne carbonée 67
III.3.1. Cas des liaisons σ 67
III.3.2. Cas des liaisons π 68
III.4. Effets mésomères 68
III.4.1. La conjugaison 68
III.4.2. La délocalisation 69
III.4.3. Charge positive, simple liaison, liaison multiple （π - σ - π） 1er cas 69
✓ Conjugaison des électrons π avec une liaison covalente non polaire 69
✓ Conjugaison des électrons π avec une liaison covalente polaire 69
III.4.4. Charge positive, simple liaison, liaison multiple (+ - σ - π） 2eme cas 69
III.4.5. Doublet d'électrons libre, simple liaison, liaison multiple (n- σ - π） 3eme cas 70
a) Groupements à effet mésomère donneur (+M) 70
b) Groupements à effet mésomère attracteur (-M) 71
c) Relation entre effet inducteur et effet mésomère 71

Chapitre IV : Isoméries

IV. Analyse élémentaire 74
VI.1. Détermination de la formule brute 74
IV.2. Détermination de l'indice d'insaturation 75
IV.3. Définition de l'isomérie 77
IV.3.1. Isomérie structurale (ou de constitution) 78
a) Isomérie de squelette ou de chaîne 78
b) L'isomérie de position 78
c) Isomérie de fonction 78
➢ Tautomérie 79
IV.3.2. Stéréoisomèrie 79
IV.3.2.1. Isomérie de configuration 79
IV.3.2.1.1. Isomérie géométrique (Isomérie spatiale ou stérique) 80

➢ Règle séquentielle de Cahn, Ingold et Prelog 81
➢ Isomérie dans les diènes conjugues 82
➢ Isomérie cyclique 83
➢ Isomérie dans le cas du cyclohexane 84
IV.3.2.1.2. Isomérie optique : les énantiomères 85
❖ Définition des énantiomères 85
❖ Définition d'un centre stéréogénique (asymétrique) 85
a). Chiralité 86
b). Principales structures chirales 87
Activité optique des énantiomères 91
✓ Pouvoir rotatoire (expérience de Biot) 91
c). Configuration absolue d'un atome asymétrique 93
✓ Nomenclature R, S 93
d). Différentes représentations des structures spatiales : Stéréochimie 95
1. Représentation perspective (ou perspective cavalière) 95
2. La projection de Cram 95
3. la projection de Newman 96
4. Représentation de Fisher 97
✓ Nombre de stéréoisomères 100
e). Configurations absolues des molécules représentées selon Fischer 101
IV.3.2.3. Isomérie de conformation 102
IV.4. Diastéréoisomères 106
IV.4.1. Définition des diastéréoisomères 106
a) Nomenclature erythro-thréo 108
b) Cas des doubles liaisons (isomérie géométrique) 108
❖ Isomères géométriques de type cis / trans 109
❖ Isomères géométriques de type E / Z 109
c) Enantiomères et diastéréoisomères 110

Chapitre V : Etude des mécanismes réactionnels

V. Etude des mécanismes réactionnels 115
V.1. Aspect énergétique des réactions 115
V.1.1. Déroulement d'une réaction à l'échelle moléculaire 115
V.1.2. Réaction élémentaire 115

V.1.3. Réaction complexe 115
V.2. Aspect électronique. « Intermédiaires réactionnels » 118
V.2.1. La coupure de liaison 118
- ✓ Coupure homolytique 116
- ✓ Coupure hétérolytique 116

V.3. Intermédiaires réactionnels 116
a). Les carbocations 116
b). Les carbanions 117
c). Les radicaux 118
V.4. Règles d'écriture des mécanismes 118
V.5. Réactifs électrophiles et nucléophiles 119
V.5.1. Réactifs 119
V.5.2. Le rôle du solvant dans les réactions chimiques 120
a- Les solvants non polaires ou apolaires 120
b- Les solvants polaires 120
- Les solvants polaires protiques 120
- Solvants polaires aprotiques 121

V.6. Types de réactions chimiques 121
V.6.1. Réactions d'addition 121
V.6.1.1. Additions électrophiles 121
a) Addition de HX « réaction d'hydrohalogénation» 121
- Règle de Markovnikov 121
- Effet Kharash 122

b) Addition de H_2O : réaction d'hydratation 123
c) Addition de X_2: réaction d'halogénation 124
V.6.1.2. Additions nucléophiles 124
V.6.2. Réactions d'élimination 125
V.6.2.1. Élimination d'ordre 1 125
- Règle de zaitsef 126

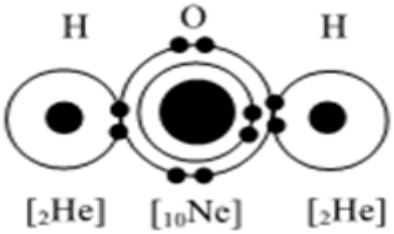
V.6.2.2. Élimination d'ordre 2 127
V.6.3. Réactions de substitution 127
V.6.3.1. Substitution nucléophile d'ordre 1 127
V.6.3.2. Substitution nucléophile d'ordre 2 128

V.6.4. Transpositions (ou réarrangements) 129
V.6.5. Réactions d'oxydation 129
V.6.6. Réactions de réduction 129
Référence 130

Introduction

La liaison chimique est causée par une force électrostatique d'attraction qui retient un groupe d'atomes pour former une molécule ou une substance chimique. Cette liaison se forme entre les électrons de valence des atomes qui se lient dans le but de donner à chaque atome lié une structure stable (tout en respectant la règle de l'octet ou chaque atome est entouré par **8 électrons** (la règle de l'octet est une règle chimique simple selon laquelle les éléments du groupe principal bloc S et bloc P du tableau périodique ayant un numéro atomique Z supérieur ou égale à 4 (correspondant au béryllium) tendent à se combiner de façon à avoir 8 électron dans leur couche de valence, ce qui leur donne la même configuration électronique qu'un gaz noble).

Exemple : Formation de la molécule d'eau H_2O.



*On voit clairement que chaque atome dans cette molécule possède la structure d'un gaz rare. Ici la règle de l'octet est respectée par l'oxygène.

*La nature de la liaison dépend des valeurs d'électronégativité des atomes qui la forment.

I- Les différents types de liaisons chimiques

Généralement on distingue les liaisons fortes et les liaisons faibles. Parmi les premières, on trouve les liaisons ioniques, covalentes et métalliques. Les liaisons faibles sont principalement les liaisons par forces de Van der Waals et les liaisons hydrogène.

La nature de la liaison dépend de la différence d'électronégativité entre les atomes qui la forme.

I-1 Liaisons fortes :

Ce type de liaison, dit aussi liaison intramoléculaire, dépend de la différence d'électronégativité, plus l'électronégativité est importante, plus l'électron est attiré par un atome particulier et plus la liaison à un caractère ionique. Si l'électronégativité est faible, la liaison est covalente.

a) Liaison ionique

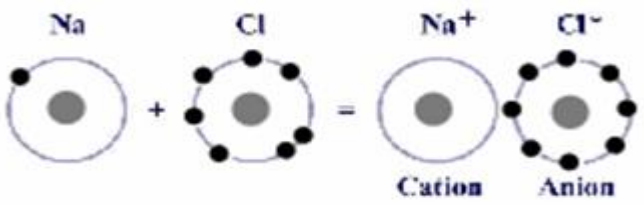
La liaison ionique est le transfert complet d'électron(s) de valence entre atomes. C'est un type de liaison chimique qui génère deux ions chargés en sens inverse. Dans les liaisons ioniques, le métal perd des électrons pour devenir un cation chargé positivement, alors que le non-métal les accepte pour devenir un anion chargé négativement. Les liaisons ioniques nécessitent un donneur d'électrons, souvent un métal, et un accepteur d'électrons, un non-métal. Elle est due à une grande différence d'électronégativité entre les atomes liés. Cette différence doit dépasser généralement la valeur 1,7 (dans certain ouvrages la valeur dépassée est 2).

Exemple :

La molécule de NaCl (le chlorure de sodium : Sel de cuisine) forme une liaison ionique car :

$\left| X_{Na} - X_{Cl} \right| = 2{,}23$

Il y a ici un transfert total d'un électron de Na vers Cl et formation de deux ions qui se lient par une force électrostatique.



Attention !

C'est faux d'écrire dans ce type de liaison Na – Cl et il faut plutôt écrire $Na^+ Cl^-$.

Remarque : Le passage de la liaison covalente vers la liaison ionique en passant par la liaison covalente polarisée est un gradient de polarité continu plutôt qu'une différentiation distincte comme le montre **la Fig.1**.

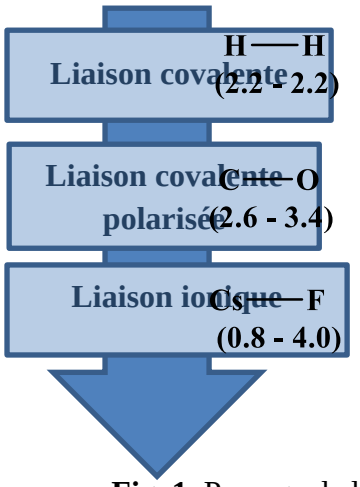


Fig. 1. Passage de la liaison covalente vers la liaison ionique.

L'électronégativité de certains exemples a été donnée entre parenthèse.

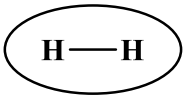
b) Liaison covalente

-La liaison covalente est assurée par la mise en commun d'un électron célibataire par chaque atome qui la constitue. Ces deux électrons définissent donc un doublet de liaison symbolisée par un trait. Si les deux atomes, formant la liaison covalente, ne sont de même nature, l'atome le plus électronégatif attire le doublet électronique plus que l'atome le moins électronégatif. Par conséquent, la densité électronique autour de l'atome le plus électronégatif sera plus importante que celle autour de l'atome le moins électronégatif. Dans ce cas, la liaison entre les deux atomes est appelée **liaison covalente polarisée.**

c.à.d. Elle existe sous deux formes :

-Soit les deux atomes qui forment la liaison sont identiques et la répartition du nuage électronique entre les deux est homogène. Il s'agit ici d'une liaison covalente pure.

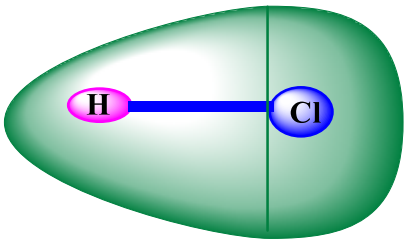
Exemple : La molécule H_2



-Soit les deux atomes qui forment la liaison sont différents et possèdent une faible différence d'électronégativité (≤ 1,7). Ce type de liaison se forme généralement entre des éléments d'un même bloc. Il s'agit ici d'une liaison covalente à caractère ionique. Par exemple : **O-Cl, F-N, H-Cl ….etc.** La répartition du nuage électronique est dissymétrique, car l'un des deux atomes est plus électronégatif et attirera d'avantage le nuage formé par les deux électrons de la liaison vers lui.

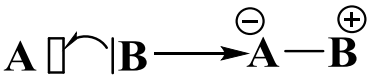
Exemple : La molécule HCl

ici $\chi_{Cl} > \chi_{H}$



-Liaisons covalentes multiples : Il arrive qu'il faille établir des liaisons double ou triple entre certains atomes pour que la règlede l'octet soit satisfaite. **Exemples** IN=NI, IO=OI ; H—C≡N|

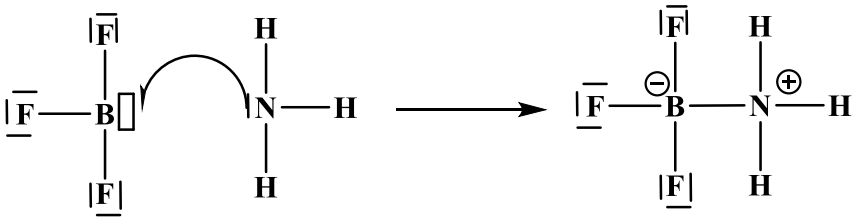
-Liaison covalente dative : C'est une mise en commun d'électrons entre un atome **B** qui possède un doublet libre (non liant) et un autre atome A qui comporte une lacune électronique :



Symbole : Flèche du donneur vers l'accepteur

Exemples : le trifluorure de bore BF_3 et l'ammoniac NH_3 forment un composé d'addition.

(Pas de flèche dans le schéma (ou diagramme) de Lewis)



c) Liaison métallique

En réalité la liaison métallique n'est pas une seule et unique liaison comme dans le cas des autres liaisons. Il s'agit en fait d'une mise en commun d'électrons entre un grand nombre d'atomes d'un métal dans le but de former un bloc : le métal. Donc, on peut définir le métal comme un assemblage d'ions chargés positivement baignant dans un nuage électronique (**Fig. 2**). En plus, comme la différence d'énergie entre la bande de valence et la bande de conduction d'un métal et faible, les électrons dans ce cas deviennent très mobiles, d'où la conductibilité élevée des métaux**.**

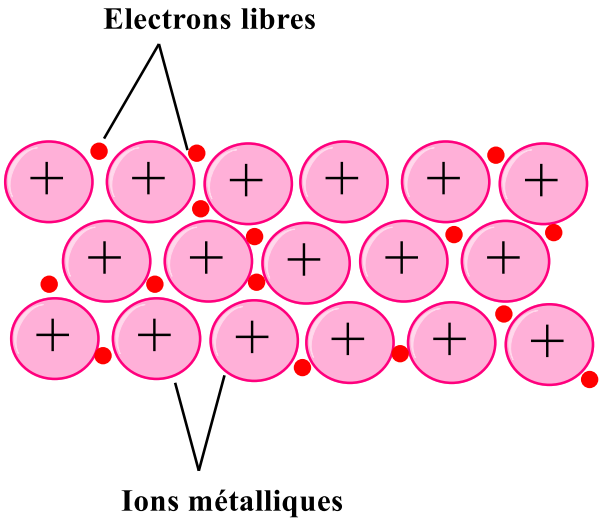


Fig. 2. Schéma explicatif de la liaison métallique.

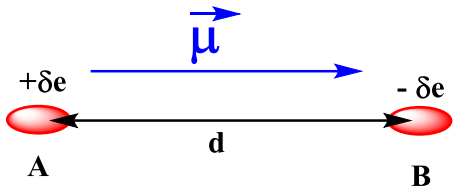
d) Liaison covalente polaire dans un composé A-B (Le moment dipolaire μ)

A et B ont des électronégativités différentes :

⇒déplacement du nuage électronique vers l'élément le plus électronégatif *(par exemple B)* ;

⇒ Une charge partielle (+) apparaît sur l'atome le moins électronégatif et une charge partielle (–δ)sur l'atome le plus électronégatif, avec$\delta < e$ (Ex : $H^{+\delta}$-$Cl^{-\delta}$).

Les **charges partielles effectives** sont : $+q = +\delta e$ et $-q = -\delta e$



Par convention, le vecteur μ est orienté de la charge **négative vers la charge positive.**

On appelle dipôle, le système formé de deux charges égales mais de signe opposé séparées par une distance **d**. Un dipôle est caractérisé par son moment dipolaire électrique **μ** tel que :

⇒*apparition d'un moment dipolaire théorique* **:** $\| \mu \| = |$ **charge** $| \cdot$ **distance**

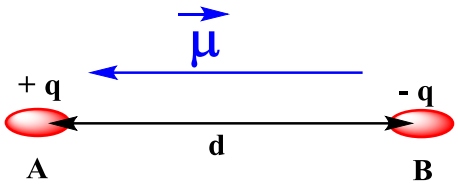
Dans une liaison covalente polaire : $\| \mu \| = |$ **e.**$\delta | \cdot d$

$$\| \mu \| = e \cdot d = \mu$$

μs'exprime en Coulomb. Mètre **(C. m).** Cette grandeur s'exprime aussi souvent en Debye **(D)** avec : **1 D = 3,33.10** $^{-30}$**C.m.**

Cette grandeur se mesure expérimentalement et est due à la différence d'électronégativité entre atomes. L'atome le plus électronégatif aura une densité électronique plus importante par rapport à son voisinage. Ceci entraine une dissymétrie dans la répartition des électrons de la liaison. D'où l'apparition d'un dipôle entre les deux atomes qui forment la liaison.

ici $\chi_B > \chi_A$



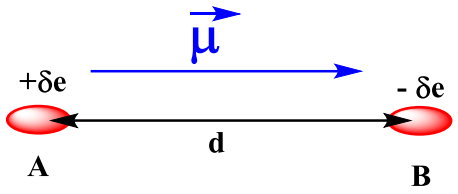
- q et **+ q** sont les charges partielles portées par les deux atomes par convention, le vecteur moment dipolaire expérimental est orienté de la charge négative vers la charge positive.

- **Attention !**

Cette convention peut être inversée dans certains anciens livres de chimie.

Les notations **(- q)** et **(+q)** sont généralement remplacées par **(- δ e)** et **(+ δ e)** ou δ représente le caractère ionique de la liaison.

Ceci explique pourquoi on a l'habitude d'écrire H^+ alors qu'en réalité le proton est chargé **+e** (**e = 1,6.10** $^{-19}$ **C**) donc $H^{+\delta}$**,** c'est la même chose ici.



- Ainsi on peut écrire : $\mu_{A-B} = q \cdot d_{A-B} = \delta \cdot e \cdot d_{A-B}$ ..... (1) $q = \delta e$ ou $\delta = q/e$ avec $0 < q < e$ et $0 < \delta < 1$
- **Attention !**

Pour ne pas avoir de problème lors de l'utilisation de l'équation du moment dipolaire, il faut homogénéiserlesunités en exprimant **μ** en **C. m** et la distance internucléaire ou la longueur de la liaison d_{A-B} en mètre. **(1A° = 10^{-10} m).**

- $\mu_{A-B} = q \cdot d_{A-B}$

(C. m) C . m

- $\mu_{(ionique)}$ **(en C. m)** $= \mu_i = 1{,}6.\ 10^{-19} \cdot d_{(m)}$

μ_i **(en C. m)** $= 1{,}6.\ 10^{-19} \cdot d_{(A°)} \cdot 10^{-10}$

Donc : μ_i **(en C. m)** $= 1{,}6.\ 10^{-29} \cdot d_{(A°)}$

Or 1 Debye $= 3{,}33.\ 10^{-30}$ **C. m**

μ_i **(en Debye)** $= 1{,}6.\ 3.\ d_{(A°)} = 4{,}8.\ d_{(A°)}$

Caractère ionique d'une liaison δ

On appelle caractère ionique **δ** (ou charge partielle relative) d'une liaison, le rapport entre le moment dipolaire expérimental de cette liaison et le moment dipolaire théorique de la liaison correspondante purement ionique (dans le cas du moment dipolaire théorique la liaison est purement ionique et $q = e = 1{,}6.\ 10^{-19}$ **C** = charge élémentaire avec **δ = 1**). Ce caractère ionique exprime le pourcentage d'ionicité d'une liaison. C'est- à- dire à quel pourcentage cette liaison est ionique.

Par définition **:**

$$\delta_{\text{liaison}} = \frac{\mu exp\acute{e}rimental}{\mu th\acute{e}orique} = \frac{\delta.e.d}{e.d} \text{ .....(2)}$$

Avec : $\mu_{\text{théorique}} = e . d$. On peut calculer aussi $\delta\,\% = \delta . 100$

- **Application :**

Détermination du pourcentage de caractère ionique (%) d'une liaison covalente A – B polaire (A et B sont des éléments monovalents).

- Le pourcentage de caractère ionique **(%)** d'une liaison **A - B** est lié à la valeur de **δ.**
- **- Si δ = 0 : la liaison est covalente (pure) à 100 % → (% i) = 100. δ = 0 %.**
- **- Si δ = 1 : la liaison est ionique à 100 % → (% i) = 100. δ = 100 %.**

Comme : $\mu_{réel} = |\delta . e| . d$ **on en déduit :** $\delta = \frac{\mu_{réel}}{|e|.d} = \frac{\mu_{réel}}{\mu_i}$

$(\%\ i) = 100\ \delta = \frac{\mu_{réel}}{\mu_i} . 100$ **avec :** $\mu_{réel} = \frac{(\%\ i)}{100} . \mu_i$

Exemple: La molécule **H - F**

$\mu_{réel} = 1{,}98\ D = 6{,}60.10^{-30}\ C.\ m$

$d = 0{,}92\ A° = 0{,}92 . 10^{-10}\ m$

$\mu_i = 1{,}6.\ 10^{-19} . d_{(m)} = 14{,}72 . 10^{-30}\ C.\ m$

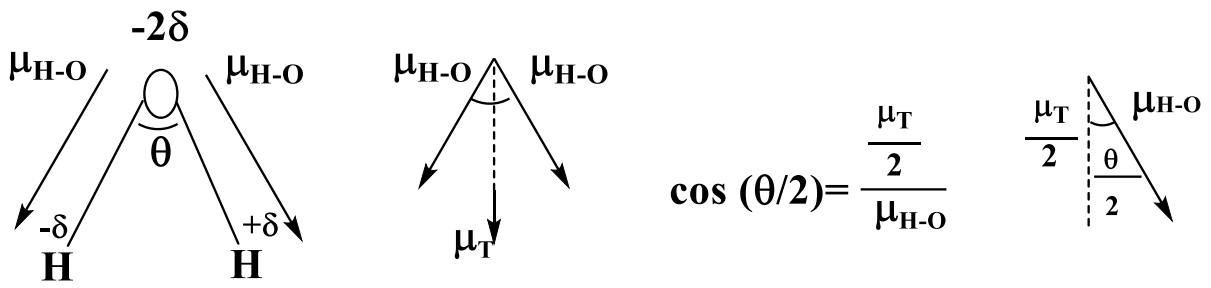
$\mu_i = 4{,}8.\ d_{(A°)} = 4{,}42\ D.$

$(\%\ i) = \frac{\mu_{réel}}{\mu_i} .100 = (1.98/4.42).100 = 45\ \%.$

$\delta = 0{,}45 \rightarrow {}^{+0{,}45}H - F^{-0{,}45}$

Exemple :

Soit une molécule H_2O dont on cherche son μ_{Total} (μ_T). Grace à un raisonnement mathématique en schématisant les vecteurs du moment dipolaire de cette molécule puis en appliquant le théorème de Pythagore nous aboutissons à cette relation :



Avec θ étant l'angle entre les deux liaisons **O – H** ou **H – O**. et μ_{H-O} le moment dipolaire de la liaison **H – O**, ici on a $X_O > X_H$ car le O est plus électronégatif.

Ainsi on trouve : $\mu_T = 2\,\mu_{(H-O)} \cos\left(\frac{\theta}{2}\right)$ …… **(3)**

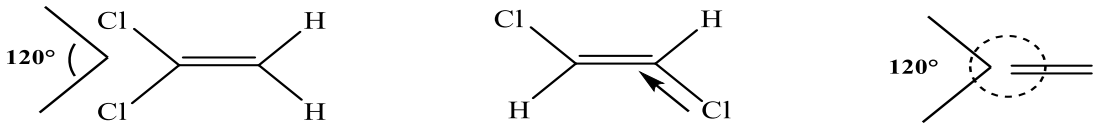
Remarque :

Si le moment dipolaire total d'une molécule est nul, cette molécule est apolaire, si non, elle est polaire.

Exemple :

Sachant que $\mu_{C-Cl} >>> \mu_{C-H}$ on néglige μ_{C-H} devant μ_{C-Cl} (négligeable et non pas nul) et aussi $\mu_{C-C} = 0$ (même atome donc $\Delta X = 0$).

a) On calcule le moment dipolaire des trois isomères du dichloroéthane.

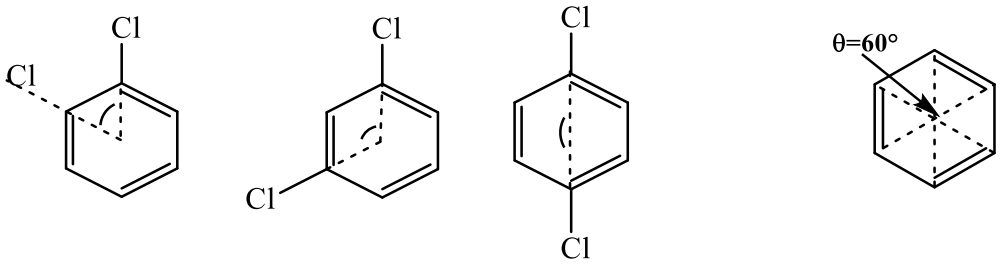


$\mu_T = 2\mu_{Cl-Cl}.\ Cos(60°) \neq 0$ **polaire**

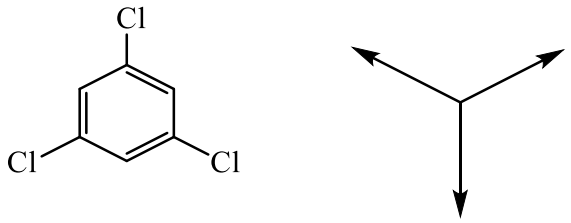
$\mu_T = 2\mu_{Cl-Cl}.\ Cos(90°) = 0$ **apolaire**

On trouve θ=60° et $\mu_T = 22\mu_{Cl-Cl}.\ Cos(30°) \neq 0$, donc molécule polaire aussi.

b) On calcule le moment dipolaire des molécules benzéniques suivantes :



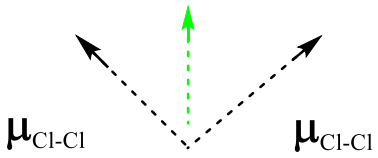
θ= 60° (polaire) θ= 90° (polaire) θ= 180° (apolaire)



Ici on a trois vecteurs, on opère deux étapes :

-on calcule $\mu_T$qui est la résultante de deux vecteurs $2\mu_{Cl-Cl.}$

-Puis on cherche la résultante entre μ_T et $\mu_{Cl-Cl.}$ Qui reste.



avec $\mu_T = 2\mu_{Cl-Cl}.\ Cos(60°) = 0$

Donc cette molécule est apolaire.

Conséquences

En chimie organique, les solvants sont utilisés pour préparer des solutions homogènes avec d'autres espèces chimiques. Ces solvants sont des molécules qui peuvent posséder un moment dipolaire (polaire) ou non (apolaire). Les solvants dits polaires possèdent un fort moment dipolaire. Ils peuvent dissoudre des substances (ou solutés) polaires. Ceci est principalement dû à l'interaction électronique forte entre le moment dipolaire du solvant et celui du soluté.

Exemple :

Acétonitrile	acétone	acide éthanoique	diméthylformamide	eau
(CH_3) CN	**$(CH_3)_2$ CO**	**CH_3COOH**	**$(CH_3)_2$ NCHO**	**H_2O**

Un solvant polaire peut être protique ou aprotique. Lorsqu'il possède des atomes d'hydrogène liés à des hétéroatomes plus électronégatifs que le carbone (O, N, S, …différents du C), il est qualifié de protique (ce mot provient du mot proton).

Par opposition, un solvant aprotique ne contient pas d'atomes d'hydrogène liés à un hétéroatome (par exemple lié au carbone).

Exemple :

L'acétone **$(CH_3)_2$ C = O** est un solvant polaire aprotique, polaire car son $\mu_T \neq 0$ et aprotique car le **H** est lié ici à **C.**

L'éthanol **(C_2H_5OH)** est un solvant polaire protique, polaire car son **$\mu_T \neq 0$** et protique car le **H** est lié ici à **O** qui est plus électronégatif que le **C.**

- Les solvants apolaires possèdent un moment dipolaire faible ou quasiment nul. Ce sont en général des solvants aprotiques.
- Les molécules polaires sont solubles dans les solvants polaires et les molécules apolaires sont solubles dans les solvants apolaires.

I-2 Liaisons faibles

Il existe, en parallèle, des liaisons intermoléculaires d'une énergie beaucoup plus faible que celle des liaisons fortes précédentes :

- Liaison de Van der Waals
- Liaison dipôle – dipôle
- Liaison hydrogène

I-2-1- Les liaisons de Van der Waals

Les liaisons de van der Waals sont des interactions électrostatiques d'intensité faible ayant lieu à courtes distances entre atomes et/ou molécules. Ces forces ont été nommées en l'honneur du physicien néerlandais Johannes Diderik van der Waals (1837-1923), prix Nobel de physique en 1910, qui fut le premier à introduire leurs effets dans les équations d'état des gaz en 1873 permettant d'aller au-delà de la description simpliste du gaz parfait. En fonction de leur origine, les interactions de Van der Waals peuvent être divisées en trois (03) forces :

Forces de Keesom, Debye et London. Ces forces sont proportionnelles à 1/r7 ce qui montre bien qu'elles correspondent à des **interactions à courtes distances.**

a) Les liaisons dipôle – dipôle (Force de Keesom)

Les interactions dipôle-dipôle, appelées aussi **interactions de Keesom**, se produisent entre molécules possédant un moment dipolaire électrique. Elles tendent à aligner les dipôles moléculaires à la manière de dominos, pôle plus contre pôle moins (**Fig. 3**). Les interactions dipôle-dipôle sont d'autant plus fortes que les moments dipolaires sont élevés et que la température est basse.

Ces forces se produisent entre dipôles électriques et n'a donc lieu qu'entre molécules polaires.

$$E_{Keesom} \propto -\frac{\mu_1^2 . \mu_2^2}{T . r^6}$$

Avec, E_{Keesom} : Energie de Keesom

μ_1 et μ_2 : Moments dipolaires des molécules polaires 1 et 2, respectivement

r : distances entre les deux molécules

T : température

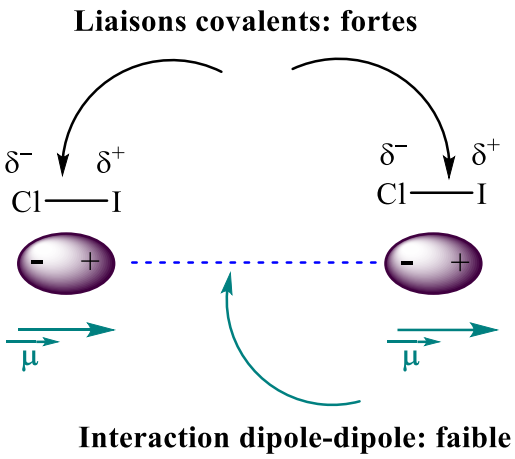


Fig. 3. Exemple d'une interaction dipôle – dipôle faible.

b) Interaction entre un dipôle permanent et un dipôle induit (Force de Debye)

Les interactions de Debye apparaissent entre un dipôle permanant et un dipôle induit.

Une molécule polaire (dipôle permanant) créé un champ électrique qui peut déformer le nuage électronique d'une autre molécule non polaire en la transformant en un dipôle induit.

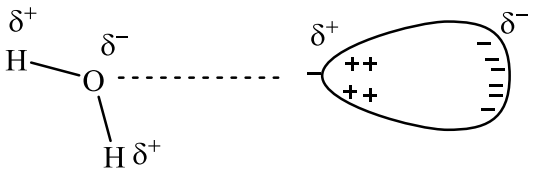
$$E_{Debye} \propto -\frac{\mu_1^2 . \alpha_2}{r^6}$$

Avec, E_{Debye} : Energie de Keesom

μ_1 : Moment dipolaire de la molécule polaire.

α_2 : Polarisabilité de la molécule apolaire.

r : distances entre les deux molécules.



c) Interaction dipôle instantané (force de london)

Ce type de forces traduit l'interaction entre deux dipôles induits. Ces forces sont prépondérantes lorsqu'elles ont lieu entre molécules apolaires. En effet, une légère répartition

in homogène du nuage électronique dans une molécule va créer un dipôle induit qui va lui-même entrainer la création d'un dipôle induit sur la molécule voisine.

$$E_{London} \propto -\frac{\alpha_1 . \alpha_2}{r^6}$$

Avec, E_{London} : Energie de Keesom

α_1 : Polarisabilité de la molécule apolaire.

α_2 : Polarisabilité de la molécule apolaire.

r : Distances entre les deux molécules.

I-2-2- Les liaisons hydrogène

La liaison hydrogène résulte de l'interaction électrostatique entre un élément très électronégatif portant au moins un doublet non liant et un atome d'hydrogène lié à un élément très électronégatif comme le montre la **Figure 4**.

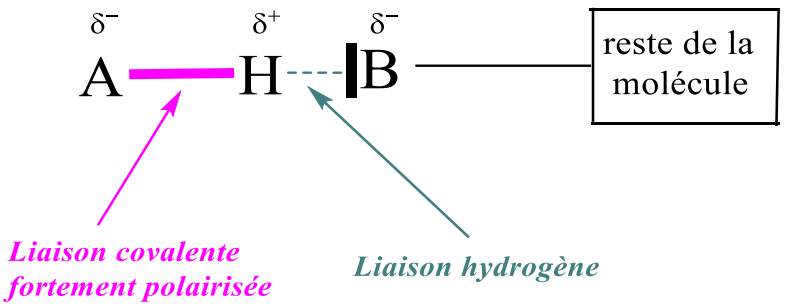


Fig. 4. Schéma explicatif de la liaison hydrogène.

Exemple :

L'eau (H_2O) est un très bon exemple des liaisons hydrogène (**Fig. 5**). La liaison hydrogène se produit entre l'atome d'hydrogène d'une molécule d'eau et l'atome d'oxygène d'une autre molécule. Notons que chaque molécule d'eau peut former quatre (04) liaisons d'hydrogène avec d'autres molécules d'eau.

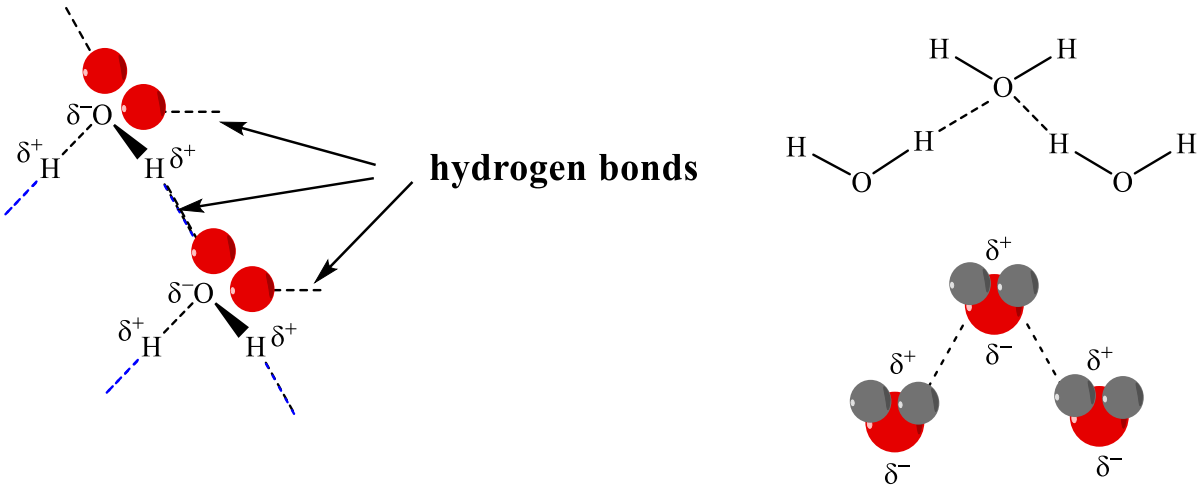


Fig. 5. Formation des liaisons hydrogène entre les molécules d'eau.

Remarque :

Les liaisons **intra**moléculaires, qu'elle soit covalente ou ionique, assure la cohésion des atomes au sein des molécules.

Les liaisons **inter**moléculaires sont des forces qui se manifestent entre les molécules, elles sont essentiellement de nature électrostatique (liaisons faibles).

I.3. Modèle de Lewis

La structure de Lewis est une représentation simple des molécules où l'on fait apparaître les liaisons et les doublets libres d'électrons. La représentation de Lewis est basée sur un certain nombre d'étapes :

- Dissocier tous les atomes ;
- Donner la configuration électronique de tous les atomes séparés ;
- Repérer combien de liaisons covalentes chaque atome doit réaliser ;
- Faire la somme de tous les électrons externes ;
- Calculer le nombre de doublets à répartir sur la molécule en divisant le nombre d'électrons externes par deux ;
- Répartir les doublets de la molécule en doublets liants (liaisons covalentes) ou en doublets non liants.

I.3.1. Règle de l'octet

Pour les atomes à partir de la deuxième période du tableau périodique (n = 2), les structures de Lewis doivent respecter la **règle de l'octet** (la couche électronique de valence des atomes doit être saturée à huit électrons).

I.3.2. Limites de la structure de Lewis

A partir de la troisième période du tableau périodique, certains atomes possèdent plus de huit (08) électrons sur leur couche de valence du fait de la présence des orbitales *d* comme dans le cas de la molécule PF_5.

I.4. Géométrie des molécules

Si on connait comment les atomes d'une molécule donnée se lient dans l'espace, on peut dans ce cas déterminer la géométrie de cette molécule. Les liaisons entre atomes sont formées par recouvrement des orbitales de ces atomes.

I.4.1. Les orbitales atomiques

L'orbitale d'un électron dans un atome est le lieu géométrique de l'espace où il existe une très forte probabilité de le trouver. Pour l'atome de carbone, il existe deux orbitales atomiques *s* et *p*. Les orbitales atomiques des électrons « *s* » sont décrites par des sphères centrées sur le noyau de l'atome. Tandis que, les orbitales atomiques des électrons « *p* » sont représentées par deux lobes symétriques par rapport au noyau de l'atome (**Figure 6**).

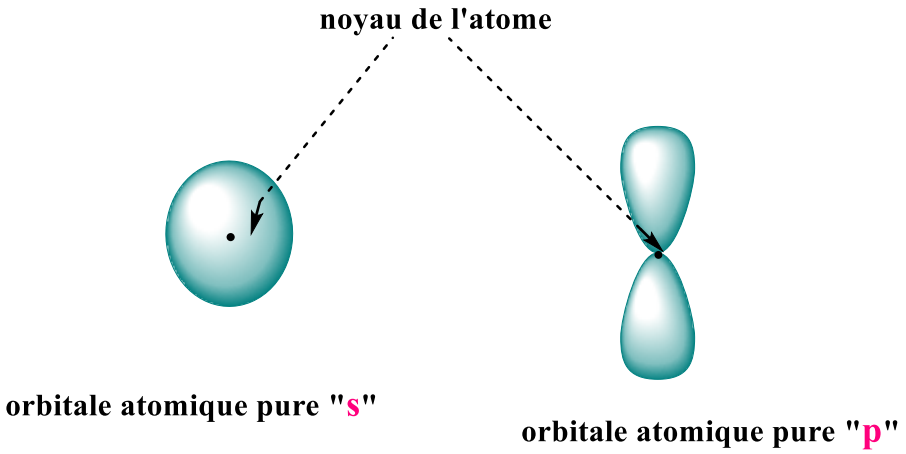


Fig. 6. Schémas des orbitales des électrons « *s* » et « *p* ».

Pour déterminer la géométrie des molécules, une théorie appelée hybridation à été élaborée. Il s'agit d'hybrider (ou mélanger) les orbitales « *s* » et « *p* » pour former de nouvelles orbitales hybrides de type sp^n (avec n = 1, 2 ou 3).

I.4.2. Les orbitales hybridées du carbone

Le carbone (C) est un élément qui appartient à la deuxième période et à la quatrième famille du tableau périodique des éléments. Sa configuration électronique s'écrit comme suit :

$1\,s^2\,2\,s^2\,2\,p^2$.

I.4.2.1. Hybridation sp^3

Dans le cas où un atome de carbone forme 4 liaisons simples σ avec d'autres atomes, celui-ci est dans l'état d'hybridation « sp^3 ». Les 4 électrons de la seconde couche deviennent hybrides (entre « *s* » et « *p* ») et leurs 4 orbitales deviennent hybridées. Elles sont représentées par deux lobes dissymétriques centrés sur le noyau de l'atome. Les quatre axes de symétrie de ces orbitales hybridées du carbone font entre eux des angles dièdres égaux de 109° 28'. Le noyau du carbone est au centre d'un tétraèdre (**Figure 7**).

Un exemple typique de ce type d'hybridation est celui de la molécule de méthane (CH_4).

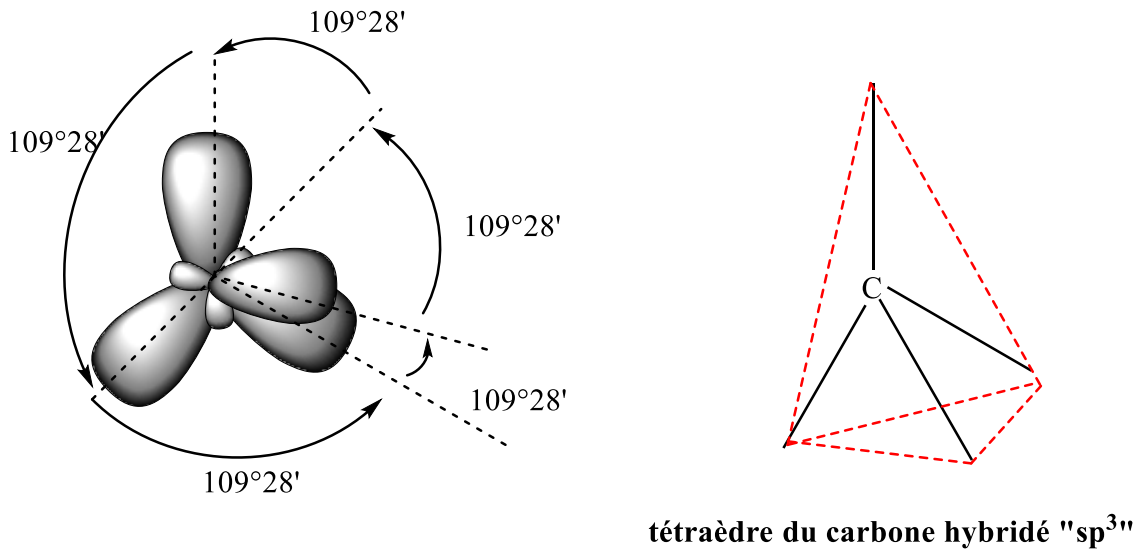
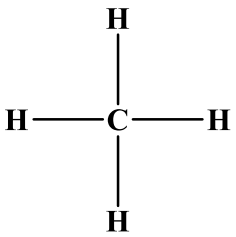
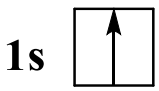


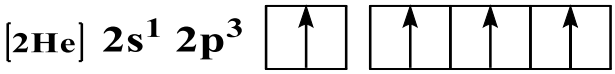
Fig. 7. Représentation schématique du tétraèdre formé par l'atome de carbone hybridé sp^3.



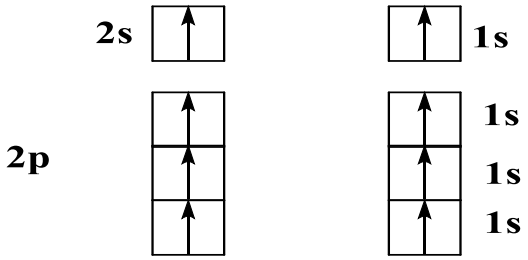
Les atomes d'hydrogènes possèdent chacun 1 électron de type 1s



L'atome du carbone possède 4 électrons de valence



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



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

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

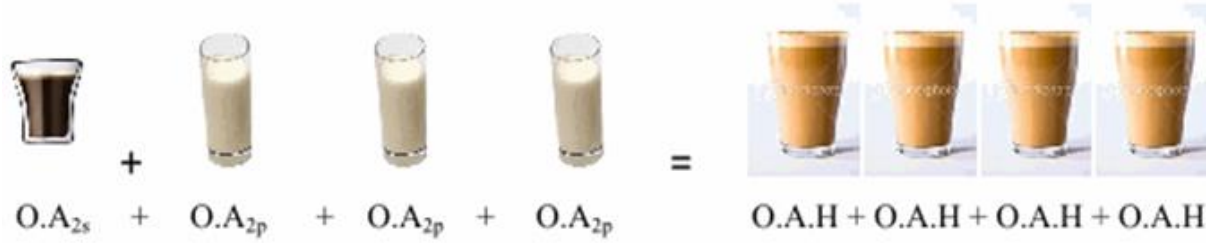
- **Résultat :** expérimentalement on trouve une seule longueur de liaison ! Cela signifie que les quatre liaisons sont identiques !!

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

a) Théorie de l'hybridation

- Le mot hybridation signifie qu'on mélange deux espèces différentes pour former une nouvelle espèce différente des deux espèces mélangées.
- En chimie, l'hybridation des orbitales atomiques est le mélange des orbitales atomiques d'un atome appartenant à la même couche électronique de manière à former de nouvelles orbitales qui permettent mieux de décrire qualitativement les liaisons formées par cet atome avec les autres atomes.

Pour réaliser par exemple un café au lait, on mélange 1 verre de café avec 3 verres de lait qui sont de nature différente (lait et café) et on obtient 4 verres de café au lait qui sont différents du café et du lait !!!



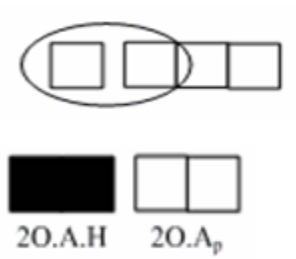
O.A : Orbitale atomique pure

O.A.H : Orbitale atomique hybride

b) Types d'hybridation

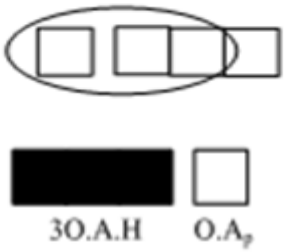
Le type d'hybridation dépend des orbitales atomiques mélangées.

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



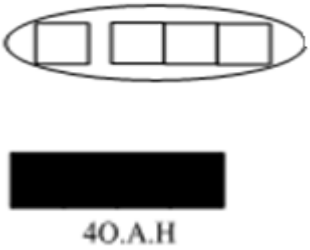
On obtient **2 O.A.H** de type **s p** et il reste deux O.A, pures

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



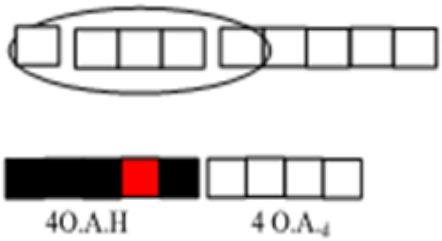
On obtient **3 O.A.H** de type **s p^2** et **1 O.A$_p$ pure**

- **Type sp^3 :** mélanger **1 O.A$_s$ + 3 O.A$_p$** , d'où l'appellation **« sp^3 ».**



On obtient **4 O.A.H** de type **s p^3** c'est tout

- **Type sp^3 d :** mélanger **1 O.A$_s$ + 3 O.A$_p$** + **1 O.A$_d$,** d'où l'appellation **« sp^{3}d ».**



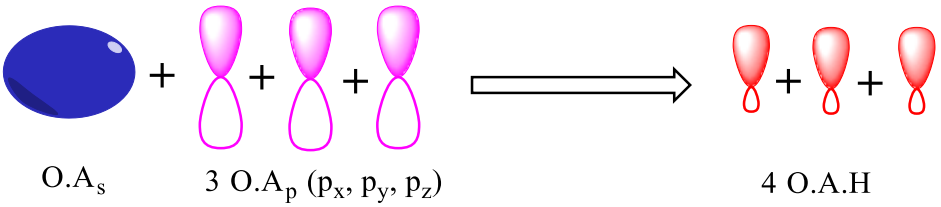
On a **5 O.A.H** de type **s p^3 d** et **4 O.A$_d$pures**

- **Type sp^{3}d^2 :** mélanger **1 O.A$_s$ et 3 O.A$_p$ + 2 O.A$_d$,** d'où l'appellation **« sp^{3}d^2»**

On a **6 O.A.H** de type **sp^3d^2** et **3 $O.A_d$ pures**

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

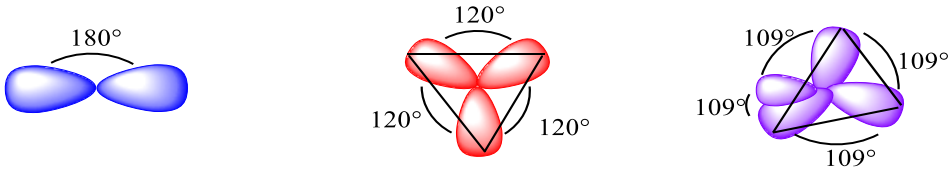
Exemple : Hybridation de type **sp^3 :**



- **Orientation des orbitales hybrides**

L'arrangement spatial ou orientation des orbitales hybrides dépend du type d'hybridation.

Exemple



Hybridation:	**sp**	**sp^2**	**sp^3**
Arrangement spacial:	**linéaire**	**triangulaire**	**tétraèdrique**

I.4.2.2. Hybridation *sp^2*

Dans ce type d'hybridation des orbitales atomiques du carbone, une seule orbitale « *p* » de la couche 2 reste pure, elle est donc figurée comme un haltère symétrique. Les 3 autres orbitales sont hybridées « *sp^2* » à partir de l'orbitale « *s* » et des deux orbitales « *p* » restantes. Les 3 orbitales hybridées « *sp^2* » sont équivalentes, leurs axes de symétrie sont coplanaires et font entre eux des angles de 120°. L'orbitale « *p* » pure se situe de part et d'autre de ce plan, et son axe lui est perpendiculaire (**Fig. 8**). Ce type d'hybridation est rencontré par exemple dans la molécule d'éthylène ($H_2C=CH_2$).

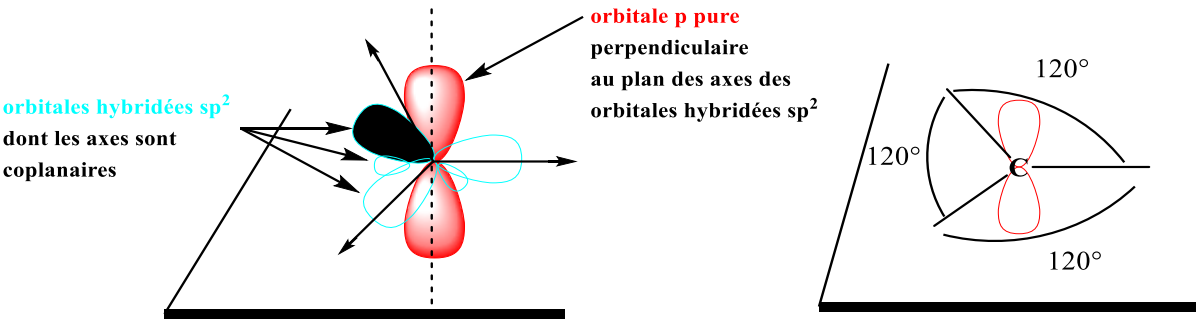


Fig. 8. Représentation schématique du triangle plane formé par l'atome de carbone hybridé *sp*^{2}.

I.4.2.3. Hybridation *sp*

Lorsque le carbone est dans l'état d'hybridation « *sp* », deux orbitales *p* pures sont accompagnées de deux orbitales hybridées « *sp* » équivalentes et formées à partir de l'orbitale « *s* » et de la troisième orbitale « *p* » de la couche 2 du carbone.

– Les axes des deux orbitales « *sp* » sont colinéaires.

– Les axes des deux orbitales « *p* » pures sont perpendiculaires entre eux et à l'axe commun des orbitales hybridées « *sp* » (**Figure 9**).

Ce type d'hybridation est rencontré par exemple dans la molécules d'acéthylène (HC≡CH)

Fig. 9. Carbone hybridé *sp*.

- **Calcul de l'hybridation d'un atome dans une molécule**

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

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

-Si on trouve **h = 2** ; alors il s'agit d'une hybridation type **sp**.

-Si on trouve **h = 3** ; alors il s'agit d'une hybridation type **sp^2.**

-Si on trouve **h = 4** ; alors il s'agit d'une hybridation type **sp^3.**

- Si on trouve **h = 5** ; alors il s'agit d'une hybridation type **sp^{3}d.**

-Sion trouve **h = 6** ; alors il s'agit d'une hybridation type **sp^3d^2.**

Astuce !

La relation entre h et l'hybridation est : **h = la somme des exposants.**

Exemple :

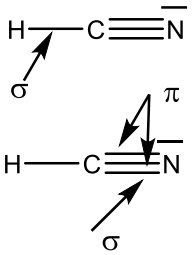
-Si **h = 4** donc il s'agit de l'hybridation sp^3 car ici les exposants sont **s^1 p^3**et on a : **1 + 3 = 4 = h**

-Si **h = 2** donc il s'agit de l'hybridation sp car ici les exposants sont **s^1 p^1** et on a : **1** + **1** = **2** = **h**

- **Remarque**

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

Exemple



entre H et C il y a une liaison σ

entr C et N il y a une liaison σ et 2 liaison π

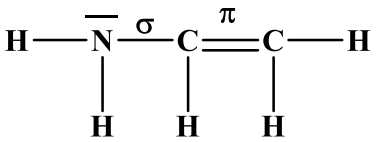
- **Remarque :**

L'ordre des liaisons n'est pas important, l'essentiel, parmi ces trois liaisons il y a une sigma **σ** et deux pi **π.**

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

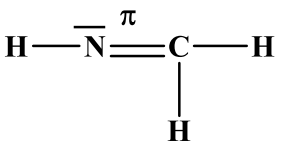
Cas de conjugaison = le doublet est séparé de la liaison **π** par une liaison **σ**.

Exemple 1 : Ici le doublet du **N** est séparé de la liaison **π** par une liaison **σ,** donc il est conjugué ou non libre. Ainsi il n'est pas compté dans l'hybridation.



h = 3 (σ) + 0 = **3**, type d'hybridation **sp^2**

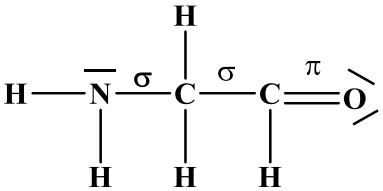
Exemple 2: Ici le doublet du **N** est lié directement à la liaison **π**. Donc il est libre. Ainsi il est compté dans l'hybridation.



h = 2 (σ) + 1 doublet libre = **3**, type d'hybridation **sp²**

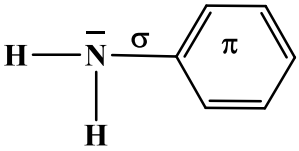
Exemple 3 : Ici le doublet du **N** est séparé de la liaison **π** par deux liaisons **σ.**

Donc il est libre. Ainsi il est compté dans l'hybridation.



h = 3 (σ) + 1 doublet libre = **4**, type d'hybridation = **sp³**

Exemple 4 : Ici le doublet du **N** est séparé de la liaison **π** par une liaison **σ.** Donc il est conjugué ou non libre. Ainsi il n'est pas compté dans l'hybridation.



h = 3 (σ) + 0 = **3**, type d'hybridation = **sp²**

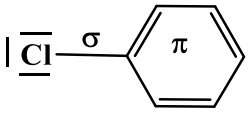
- **Remarque :**

Dans le cas où nous avons plusieurs doublets sur un atome, il y a juste un de ses doublets qui peut se conjuguer et les autres restent tous libres.

Exemple :

Ici la condition de conjugaison est vérifiée car un doublet du **Cl** parmi les trois est séparé de la liaison **π** par une liaison **σ.** Donc il est conjugué ou non libre. Les deux doublets qui restent sont

libres.

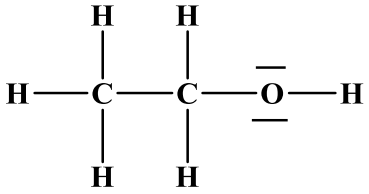


h = 1 (σ) + 2 doublets libres = **3** et le type d'hybridation = **sp²** pour le Cl

- **Application :**

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

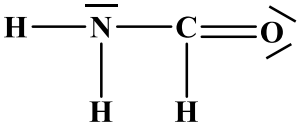
1)



Pour les 2 C : **h** = 4 (σ) + 0 doublet libre = **4**, donc hybridé **sp^3**.

Pour le O : **h** = 2 (σ) + 2 doublets libres = **4**, donc hybridé **sp^3**.

2)

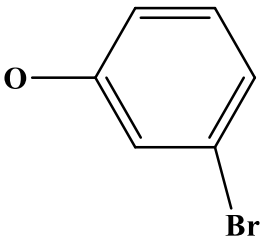


Pour le C : **h** = 3 (σ) + 0 doublet libre = **3**, donc hybridé **sp^2.**

Pour le O : **h** = 1 (σ) + 2 doublets libres = **3**, donc hybridé **sp^2.**

Pour le N : **h** = 3 (σ) + 0 doublet libre = **3** , donc hybridé **sp^2.**

3)



Pour les six carbones du cycle :

h = 3 (σ) + 0 doublet libre = **3**, donc les 6 C sont hybridés **sp^2.**

Pour le C qui sort du cycle :

h = 4 (σ) + 0 doublet libre = **4**, donc il est hybridé **sp^3.**

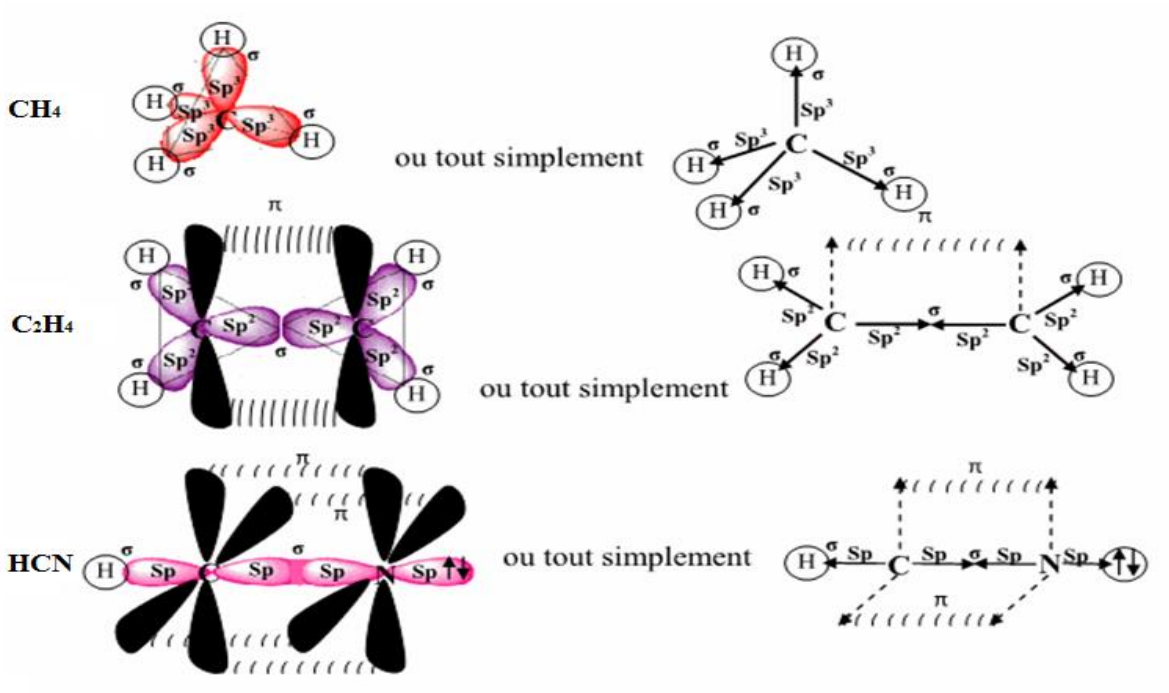
Pour le O : **h** = 2 (σ) + 1 doublet libre = **3**, donc il est hybridé **sp^2.**

Pour le Br : **h** = 1 (σ) + 2 doublets libre = **3**, donc hybridé **sp^2.**

Molécule plane

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

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



I.6.Géométrie des molécules (méthode de Gillespie ou VSEPR)

La méthode de Gillespie ou la méthode **VSEPR** (**V**alence **S**hell **E**lectron **P**air **R**épulsion et qui veut dire en français répulsion des paires d'électrons de la couche de valence) est destinée à prévoir la géométrie des molécules ou ions simples en se basant sur la théorie de la répulsion des électrons de la couche de valence.

Elle s'applique à des petites molécules ou ions de type :

$$A\ X_m E_n$$

A : atome central

X : atome lié à A

m : nombre d'atomes X lié à A

E : doublet libre autour de A

n : nombre de doublets libres autour de A

Règles de Gillespie

Tous les doublets (liants et libres) de la couche de valence de l'atome central A sont placés à la surface d'une sphère centrée sur le noyau.

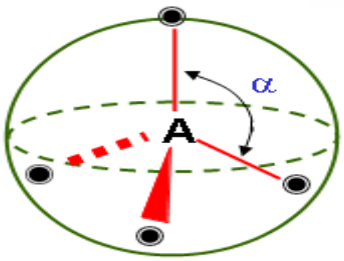
Les doublets d'électrons se positionnent de telle sorte que les répulsions électroniques soient minimales (les doublets sont situés aussi loin que possible les uns des autres).

Remarque

Dans cette théorie, une liaison multiple est assimilée à une liaison simple mais plus volumineuse et plus répulsive.

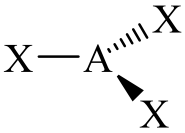
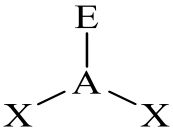
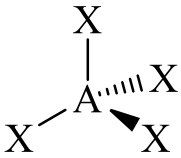
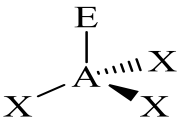
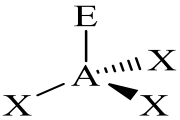
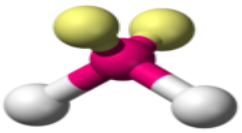
- **Convention**

Les liaisons de l'atome de carbone tétraédrique sont représentées de la façon suivante :



Dans le plan En arrière du plan En avant du plan

Tableau 1 : Le tableau suivant récapitule quelques exemples ainsi que le type d'hybridation correspond à chaque forme géométrique :

Type AX_mE_n	m	n	Hybridation de l'atome central (m + n)	Géométrie	Exemple
AX_2 BeH_2	2	0	s p	X—A—X Linéaire α = 180°	
AX_3 BF_3	3	0	$s\ p^2$	 Triangulaire α = 120°	
AX_2E $SnCl_2$	2	1	$s\ p^2$	 90° < α < 120° Angulaire ou forme V	
AX_4 CH_4	4	0	$s\ p^3$	α = 109° 28'  Tétraédrique	
AX_3E NH_3	3	1	sp^3	α< 109°  Pyramide à base triangulaire	
AX_2E_2 H_2O	2	2	$s\ p^3$	 90° < θ < α Angulaire	

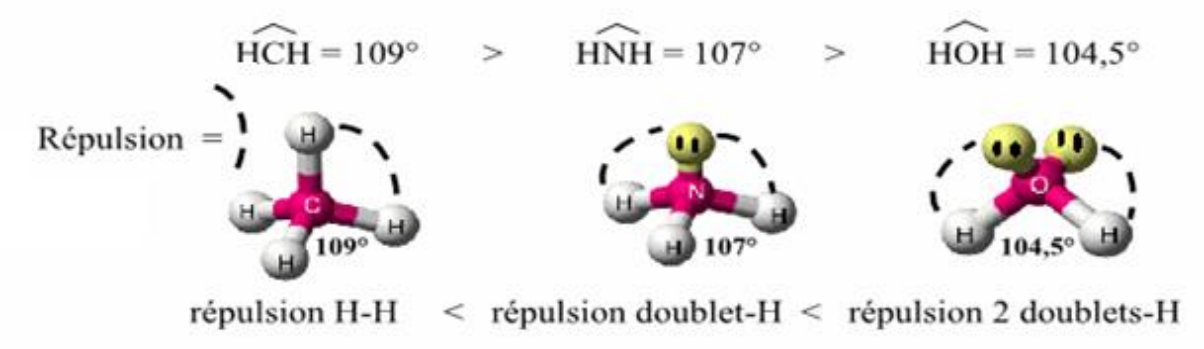
Remarque :

Juste les noyaux des atomes apparaissent dans la géométrie de la molécule et les électrons n'y participent pas. De ce fait les doublets n'agissent que par leur répulsion et influent ainsi sur les angles.

Lors du passage du type **AX_4** vers le type **AX_3E**, un atome a été remplacé par un doublet et l'angle **XAX** passe de 109° à un angle un peu plus petit. Cette diminution est due à la répulsion doublet **X** qui est plus forte que **X - X**, et si on passe vers le type **AX_2E_2** le nombre de doublets augmentera et de même pour la répulsion électronique et dans ce cas l'angle diminuera d'avantage.

- **<u>Exemple :</u>** **CH_4 (AX_4)** **NH_3 (AX_3E)** **H_2O (AX_2E_2)**

  0 doublet libre **1 doublet libre** **2 doublets libre**



Série 1

Exercice 01

I- Pour les molécules **CH_3NHCH_3 ; CH_3OCH_3 ; $CH_3CH_2CH_3$**

1. Dessiner les structures de Lewis de chaque molécule.
2. Identifier la nature des liaisons présentes dans chaque molécule.
3. Déterminer si les molécules sont polaires ou non polaires.

II- Quelles sont les conditions nécessaires à la formation d'une liaison hydrogène ?

III- Qu'est-ce qu'un dipôle induit ?

Exercice 02

Dans la molécule d'eau, l'angle HÔH a pour valeur experimentale105°.

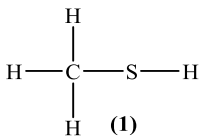
1. Calculer le moment dipolaire de cette molécule, en considérant qu'il est égal à la somme vectorielle des moments dipolaires des deux liaisons O-H.

2. Calculer le pourcentage ionique de la liaison O-H dans H_2O.

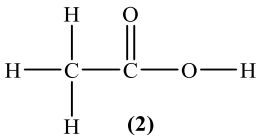
On donne μ(O-H) = 1,51D et d(O-H) = 0,96 Å.

Exercice 03

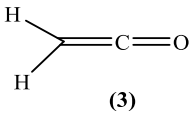
Déterminez l'hybridation des carbones et des hétéroatomes dans les molécules suivantes



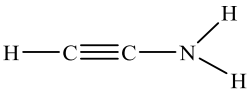
(1)



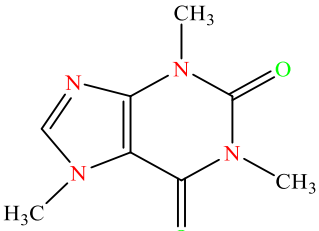
(2)



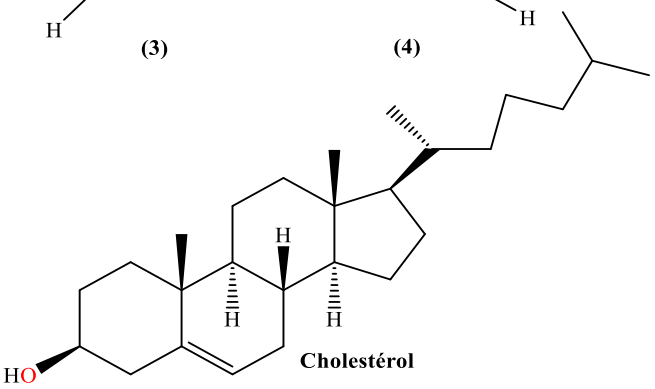
(3)



(4)



Caféïne



Cholestérol

Exercice 4

Etablir les structures de Lewis pour les molécules suivantes puis compléter le tableau ci-dessous (l'atome central est indiqué en couleur et en gras) :

Molécule Structure	Molécule Structure	Molécule Structure	Molécule Structure	Molécule Structure
H**C**N				
SO_2				
CO_2				
S**C**N^-				
H_2**C**O				
ClF_3				
XeO_2F_2				
IF_5				
NO_2^+				
BF_3				
H**C**N				

Introduction

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

Les éléments ou atomes autre que le carbone et l'hydrogène sont appelés hétéroatomes. L'enchainement des atomes de carbone constitue le squelette carboné de la molécule.

II. Formules des composés organiques

II-1. La formule empirique

Une formule empirique est une formule chimique qui indique les éléments dans une molécule ou dans un composé ionique, et le rapport entier le plus simple entre les nombres correspondants aux atomes de chaque élément. Cette formule est établie sur la base des résultats de l'analyse élémentaire quantitative (composition centésimale) de la substance considérée. Elle ne renseigne pas sur le nombre d'atomes réellement présents dans cette molécule, puisqu'elle ne se fonde pas sur la masse molaire moléculaire du composé.

Exemples :

$C_4H_5N_2O$ est la formule empirique de la caféine (formule moléculaire : $C_8H_{10}N_4O_2$)

II-2. La formule moléculaire

La composition d'une molécule peut être exprimée sous la forme d'une formule moléculaire.

La formule moléculaire nous indique le nombre exact d'atomes de chaque élément dans une molécule. Par exemple, la formule moléculaire de l'eau, H_2O, indique que chaque molécule d'eau contient deux atomes d'hydrogène et un atome d'oxygène. La formule moléculaire du glucose, $C_6H_{12}O_6$, indique que chaque molécule de glucose contient six atomes de carbone, douze atomes d'hydrogène et six atomes d'oxygène.

On utilise parfois une autre notation, afin de mettre en évidence certaines fonctions ; c'est ainsi qu'au lieu de noter la formule de l'éthanol sous la forme attendue, soit C_2H_6O, on l'écrira C_2H_5**OH**, pour mettre en évidence la présence d'une fonction alcool.

II.3. Représentation des molécules

a) Formule brute

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

Les molécules organiques peuvent être représentées de différentes façons plus ou moins détaillées. La formule brute d'une molécule indique simplement la nature et le nombre des différents atomes présents, sans indiquer l'enchaînement de ces atomes dans la molécule. Plusieurs composés chimiques différents peuvent répondre à la même formule brute.

Exemple : la formule brute C_4H_8O peut correspondre entre autres à :

CH_2=CH-CH_2-CH_2-OH; CH_2=CH-CH_2-O-CH_3 ; CH_3-CH_2-CH_2-CHO ; CH_3-CH_2-CO-CH_3.

b) Formule développée

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

Exemple

CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_3 $C_4H_{10}O$

CH_3- O-CH_2- CH_2-CH_3 $C_4H_{10}O$

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

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

Seule la formule spatiale nous permet de connaitre l'agencement des atomes dans l'espace.

Dans l'écriture des formules développées la valence propre à chaque atome est respectée :

C : tétravalent (4 liaisons)

H : monovalent (1liaison)

O : divalent (2 liaisons)

N : trivalent (3 liaisons)

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

Exemple

CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_3 C – C – C – C

CH_3 – CH – CH_3 C – C - C

| CH_3 | C

H_2C CH_2

H_2C CH_2

Quand toutes les liaisons entre les atomes de la molécule sont indiquées sur la représdntation,

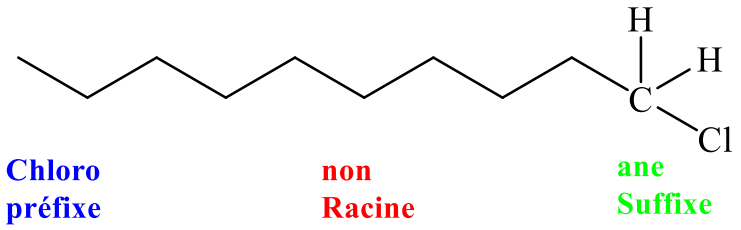
Les composés organiques sont les :

1. hydrocarbures saturés et insaturés acycliques ou cycliques (alcanes, alcènes ou alcynes).
2. hydrocarbures aromatiques.
3. composés portant une fonction :

- ✓ acides carboxylique (R-CO_2H)
- ✓ esters (R-CO_2-R')
- ✓ Halogénures d'acides (R-CO_2X) (avec X halogène = Cl, Br, F, I)
- ✓ amides (R-CONR'R'')
- ✓ nitriles (R-CN)
- ✓ aldéhydes (R-CHO)
- ✓ cétones (R-CO-R')
- ✓ alcools (R-OH)
- ✓ amines (RNR'R'')
- ✓ thiols (R-SH)
- ✓ éthers (R-O-R')
- ✓ anhydrides (R-CO-O-CO-R')

Le nom systématique d'une molécule est formé de trois parties :

Préfixe-chaine principale(racine)-suffixe



- Substituant par ordre alphabétique
- Chaine carbonée principale précédé par cyclo en cas de chaine cyclique
- Doublet π C/C aucun , ane ; C=C , ène ; C=C ,yne
- Fonction principale Voir ordre de priorité des fonctions

II.5.1. Fonctions principales

Les hydrocarbures sont des composés ne contenant que les éléments carbone et hydrogène, ils sont pris comme références pour définir les fonctions principales. Celles-ci sont formées en

remplaçant formellement un ou plusieurs atomes d'hydrogène par des groupes fonctionnels qui ont en général un ou plusieurs hétéroatomes.

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

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

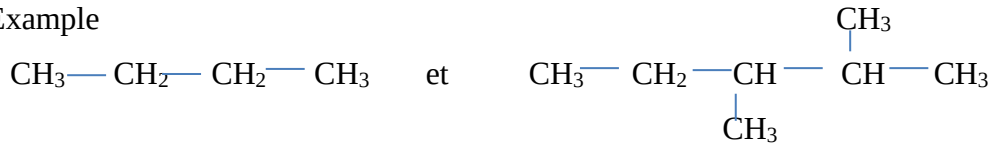
II.5.1.1. Hydrocarbures aliphatiques

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

a) **Les alcanes ou hydrocarbures saturés** : de formule générale C_nH_{2n+2} où **n** est un nombre entier.

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

Example



(C_4H_{10}) (C_7H_{16})

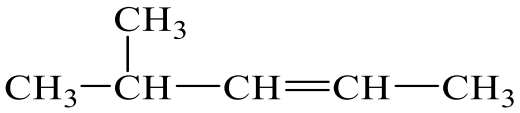
Tableau 2 : Les premiers termes des alcanes linéaires portent les noms suivants :

Nom	Nombre de carbone	Formule semi-dévloppée
Méthane	1	CH_4
Ethane	2	
Propane	3	
Butane	4	
Pentane	5	
Hexane	6	
Heptane	7	CH_3-$(CH_2)_5$-CH_3
Octane	8	CH_3-$(CH_2)_6$-CH_3
Nonane	9	CH_3-$(CH_2)_7$-CH_3
Décane	10	CH_3-$(CH_2)_8$-CH_3

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

Exemple

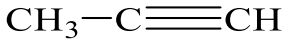
C_3H_6



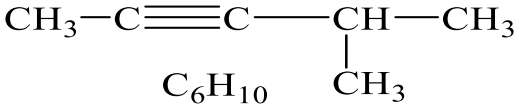
C_6H_{12}

c) Les alcynes ou hydrocarbures acétyléniques : formule générale C_nH_{2n-2}, Ils comportent une triple liaison :

Exemple



C_3H_4



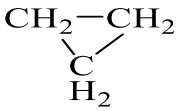
C_6H_{10}

II.5.1.2. Hydrocarbures alicycliques

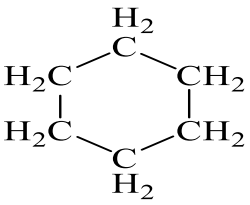
Ce sont des hydrocarbures à chaîne fermée. Ils comprennent :

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

Exemple



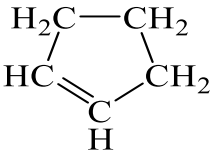
C_3H_6



C_6H_{12}

b) **Les cyclènes :** C_nH_{2n-2}, isomères des alcynes. La molécule comporte une double liaison :

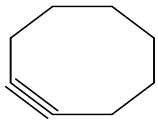
Exemple



C_5H_8

c) **Les cyclynes : C_nH_{2n-4} :** le cycle où n≥ 8 comporte une triple liaison :

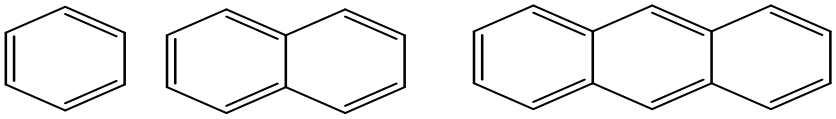
Exemple



C_8H_{12}

II.5.1.3. Hydrocarbures aromatiques

Ils comportent un ou plusieurs cycles benzéniques :



II.5.2. Classification des fonctions principales

Selon la nature de l'hétéroatome et du nombre de liaisons échangées entre celui-ci et l'atome de carbone, la classification est rapportée dans le **tableau 3**:

Tableau 3 : classification des hétéroatomes.

Fonction	Halogénée	Oxygénée	Azotée	Soufrée
Monovalente	—C—X	—C—OH Alcool	Amine	Thiol
Divalente		Carbonyle	Imine	Carbothionyle
Trivalente		Acide carboxylique Dérivé d'acide carboxylique	Nitrile	

Alcane	—C—	-ane	

Le principe est de considérer que toute molécule organique peut être vue comme un alcane sur lequel peuvent se greffer des **groupements fonctionnels**. Ces groupements fonctionnels apparaissent suivant le cas en préfixe ou en suffixe et correspondent à des fonctions.

- Groupes fonctionnels désignés par un préfixe ou par un suffixe (par ordre de priorité).

Tableau 5 : Ordre de priorité des fonctions chimiques

Priorité	**Fonction chimique**		**Préfixe**	**Suffixe**
	Nom	**Formule chimique**	**Groupe secondaire**	**Groupe principale**
1	Acide carboxylique	-COOH	carboxy	acide…oïque
2	Acide sulfonique	SO_2H	Sulfo-	Sulfonique ..ioique
3	Anhydride d'acide	-CO-O-CO-		Nom précédé du mot anhydride
4	Ester	-COOR	oxycarbonyl	…oate de …yle
5	Chlorure d'acyle	-COCl	chloroformyl	ahlorure de …oyle
6	Amide	$-CONH_2$	carbamoyl	amide
7	Nitrile	-CN	cyano	nitrile
8	Aldéhyde	-CHO	formyl	al
9	Cétone	-CO	oxo	one
10	Alcool	-OH	hydroxy	ol
11	Thiol	-SH	mercapto	thiol
12	Amine	$-NH_2$	amino	amine
13	Imine	-C=NH	imino	imine
14	Ether oxyde	-OR	oxy	oxyde de …
15	Sulfure	-SR	thio	sulfure

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

II.6. Nomenclature

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

Les ramifications rencontrées sur les molécules des composés organiques sont souvent formées de radicaux issus des hydrocarbures saturés. Ils sont saturés et monovalents (ils possèdent une seule valence libre) ce sont des groupes alkyles de formule générale $\mathbf{C_nH_{2n+1}}$. Leur nom dérive de celui de l'hydrocarbure saturé de même squelette carboné où la terminaison « ane» est remplacée par «yle». Le tableau ci- dessous nous montre la nomenclature des hydrocarbures saturés (**alcanes**) et celle des groupes alkyles dérivés.

Tableau 6 : nomenclature des hydrocarbures saturés

Hydrocarbure saturés	Formule semi-développée	Formule brute C_nH_{2n+2}	Groupe alkyle	nom
Méthane		CH_4		CH_4
Ethane		C_2H_6		
Propane		C_3H_8		
Butane		C_4H_{10}		
Pentane		C_5H_{12}		
Hexane		C_6H_{14}		
Heptane		C_7H1_6		CH_3-$(CH_2)_5$-CH_3
Octane		C_8H_{18}		CH_3-$(CH_2)_6$-CH_3
Nonane		C_9H_{20}		CH_3-$(CH_2)_7$-CH_3
Décane		$C_{10}H_{22}$		CH_3-$(CH_2)_8$-CH_3

Des abréviations sont utilisées pour les premiers termes :

Me: CH_3 , **Et**: CH_3—— CH_2 ou C_2H_5—— , **Pr** :——C_3H_7

iPr: ——CH, (CH_3, CH_3) **nBut**:——C_4H_9 , **tBu**: ——C (CH_3, CH_3, CH_3)

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

——C_1——C_2——^1C en α de ^2C

II.6.1. Hydrocarbures saturés ou alcanes

II.6.1.1. Alcanes : ce sont des hydrocarbures ne contiennent que des liaisons simples. S'ils sont non cycliques leur formule brute est de type C_nH_{2n+2} où **n** est un nombre entier.

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

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

(a) CH_3-CH_2-CH_2-CH_3 4 atomes de carbone.

Et **(b)** CH_3-CH(CH_3)-CH_3, 3 atomes de carbone.

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

(a) est un butane

(b) dérive du propane

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

Exemple 1

1 2 3 4 5 6

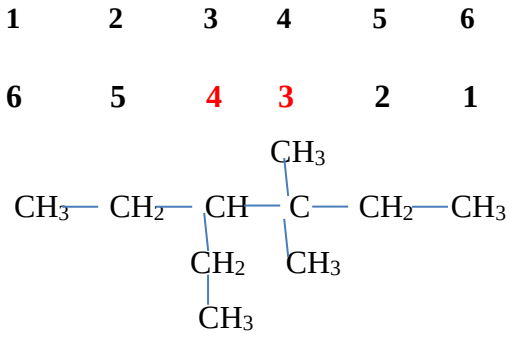
6 5 4 3 2 1 → **Numérotationcorrecte**

CH_3—CH_2—CH—CH_2—CH—CH_3
(CH_2—CH_3) (CH_3)

-Les substituants, groupes alkyles, sont nommés et affectés de leur indice de position, s'il existe plusieurs substituants identiques leur nom est précédé du préfixe multiplicatif **di**, **tri**,

tétra, si les substituants sont différents ils sont nommés dans l'ordre alphabétique, l'indice est séparé du nom par un tiret, des indices successifs sont séparés par des virgules.

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



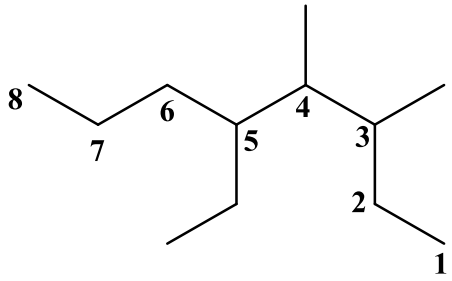
La chaine la plus longue a six carbone ⇒ dérivé de l'hexane.

Donc la numérotation se fait de droite à gauche (la somme des indices la plus faible).

-Les substituants sont 2 groupes méthyles et un groupe éthyle dans les positions 3,3 et 4 respectivement.

Le nom de l'alcane est : 4- éthyl-3,3- diméthyl hexane.

Exemple 2



5-éthyl-3,4-diméthyloctane

II.6.1.2. Nom des radicaux ramifiés dérivés des alcanes

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

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

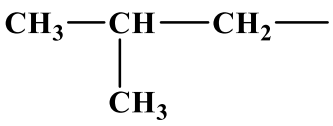
La seule différence réside dans la numérotation des atomes de carbones :

a) - La chaîne carbonée la plus longue inclut l'atome de carbone ayant une valence libre ;

b) - L'atome de carbone porteur de la valence libre porte le numéro 1 ;

c) - Toute ramification formée d'un groupe d'alkyle est nommée en préfixe précédé de l'indice de position.

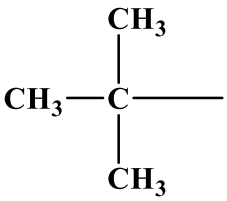
Exemple :



Le radicale propyle, ramification méthyle

Nom : 2-méthylpropyle

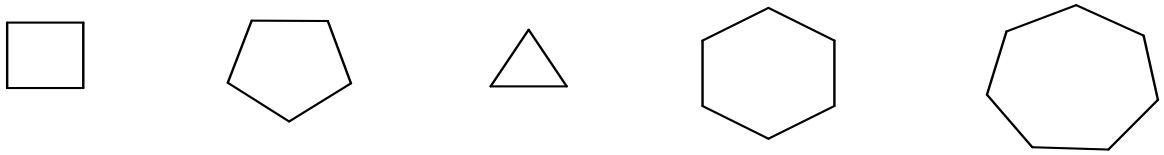
Certains noms de radicaux ramifiés sont toujours utilisés.



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

II.6.2. Hydrocarbure saturés cycliques ou cyclanes

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



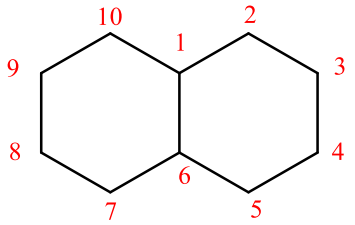
cyclobutane **cyclopentane** **cyclopropane** **cyclohexane**

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

Exemple :

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

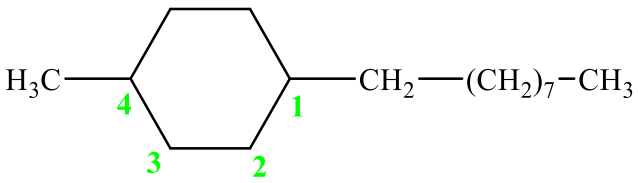
Exemple :



bicyclo [4. 4. 0]décane

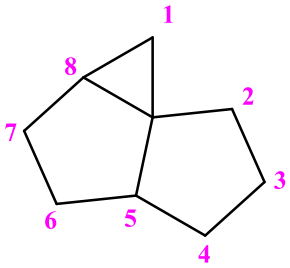
atome de C reliant les 2 cycles

Atomes de C libres de chaque cycle

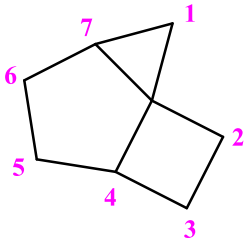


Le nombre de carbone de la chaine linéaire >au nombre de carbone de cycle. Donc la chaine principale est linéaire, le cycle est un radicale.

Le nom : 1-(4-méthylcyclohexyl) -nonane



Bicyclo [3. 2. 1] octane



Bicyclo [2. 2. 1] heptane

II.6.3. Hydrocarbures éthyléniques ou alcènes

II.6.3.1. Alcènes

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

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

1	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	→ **Numérotation correcte**
6	**5**	**4**	**3**	**2**	**1**	
CH_3—	CH=	CH—	CH_2—	CH_2—	CH_3	

-La chaîne la plus longue contenant la double liaison a six atomes de carbone ;

-La fonction alcène est affectée de l'indice le plus faible possible, ici 2, d'où le nom : héx-2-ène.

Certains alcènes ont gardé leur nom trivial :

Ethylène **éthène** $H_2C{=}CH_2$

propylène **propène** $CH_3{-}CH{=}CH_2$

amylène **2-méthyl-but-1-ène** $H_3C{-}CH_2{-}C(CH_3){=}CH_2$

II.6.3.2. Groupements dérivés des alcènes

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

$H_2C{=}CH{-}CH_2{-}$ $CH_3{-}CH{=}CH{-}$

allyle au lieu de: prop-2-ényle **propényle** au lieu de prop-1-ényle

$CH_2{=}CH{-}$

Vinyle au lieu de : éthènyle

II.6.4. Hydrocarbures acétyléniques ou alcynes

II.6.4.1. Alcynes

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

-La position de la triple liaison impose le sens de la numérotation.

Exemple

4 3 2 1

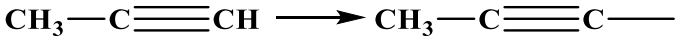
$CH_3{-}CH_2{-}C{\equiv}CH$ $CH_3{-}C{\equiv}C{-}CH(CH_3){-}CH_3$

but-1-yne 4-méthyl-pent-2-yne

II.6.4.2. Groupements dérivant des alcynes

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

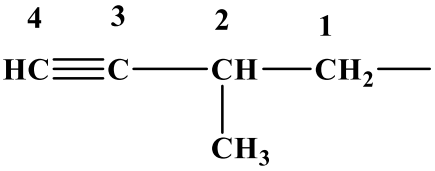
-La terminaison «**yne** » est remplacée par « **ynyle**»:



Propyne propynyle

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

Exemple :

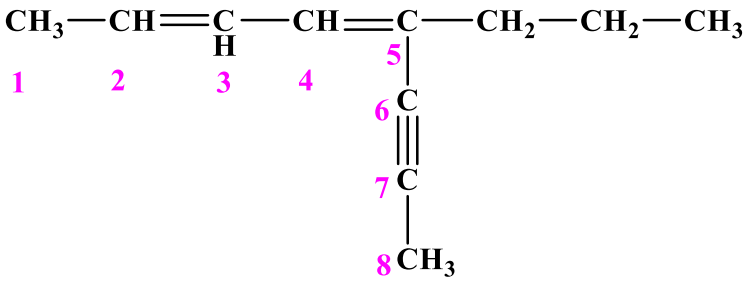


2-méthyl-but-3-ynyle

II.6.4.3. Composés comportant des doubles et triples liaisons

-La terminaison est « **ényne ».**

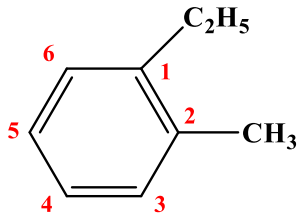
-Lorsqu'une molécule renferme à la fois une double et une triple liaison, celles-ci sont traitées à égalité sauf si les indices sont les mêmes dans les deux sens, auquel cas c'est la double liaison qui est prioritaire sur la triple pour le sens de la numérotation ou pour faire partie de la chaîne principale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



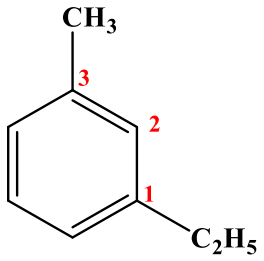
5-propylocta-2,4-dièn-6-yne

2) Le noyau benzénique est lié à deux substituants :

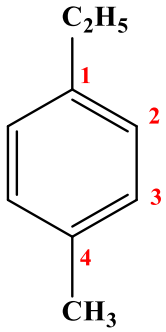
- on peut utiliser la terminologie ***ortho (o), para (p), méta (m)*** au lieu de deux indices :



1-éthyl-2-méthylbenzene
ou: *o*-éthylméthylbenzene



1-éthyl-3-méthylbenzene
ou: *m*-éthylméthylbenzene



1-éthyl-4-méthylbenzene
ou: *p*-éthylméthylbenzene

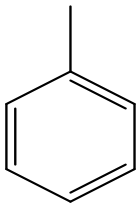
II.6.5. Hydrocarbures benzéniques

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

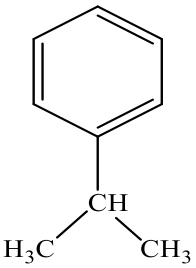
-Le nom de base de ces composés est généralement « benzène».

1)- Le noyau benzénique comporte un seul substituant :

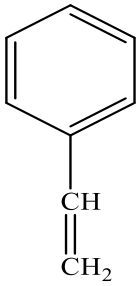
- Le substituant est nommé en préfixe suivi du nom de benzène :



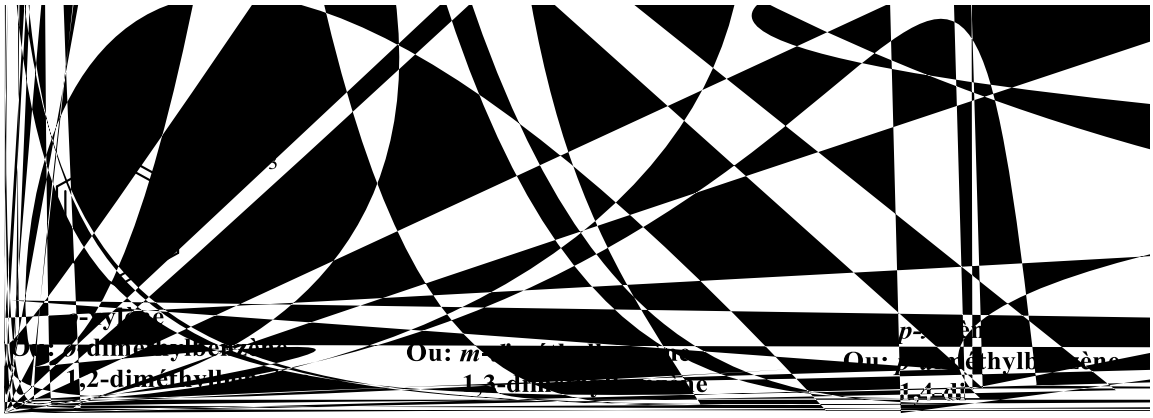
méthylbenzène
Toluène



isopropylbenzène
cumène

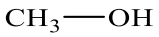


Ethénylbenzène
styrène

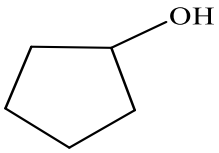


-La chaîne la plus longue contient l'atome de carbone porteur du groupe hydroxyle –OH, celui-ci est affecté de l'indice le plus faible et impose le sens de la numérotation. On nomme alors l'alcool en remplaçant le « e » terminal de l'alcane par **ol** :

Exemple

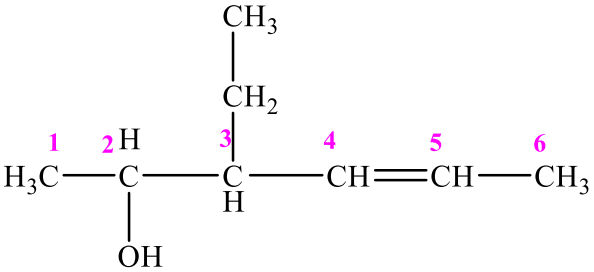


méthanol



-La fonction alcool peut faire partie d'un composé polyfonctionnel : Deux cas peuvent se présenter.

a- La fonction alcool est prioritaire



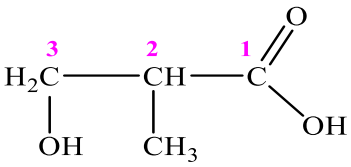
3-éthylhex-4-èn-2-ol

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

b- La fonction alcool n'est pas prioritaire

Elle est désignée par son préfixe « Hydroxy ».

Exemple : La fonction acide est prioritaire

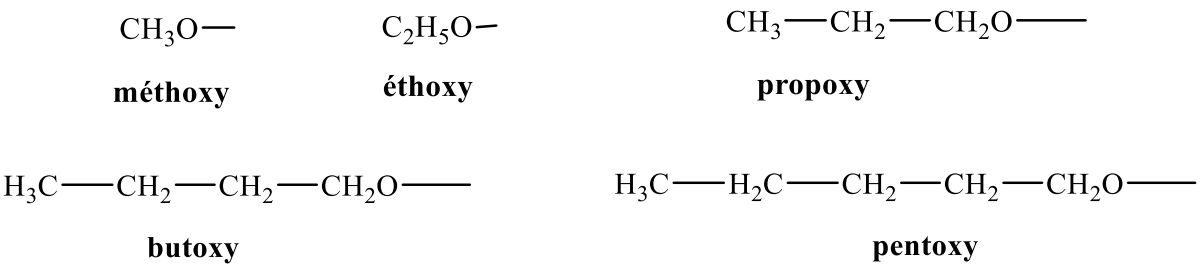


Acide 3-hydroxy-2-méthylpropanoique

II.6.7.1. Radicaux dérivés des alcools

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

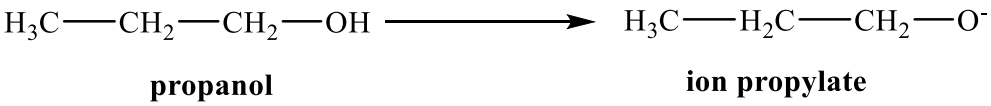
Exemple



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

CH_3-OH ⟶ CH_3O^- «ol» est remplacé par «olate».

Méthanol méthanolate



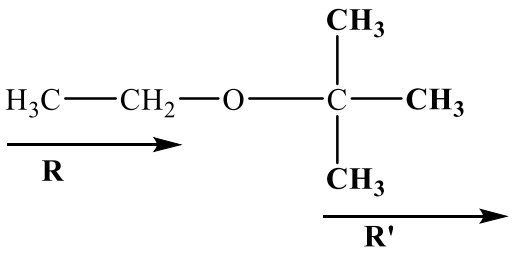
Le nom du groupe alkyle se termine par «ate».

II.6.8. Ethers R-O-R' (alkoxyalcanes)

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

-A priori, on peut considérer qu'il s'agit soit : du radical alkyloxy R-O- lié au groupe alkyle R', soit de R'-O- lié à R.

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



2-éthoxy-2-méthylpropane

- Les éthers-oxydes sont donc les alcoxyalcanes suivant cette première nomenclature.
- La deuxième nomenclature considère l'éther-oxyde comme un oxyde dérivant des deux groupes alkyles R et R'.

$$CH_3O-CH_3$$

oxyde de diméthyle

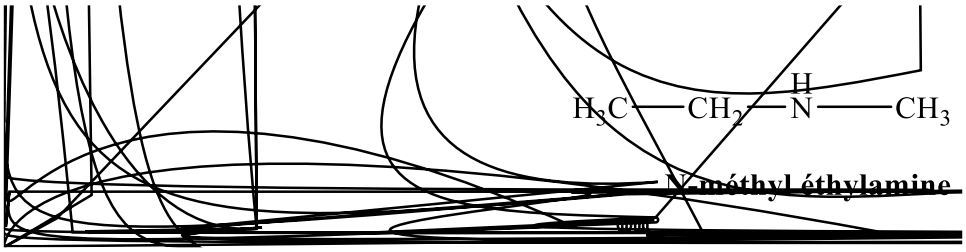
- Les groupes alkyle sont nommés dans l'ordre alphabétique.

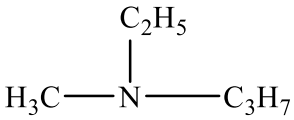
II.6.9. Amines R–NH2 (alcanamines)

On appelle amines les composés de formule générale **N**(R_1)(R_2)(R_3), dans lesquels les groupes R, sont soit un atome d'hydrogène, soit un groupe lié à l'atome d'azote par un atome de carbone.

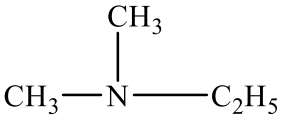
Les amines sont nommées en ajoutant le suffixe « amine » au nom de l'alkyle correspondant.

Pour **les amines secondaire (II) : R-NH-R'** et **tertiaire (III) :R-N-R'R''** le groupement ayant la chaine la plus longue est choisi comme chaine principale et les autres groupes sont considérés comme des substituants de l'azote, sont précédé de la lettre « N »





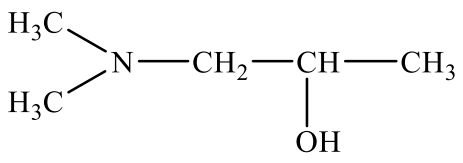
N-éthyl-N-méthylpropanamine



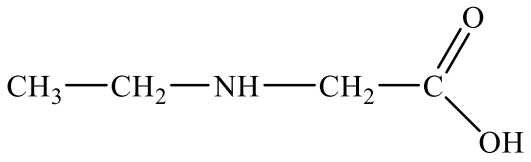
N,N-diméthyl éthanamine

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

Exemple 2



N, N-diméthyl-1-aminopropan-2-ol



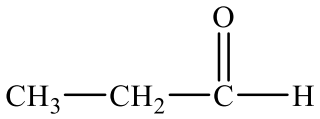
Acide N-éthylamino éthanoique

II.6.10. Aldéhydes R-CHO et cétones R-CO-R'

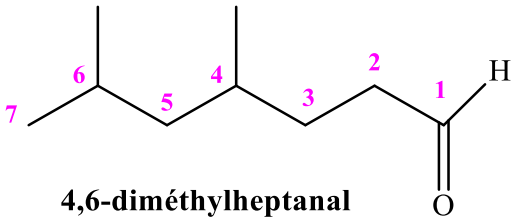
II.6.10.1. Aldéhydes

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

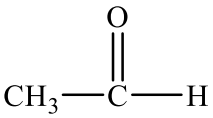
Les aldéhydes sont des composés organiques insaturés de formule générale **RCHO** ; les aldéhydes sont nommés à partir de l'alcane dont ils sont issus (en comptant l'ensemble des carbones y compris celui du groupe carbonyle) et en ajoutant le suffixe **« al »**. La fonction aldéhyde a priorité sur les alcools, la numérotation de la chaine principale s'effectue à partir du carbone de la fonction aldéhyde.



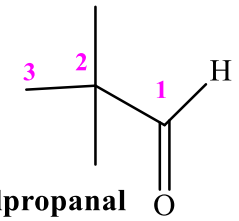
propanal



4,6-diméthylheptanal

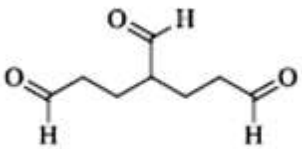


Ethanal

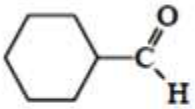


2,2-diméthylpropanal

Pour les aldéhydes cycliques, ou pour des molécules portant plus de deux fonctions aldéhyde, le suffixe « **–carbaldéhyde** » est utilisé.

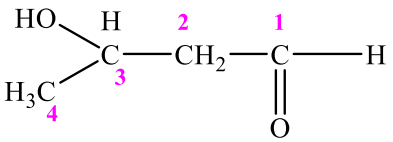


pentane-1,3,5-tricarbaldehyde

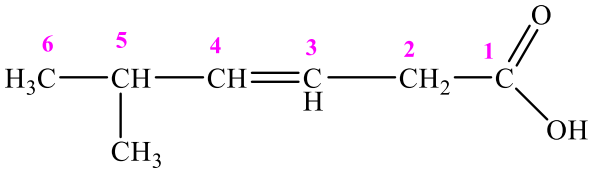


cyclohexanecarbaldéhyde

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

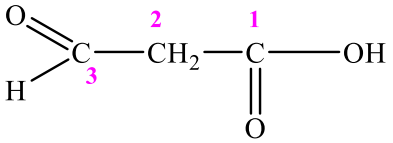


3-hydroxy butanal

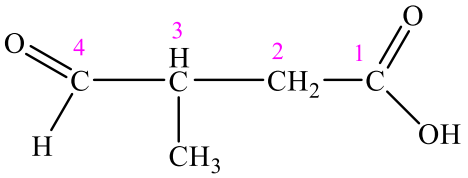


5-méthylhex-3-énal

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



Acide 3-oxo propanoique



Acide 3-méthyl-4-oxobutanoique

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

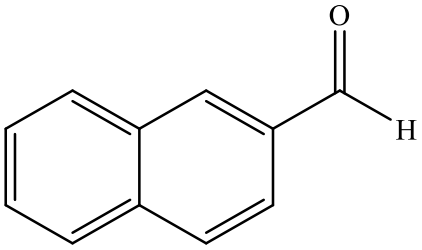
H-CHO : aldéhyde formique formaldéhyde

CH_3-CHO : aldéhyde Acétique Acétaldéhyde

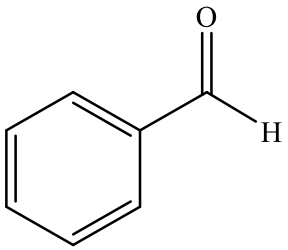
CH_3-CH_2-CHO : aldéhyde propionique propionaldéhyde

Noms communs de certains aldéhydes

-Les aldéhydes aromatiques sont nommés par leur nom commun.



2-naphtaldehyde



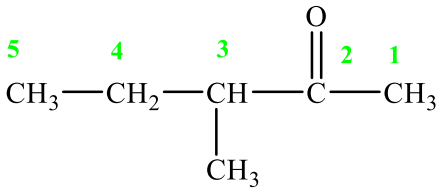
Benzaldéhyde

II.6.10.2. Cétones RCOR'

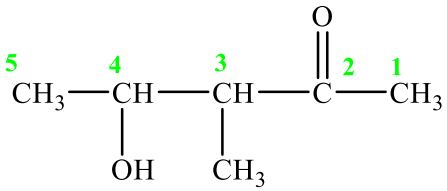
- Groupe principal : Suffixe = « **-one** »

Les cétones sont des composés organiques insaturés de formule générale **RCOR'**, Les cétones sont désignées par le suffixe « **one** ». La fonction cétone est prioritaire que les alcools et moins prioritaire que les aldéhydes.

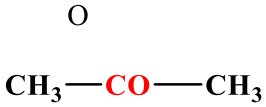
Exemple



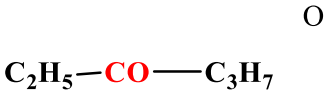
3-méthyl pentan-2-one



4-hydroxy-3-méthyl pentan-2-one

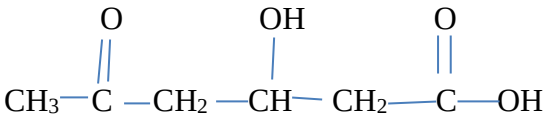


acétone
ou: propanone



éthylpropylcétone
hexan-3-one

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



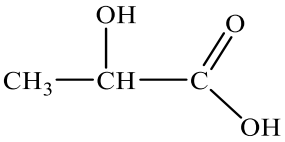
Acide 3-hydroxy-5-oxo hexanoïque.

II.6.11. Acides carboxyliques : R-COOH (acides alcanoïques)

Les acides carboxyliques sont des composés organiques insaturés de formule générale **RCOOH** ; désigner par le préfixe **« acide »** et le suffixe « **oique**».

Pour les acides cycliques, ou pour des molécules portant plus de deux fonctions acides, le suffixe « **–carboxylique »** est utilisé.

Exemple :



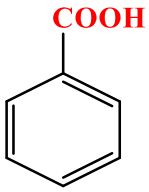
Acide 2-hydroxy propanoique

HCOOH

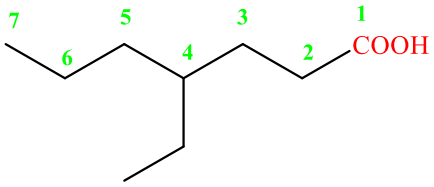
Acide méthanoique
ou: acide formique

CH_3COOH

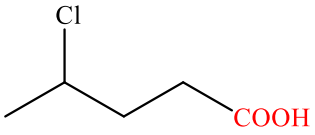
Acide éthanoique
ou: acide acétique



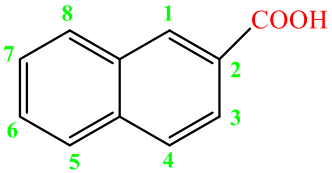
Acide benzoique



Acide 4-éthyl heptanoique



Acide 4-chloro pentanoique



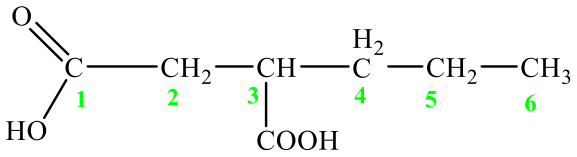
Acide naphtalène-2-carboxylique

Des noms triviaux sont utilisés pour de nombreux acides **Exemples**

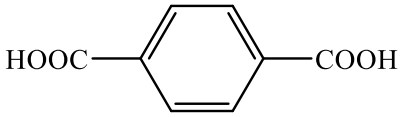
HCOOH **CH_3**

CH_3-CH_2-CH_2-COOH acide butyrique.

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



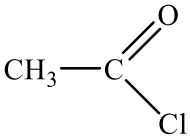
Acide 3-carboxy hexanedioique

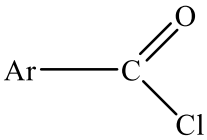


Acide benzène-1,4-dicarboxylique

II.6.12. Fonctions dérivées des acides carboxyliques

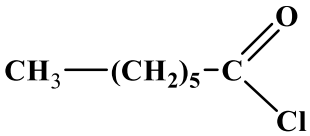
II.6.12.1. Chlorures d’acides



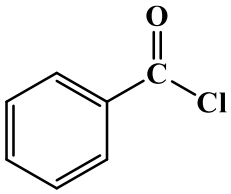


-Leurs noms dérivent de celui de l’acide carboxylique en remplaçant la terminaison « **–ique** » par « **–yle »,** on fait précéder le nom par « **halogénure de** »:

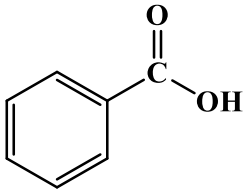
Exemple



Chlorure d'héptanoyle



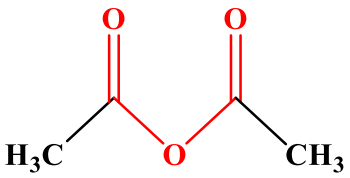
Chlorure de benzoyle



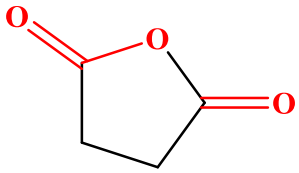
Acide benzoique

II.6.12.2. Anhydride d'acides RCOOCOR'

Les anhydrides résultent d'une réaction de déshydratation de deux molécules d'acides carboxyliques. Ils sont nommés comme les acides en se faisant précéder par le terme anhydride.



anhydride éthanoique
anhydride acétique



anhydride butanedioique
anhydride succinique

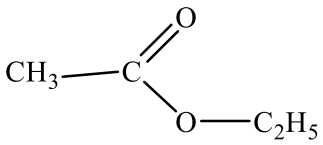
II.6.13. Esters RCOOR'

-On appelle ester le produit de la déshydratation entre le groupe hydroxyle d'un acide organique et celui d'un alcool. **Les esters** ont deux chaînes carbonées séparées par un atome d'oxygène.

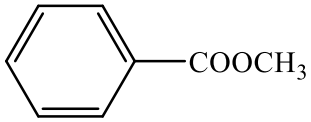
Les deux chaînes doivent être nommées séparément ; dans la dénomination d'un ester apparaît deux termes : l'un est un **alcanoate**, l'autre un groupe alkyle.

Le nom d'un ester comporte deux termes :

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



éthanoate d'éthyle

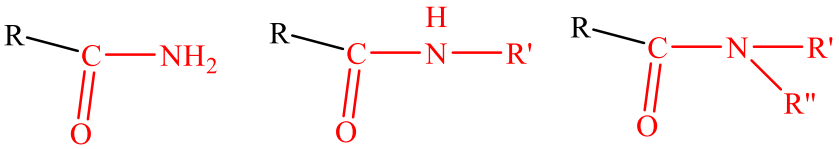


benzoate de méthyle

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

II.6.14. Amides $RCONH_2$ (alcanamides)

On appelle amides les composés contenant un, deux ou trois groupes alcoyles R-CO- reliés à un atome d'azote.

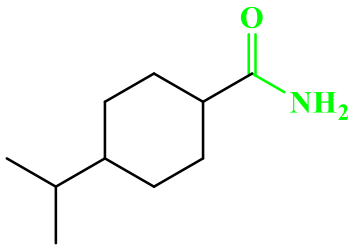


amide primaire amide secondaire amide tertiaire

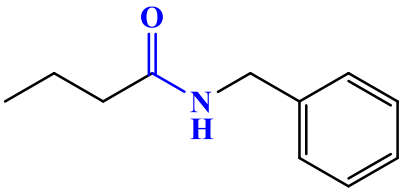
1. Les amides primaires sont nommés en ajoutant « **amide** » au nom de l'alcane.

2. Les amides secondaires et tertiaires sont nommés en identifiant d'abord les substituants de l'atome d'azote, puis en indiquant le nom de l'amide.

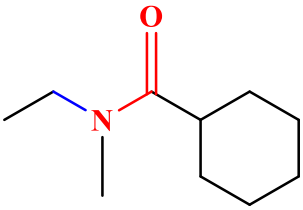
3. Si la fonction amide est portée par un cycle on remplace le suffixe « amide » par le suffixe « **carboxamide**».



4-isopropylcyclohexane carboxamide



N-benzylbutanamide

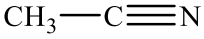


N-éthyl-N-méthylcyclohexanecarboxamide

II.6.15. Nitriles R–C≡N

Les nitriles portent le groupe -C≡N. Leur dénomination est effectuée en ajoutant le terme « **nitrile**» au nom de l'alcane dont ils dérivent (carbone de la fonction compris). Le terme « **cyano** » est utilisé parfois dans des composés polyfonctionnels. L'atome de carbone qui porte l'atome d'azote a le numéro 1.

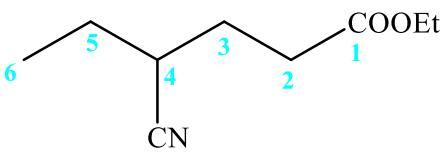
Exemple



éthanenitrile
ou: acétonitrile

pentanedinitrile

hexanenitrile

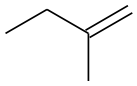


4-cyanohexanoate d'éthyle

Série 2

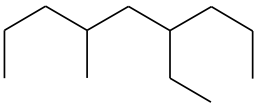
Exercice 1

a. Représenter les formules topologiques suivantes en formules semi-développées.

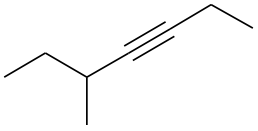


1

2

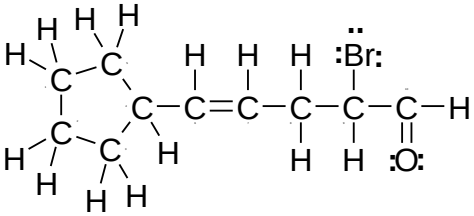


3

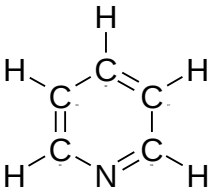


4

b. Représenter chaqu'une des formules suivantes en formules topologiques.



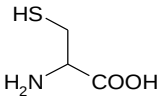
1



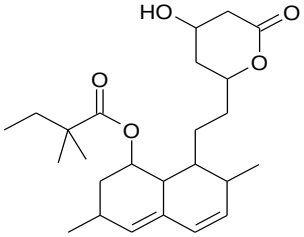
2

Exercice 2

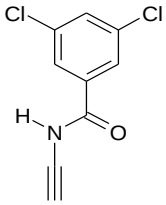
Encerclez et nommez les groupements fonctionnels présents dans la molécule suivante :



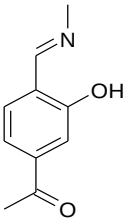
1



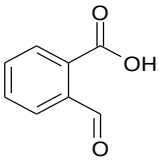
2



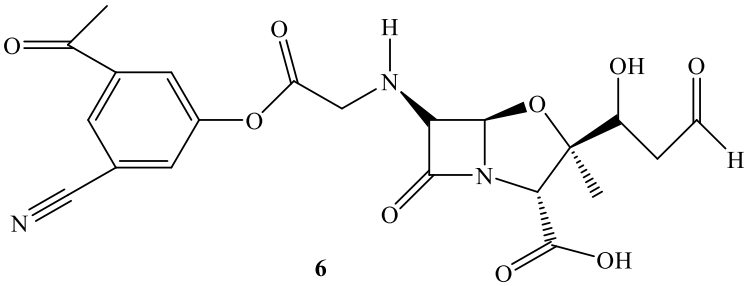
3



4



5



6

Exercice 03

Donner les formules topologiques des molécules suivantes :

1) 2-Hydroxyhex-1-én-4-yn-3-one

2) *N*-méthyl-*N*-propyl-2-formyl-5-iodooctanamide

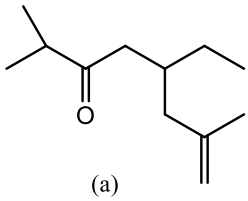
3) 6-Amino-3-chloro-5-hydroxyheptan-2-one

4) Acide 2-cyano-4-oxopent-2-énoïque

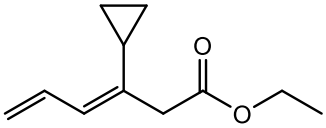
5) 2-Chloro-3-isopropylcyclobutanone

Exercice 04

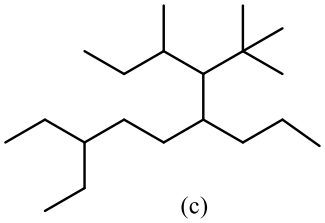
Donnez le nom systématique de chacune des molécules suivantes selon les règles de nomenclature de l'IUPAC :



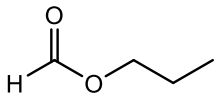
(a)



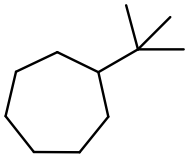
(b)



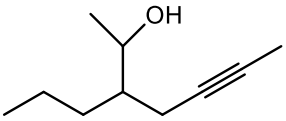
(c)



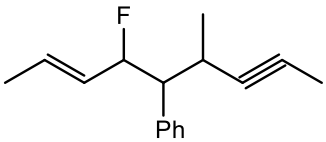
(d)



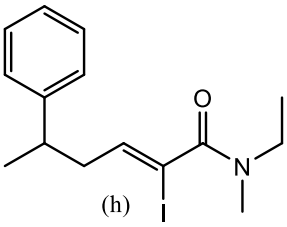
(e)



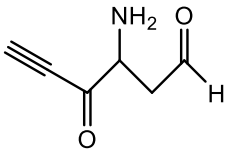
(f)



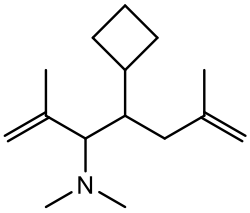
(g)



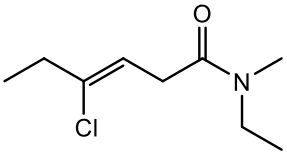
(h)



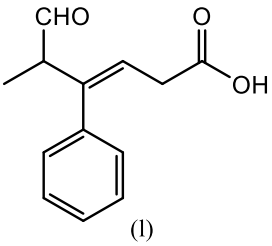
(i)



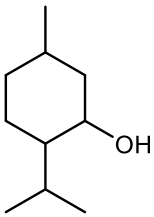
(j)



(k)



(l)



(m)

Introduction

Lorsque deux atomes du même élément sont liés entre eux, les deux électrons de la liaison sont localisés au centre de ces deux atomes. Par contre, sous l'influence d'atomes voisins, ces électrons peuvent se **déplacer**. Ces effets électroniques sont de deux types :

- Une simple polarisation de la liaison entre deux atomes liés : Effet inductif.
- Un déplacement d'électrons sur une (ou plusieurs) autre(s) liaison(s) : Effet mésomère.

III. La liaison polarisée

Lorsque les deux éléments qui constituent la liaison portent chacun une charge partielle de signes opposés (inférieure en valeur absolue à celle d'un électron), la liaison est dite polarisée et possède un moment dipolaire. On distingue deux types de polarisation :

a) La polarisation permanente d'une liaison (au repos, sans effet extérieur) résulte de la dissymétrie électronique des atomes qui la constituent et de son environnement moléculaire.

Par exemple la liaison C-F est toujours polarisée, le fluor porte une charge partielle négative et le carbone une charge positive, de même valeur absolue. Les électrons de cette liaison sont plus proches du fluor que du carbone.

b) La polarisation induite résulte d'effets extérieurs à la molécule. Par exemple, la Liaison **Br-Br** est a priorinon polarisée puisque les deux atomes qui la constituent sont identiques, et par conséquent les électrons de liaison sont situés au centre de la liaison. Lorsqu'une charge s'approche de la molécule de brome, et selon qu'elle est positive ou

négative, les électrons de liaison sont alors attirés ou repoussés vers l'un ou l'autre des atomes de brome, ce qui crée un dipôle, avec un **moment dipolaire induit.**

III.1. Effets inductifs

La polarisation de la liaison induit un déplacement d'électrons le long de la liaison**σ** : c'est l'effet inductif.**δ⁻**représente une charge formelle négative et **δ⁺**représente une charge formelle positive

CH_3-CH_2-CH_2-Cl

+δ +δ −δ

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

Exemple d'effet attracteur (-I) :

CH_3-CH_2-CH_2-Br

+δ +δ −δ

Ici, **Br** a un **effet inductif attracteur**, c'est-à-dire qu'il **attire les électrons** du radical buthyle.

Exemple d'effet donneur (+I) :

CH_3-CH_2-CH_2-MgBr

−δ +δ

Ici, le groupe '**MgBr**' est **donneur d'électrons**, ainsi le groupe buthyle va être plus riche en électrons.

On notera dans ces deux exemples que la polarité de la liaison carbone-hétéroatome est changée lorsque l'on passe d'un effet donneur à un effet attracteur.

La Fig. 10 montre bien les deux effets structuraux.

Effet électroatracteur -I
du brome sur le carbone

Effet électrodonneur +I
de l'hydrogène sur le carbone

Fig. 10. Les effets électrodonneur *+I* et électroattracteur *–I*.

Remarques :

- Il est important d'insister sur le caractère partiel des charges portées par les atomes formant un dipôle résultant d'un effet inducteur et qui suppose qu'aucun électron n'a été gagné ou perdu par ces deux atomes. C'est l'une des grandes différences qui existent avec un autre phénomène de délocalisation des charges appelé mésomérie.
- Autre point important : la présence de nombreuses charges partielles ou négatives dans une molécule ne doit pas faire oublier que la molécule est toujours électriquement neutre, ce qui signifie que ces charges induites positives et négatives ont une valeur absolue égale, et que leur somme algébrique s'annule. Cela n'empêche pas la présence dans la molécule de sites à forte densité électronique, et d'autres à faible densité électronique.

Tableau 7 : Groupements à effets inductifs

Substituants attracteurs (-I)	**Substituants donneurs (+I)**
$\rightarrow \overset{\oplus}{N}R_3 > \rightarrow \overset{\oplus}{P}R_3 > \rightarrow \overset{\oplus}{O}R_2 > \rightarrow \overset{\oplus}{S}R_2$ $\rightarrow \overset{\oplus}{O}R_2 > \rightarrow OH > \rightarrow OR$ $\rightarrow F > \rightarrow OR > \rightarrow NR_2$ $\rightarrow F > \rightarrow Cl > \rightarrow Br > \rightarrow I$ $\rightarrow C(=O)H > \rightarrow C(=O)R > \rightarrow C(=O)OR$ $\rightarrow OR > \rightarrow SR$ $\rightarrow HC\equiv CR > \rightarrow RC\equiv CR_2$ $\rightarrow NO_2 > \rightarrow CN$	**Métal** $R_3C \rightarrow > R_2CH \rightarrow R-CH_2 \rightarrow CH_3 \rightarrow$

III.1.1. Atomes ou groupes à effet inducteur électroattracteur (-*I*)

- les **halogènes** : **-Cl, -Br, -F…**
- les **groupes neutres** constitués à partir d'un **hétéroatome bi ou trivalent : -O-R, -S-R, -N(RR')…**

- les **groupes chargés positivement** constitués à partir d'un hétéroatome bi ou trivalent : **-$^+$O(RR'), -$^+$S(RR'), -$^+$N(RR'R'')**… l'effet de ce type de groupes est particulièrement puissant.
- Les groupes constitués d'un carbone lié à un ou plusieurs hétéroatomes électronégatifs : **alcool, amine, éther, cétone**…
- les groupes, chargés ou non, constitués de plusieurs hétéroatomes électronégatifs **: -NO, -NO_2, -SO_3H… (effet inducteur fort)**.
-les **groupes dérivés d'alcènes, d'alcynes, ou du benzène** (et leurs dérivés polycycliques ou tout autre cycle aromatique : dérivés d'alcènes, dérivés d'alcynes, dérivés du benzène…

III.1.2. Groupes à effet inducteur électrodonneur (+*I*)

Les groupes à effet inducteur électrodonneur (+*I*), sont en nombre moins important que ceux à effet inducteur électroattracteur (- *I*). Ce sont des groupes alkyles. Leur propriété provient de la faible électronégativité des atomes d'hydrogène (χ = 2,1) par rapport à celle du carbone (χ = 2,5) qui rapproche les doublets de liaison C-H du carbone. Plus un groupe alkyle aura de liaisons C-H sur un nombre restreint d'atomes de carbones, plus ce groupe aura un effet inducteur électrodonneur important. Ainsi, le groupe ***tertio*butyle (*t*-Bu)** exerce l'effet le plus fort par rapport aux groupes ***iso*propyle (*i*-Pr)** et **méthyle (Me).**

Remarque : les liaisons covalentes formées entre le carbone et quelques métaux comme le lithium, le magnésium, le cobalt ou le cuivre présentent aussi un effet inducteur électrodonneur (+*I*).

Il est à noter que les liaisons C-Li peuvent avoir, dans les solvants très polaires, un fort caractère ionique.

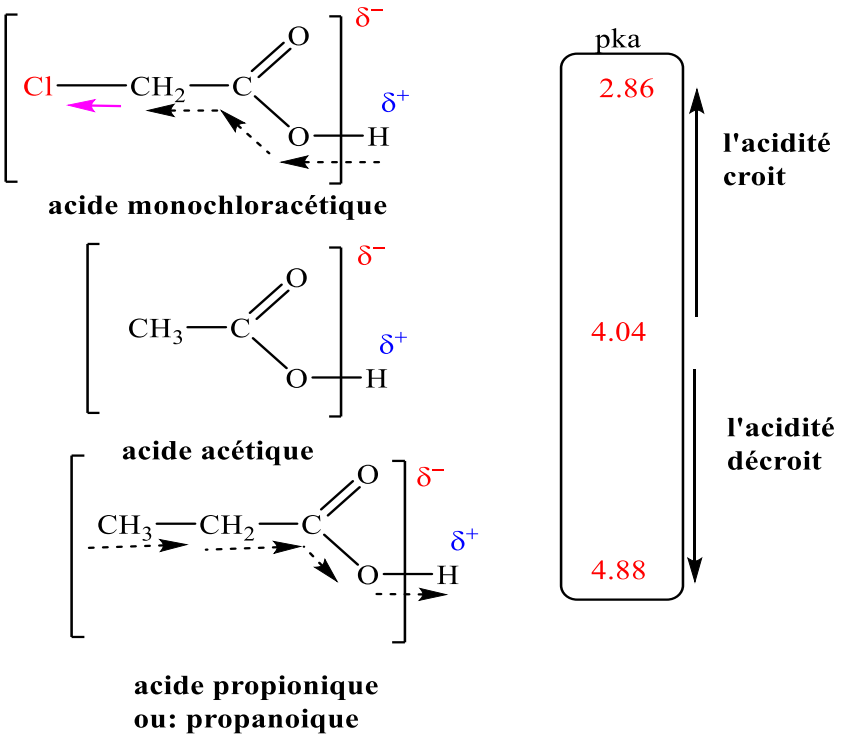
III.2. Impacts concrets de l'effet inductif

Trois propriétés chimiques des composés organiques sont influencées par l'effet inductif : l'acidité, la basicité et la stabilité des intermédiaires réactionnels. Cette dernière sera étudiéedans le dernier chapitre sur la réactivité chimique.

a) L'acidité des composés organiques

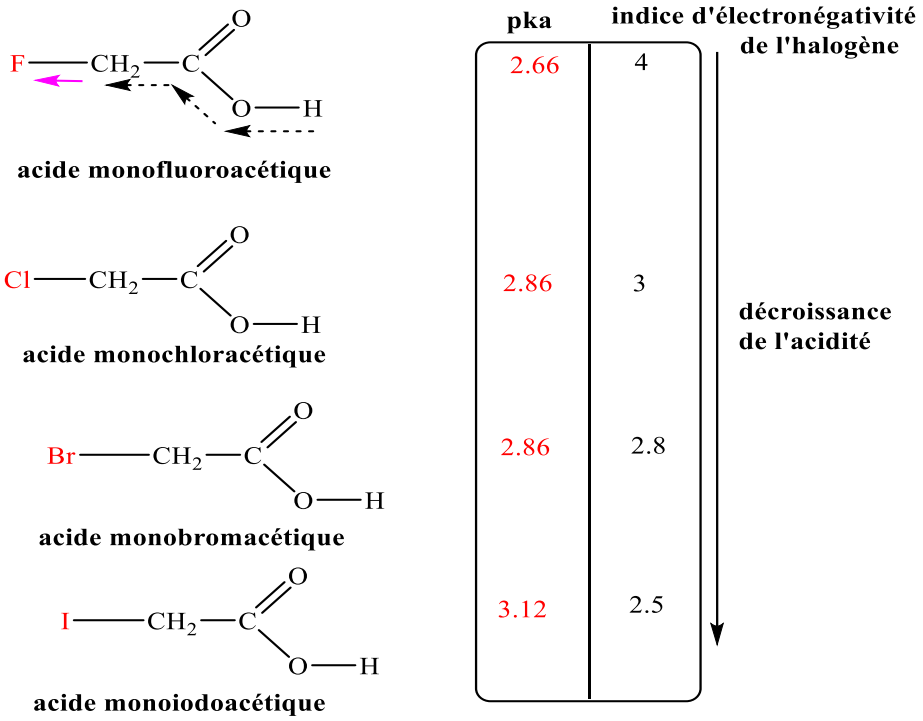
On peut démontrer facilement l'influence des groupes –I ou +I en étudiant les pKa d'acides substitués par un groupe de cette nature. La valeur du pKa définit la force de l'acide : plus le pKa est faible, plus l'acide est fort, ce qui correspond à une polarisation élevée de la liaison

OH avec libération facilitée en milieu aqueux d'un ion hydroxonium, **H_3O^+,** à côté de l'anion carboxylate, $RCOO^-$, pour un acide organique.



La présence d'un groupement donneur (Effet +I) aura tendance à diminuer l'acidité du composé par augmentation de la densité électronique sur l'oxygène du groupement O-H. La polarisation de la liaison O-H diminuera, la rupture de cette liaison sera moins favorisée, et l'acidité sera diminuée. Inversement, la présence d'un groupement attracteur (Effet -I) va augmenter l'acidité car l'oxygène avide d'électron (très électronégatif) va attirer d'autant plus fortement le doublet de la liaison O-H. La polarisation de la liaison O-H augmentera, cette liaison sera donc d'autant plus facile à casser, et le composé sera donc plus acide.

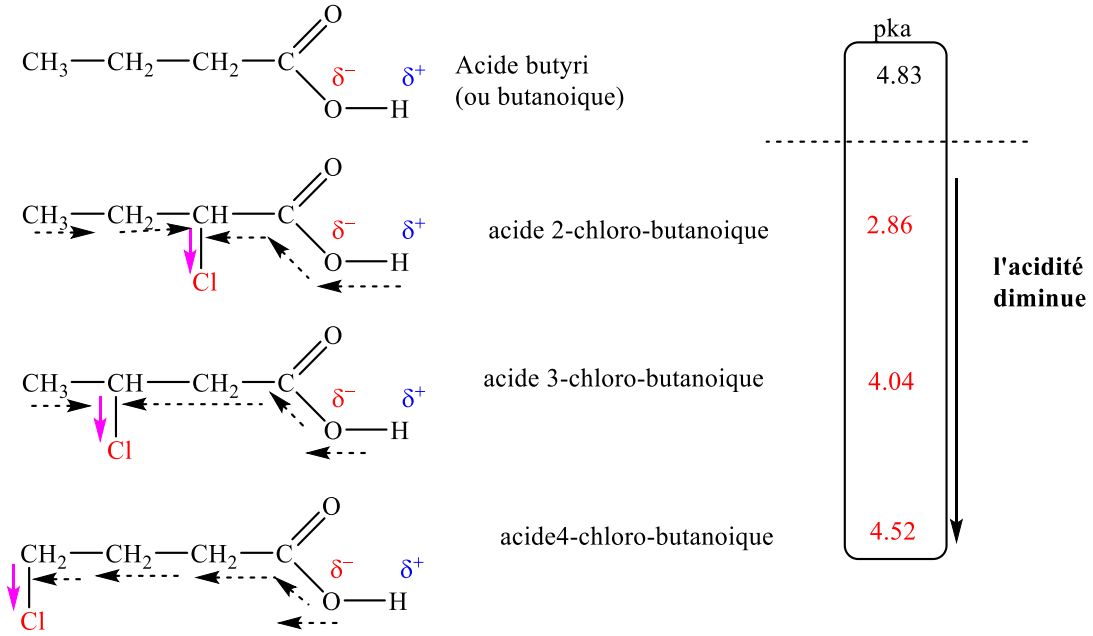
- Parmi les quatre acides monohalogénés dérivés de l'acide acétique, et en fonction de leurs pKa, on observe le classement suivant des effets inducteurs(**– I): F > Cl = Br > I,** en rapport avec les indices d'électronégativités de ces atomes fournis dans ce tableau :



Trois facteurs distincts doivent être considérés lors de l'étude de l'acidité des composés organiques en fonction de l'effet inductif :

1. L'électronégativité de l'atome générant l'effet inductif : L'élément le plus électronégatif engendre un effet inductif attractif très important, accroît ainsi, le caractère acide de la molécule et inversement pour l'effet inductif donneur.

2. Son éloignement de la fonction organique : Plus l'atome créant l'induction est loin de la fonction organique, plus l'acidité sera faible, comme le montre la figure suivante :



3. Le nombre d'atomes impliqués : L'effet inductif est amplifié par le nombre d'atomes électroattracteur ou électrodonneur, par exemple :

	pKa	
CH_2Cl-COOH	2,86	croissance de l'acidité
$CHCl_2$-COOH	1,29	
CCl_3—COOH	0,65	
$(CH_3)_2$–CH—COOH	4,86	décroissance de l'acidité
$(CH_3)_3$–C—COOH	5,05	

b) La basicité des composés organiques

La basicité des composés organiques est caractérisée par la constante pk_b; plus elle est faible plus la basicité est forte ; une base est une substance donneuse de doublets d'électrons, plus les doublets d'électrons sont disponibles, plus la molécule sera basique. L'effets inductif donneur peut augmenter la densité électronique autour d'un atome portant un doublet libre, favorisant le caractère basique du composé ; et inversement pour l'effet inductif attractif.

Astuce :

Pour se rappeler : Donneur Diminue l'acidité et Attracteur Augmente l'acidité.

Pour la basicité, logiquement c'est le contraire de l'acidité.

III.3. Transmission de l'effet inducteur à travers une chaîne carbonée

III.3.1. Cas des liaisons σ

Généralement, l'effet inducteur exercé par un groupement **–*I*** ou **+*I*** sur une chaîne constituée uniquement de liaisons σ, comme dans les alcanes linéaires, se transmet en diminuant progressivement pour s'annuler généralement à une distance de trois carbones.

III.3.2. Cas des liaisons π

Les électrons qui constituent les liaisons π ont la particularité d'être « plus mobiles » que les électrons des liaisons σ. La conséquence de cette propriété est la transmission quasi-intégrale de l'effet exercé par un groupe inducteur lié à un carbone d'une double liaison, vers l'autre carbone de celle-ci.

III.4. Effets mésomères

Les effets mésomères sont dus à la délocalisation des électrons π et des doublets non partagés (doublets libres n), qui ne sont séparés que par une liaison σ (conjugaison). La structure électronique sera représentée par un ensemble de formes limites de résonance.
Les différentes formes mésomères sont reliées graphiquement entre elles par une flèche à double sens (⟷).
Les mouvements électroniques sont induits grâce à un phénomène dit de conjugaison ou de résonance entraînant une stabilisation de la molécule.

Remarque :
Les effets électroniques mésomères sont des effets plus importants que les effets inductifs, exception faite du fluor dont la très grande électronégativité occulte sa capacité à donner des électrons. Il existe souvent une confusion entre les effets inductifs et les effets mésomères. Ceci est dû au fait qu'un groupement présente potentiellement en même temps un effet inductif et un effet mésomère. Pour éviter cette confusion, il faut regarder le squelette carboné de la molécule. S'il ne présente que des liaisons covalentes σ, seuls les effets inductifs peuvent agir. Pourquoi ? Parce que les effets mésomères ne concernent que :

- Les électrons π, les doublets non liants et les charges,
- Le squelette carboné des molécules présentant une conjugaison,
- Le déplacement des électrons en respectant la règle de l'octet.

III.4.1. La conjugaison

La conjugaison est une alternance de simples et doubles liaisons ou de doublet d'électrons simple liaison-double liaison. Dans le cas des molécules cycliques, la conjugaison participe à l'aromaticité de la molécule.

III.4.2. La délocalisation

La délocalisation d'un doublet libre ou d'électrons π nécessite une conjugaison, de manière à positionner les électrons dans des orbitales parallèles entre elles. Le recouvrement latéral des orbitales permet le transfert des électrons d'une orbitale à l'autre.

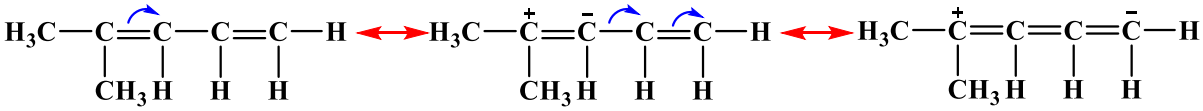
III.4.3. Charge positive, simple liaison, liaison multiple (π-σ-π) 1er cas

Dans ce cas, on distingue deux types de catégories : conjugaison des électrons π avec une liaison **covalente polaire** et conjugaison des électrons π avec une liaison **covalente non polaire.**

- ✓ **Conjugaison des électrons π avec une liaison covalente non polaire** :

Pour déterminer les formes limites, il faut commencer par la forme qui donne le **carbocation le plus stable** ; ce dernier est un intermédiaire réactionnel où **un carbone porte une charge positive**, ayant subi la perte d'un de ses électrons de valence.

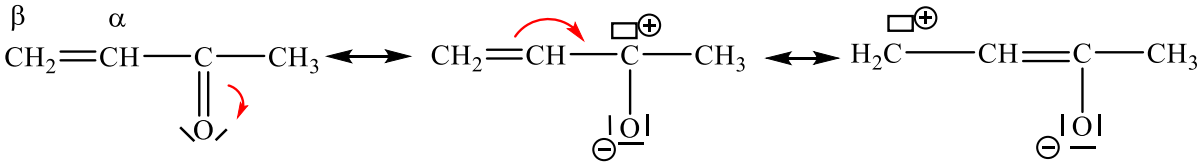
Exemple : le penta-1,3-diène



- ✓ **Conjugaison des électrons π avec une liaison covalente polaire :**

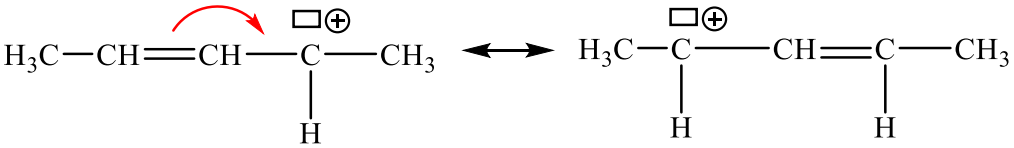
Pour déterminer les formes limites, il faut cibler la liaison la plus susceptible de se rompre c'est-à-dire la liaison la plus polaire, dans l'exemple suivant les électrons sont dirigés vers l'atome d'oxygène en raison de son électronégativité élevée :

Exemple : cétone α, β-insaturée



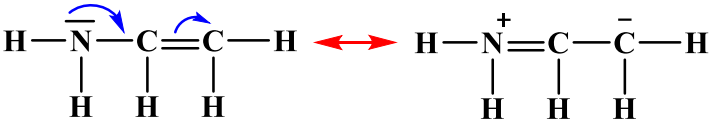
III.4.4. Charge positive, simple liaison, liaison multiple (+ -σ-π) 2eme cas

Dans le 2eme cas, une seul flèche courbe doit être tracée ; elle débute à l'endroit le plus riche en électrons (la double liaison) et se termine sur la liaison simple voisine de la charge positive, **exemple :**



III.4.5. Doublet d'électrons libre, simple liaison, liaison multiple (n-σ-π) 3eme cas

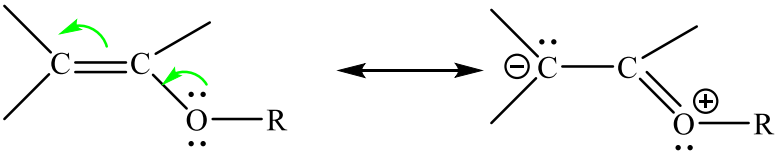
Dans le 3eme cas, la délocalisation des électrons débute par le doublet d'électrons libre, puis la répulsion électronique favorise le déplacement des électrons π, **exemple** :



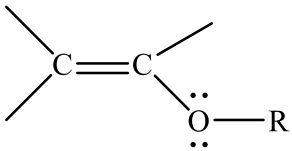
Comme pour l'effet inductif, le sens de l'effet mésomère d'un atome ou d'un groupe sera compté positif ou donneur **(+M)** s'il cède des électrons vers une liaison, négatif ou attracteur dans le cas contraire **(-M)**. L'effet mésomère a une intensité et une influence beaucoup plus importantes que l'effet inductif. Si les deux effets sont de même signe, ils s'ajoutent, s'ils sont de signe contraire, l'effet mésomère impose son influence.

a) Groupements à effet mésomère donneur (+M)

Les groupements mésomères donneurs sont représentés ci-dessous (les flèches montrent les déplacements électroniques)

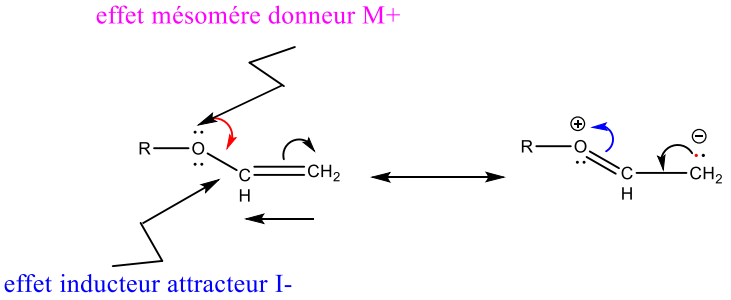


éther vinylique



thioéther vinylique

-Les groupes à effet électroattracteur (– M) ont aussi un effet (+ I).



L'Effet mésomère est dans la majorité des cas, plus puissant que l'effet inducteur.

Effet Mésomère > Effet Inductif.

Remarque :

*Le groupement « H » est ni donneur ni attracteur, donc sans effet.

*Plus le nombre de formes limites d'une molécule est grand plus elle est stable.

- **Comment connaitre si un groupement est donneur ou attracteur ?**

Pour cela on applique le test de donneur. **Un groupement est considéré donneur si :**

1) C'est un alkyl (une chaine de C) : Dans ce cas c'est un donneur par effet inductif.

2) Il possède un doublet conjugué : Dans ce cas c'est un donneur par effet mésomère.

Conséquences :

Si le doublet est libre l'atome devient attracteur par effet inductif (le plus électronégatif attire les électrons vers lui).

Comme l'effet mésomère est très important devant l'effet inductif, alors le donneur par effet mésomère a toujours plus d'effet sur l'acidité et donnera le moins acide. Par contre l'attracteur par effet mésomère donnera la molécule la plus acide.

On peut classer tous les effets dans le schéma suivant :

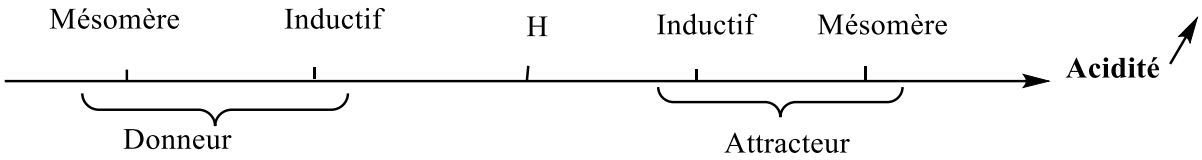


Schéma 1 : Classement des effets.

Série 3

Exercice 01

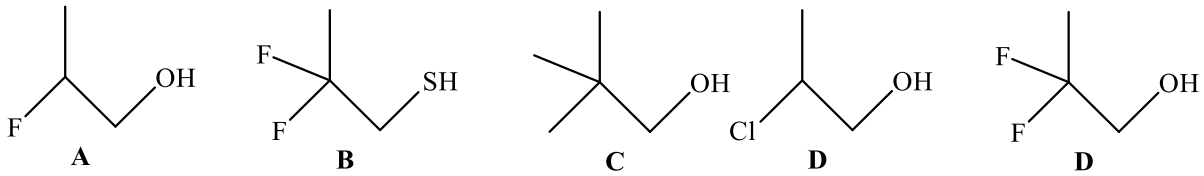
Préciser pour chacun des groupements suivants, la nature des effets électroniques (inductif +I, -I, et/ou mésomère +M, -M) :

$-OCH_3$, $-COCH_3$, $-COOCH_3$, $-OCOCH_3$, $-CCl_3$, -COCl, CN

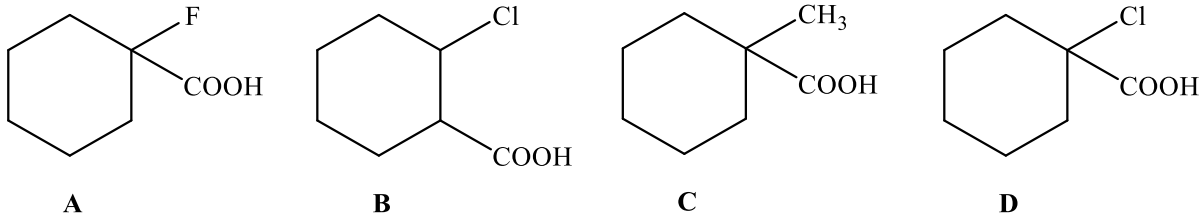
$-NH_2$, $-NO_2$, $-NHCOCH_3$, $-NEt_2$, $-N^+(CH_3)_3$, $-CH_3$.

Exercice 02

1/ Classer les molécules suivantes par ordre **d'acidité décroissante** :

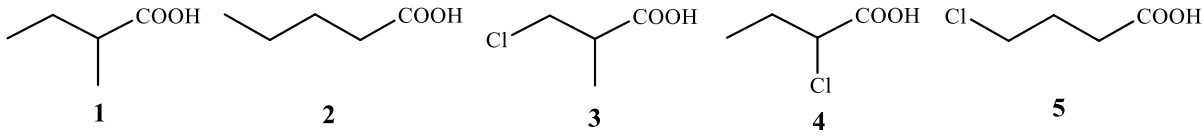


2/ Classer les molécules suivantes par ordre **d'acidité croissante** :

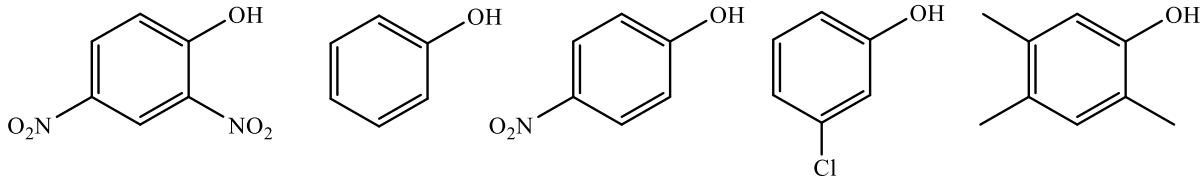


Exercice 03

1/ Classer les 5 composés suivants par ordre de **pKa décroissant**



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



Exercice 04

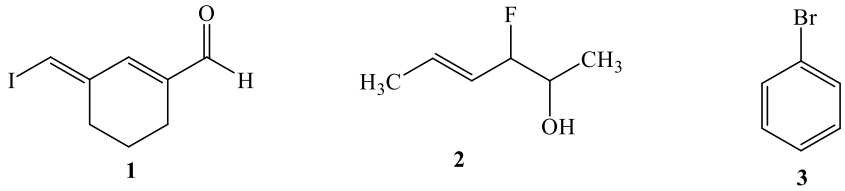
1/ Classer les molécules suivantes par ordre **de basicité croissante** en justifiant votre choix :

NH_3, Cl_3CCH_2-NH_2, CH_3CH_2-NH_2, $(CH_3CH_2)_2NH$.

2/ L'aniline sera-t-elle plus ou moins basique que la methanamine CH_3NH_2 ? Justifier votre réponse.

3/ Donnez toutes les formes limites et l'hybride de résonance des molécules suivantes.

-Quelle est la molécule le plus stable ? justifier votre réponse.



IV. Analyse élémentaire :

IV.1. Détermination de la formule brute

Soit une molécule A (Cx Hy Oz Nt) de masse molaire M_A. Le pourcentage en masse de chaque élément constitutif de cette molécule est donné par la relation suivante :

$$X\% = \frac{Mx.n}{MA}.100$$

$$\frac{MA}{100} = \frac{Mx.n}{X\%}$$

Avec : Mx =masse de l'élément X et n nombre d'atome de X.

En appliquant cette relation à tous les autres éléments, on obtient : Où x, y, z et t sont le nombre d'atomes de C, H, O et N dans la molécule A.

$$\frac{MA}{100} = \frac{Mc.x}{C\%} = \frac{MH.y}{H\%} = \frac{Mo.z}{O\%} = \frac{MN.t}{N\%}$$

%C + %H + %O +%N = 100

$$\frac{MA}{100} = \frac{12.x}{C\%} = \frac{y}{H\%} = \frac{16.z}{O\%} = \frac{14.t}{N\%}$$

Ou x,y,z et t sont le nombre d'atomes de C, H, O et N dans la molécule A.

L'analyse élémentaire pondérale d'un composé organique CxHyOz donne en pourcentage : %C= 80.6, %H= 7.46. M la masse molaire est de l'ordre de 135 g/mole. Quelle est la formule brute de ce composé ?

$$\frac{MA}{100} = \frac{Mc.x}{C\%} \qquad x = \frac{MA.C\%}{100Mc} = \frac{135.80.6}{12.100} = 9$$

$$\frac{MA}{100} = \frac{MH.y}{H\%} = \frac{y}{H\%} \qquad y = \frac{135.7,46}{100} = 10$$

%O = 100 – (%C + % H) = 100 – (80.6 + 7.46) = 11.94%

$$\frac{MA}{100} = \frac{Mo.z}{O\%} \qquad z = \frac{MA.O\%}{100Mo} = \frac{135.11.94}{16.100} = 1$$

La formule brute de ce composé est **$C_9H_{10}O$**

Exemple

L'analyse élémentaire d'un composé organique montre qu'il contient 84 % de carbone et 16 % d'hydrogène. Choisir, parmi les formules moléculaires suivantes, celle en accord avec cette composition.

1) **$C_6H_{14}O_2$;** 2) **C_6H_{10} ;**3) **CH_4O;**4) **$C_{14}H_{22}$;** 5) **C_7H_{16}.**

Solution

D'après l'analyse élémentaire le composé n'est constitué que de carbone et d'hydrogène. En effet, la somme des pourcentages indiqués totalise 100 %. Les formules moléculaires **1 et 3** sont donc à exclure.

Calcul des masses molaires relatives aux différentes formules moléculaires **2, 4 et 5** :

2) **C_6H_{10}** ; M_2 = 82 g.mol^{-1}

4) **$C_{14}H_{22}$** ; M_4 = 190 g.mol^{-1}

5) **C_7H_{16}** ; M_5 = 100 g.mol^{-1}

- **Cas de la formule moléculaire 2 :** Pour le carbone, on peut poser l'égalité

$$\frac{100}{M2} = \frac{84}{12.6}$$

D'où M_2 = 85,7 et non 82 g.mol^{-1}

- **Cas de la formule moléculaire 4 :** Pour le carbone, on peut poser l'égalité

$$\frac{100}{M4} = \frac{84}{12.14}$$

d'où M_4 = 200 et non 190 g.mol^{-1}

La formule moléculaire du composé analysé n'est donc pas $C_{14}H_{22}$

- **Cas de la formule moléculaire 5 :** Pour le carbone, on peut poser l'égalité :

$$\frac{100}{M5} = \frac{84}{12.7}$$

D'où M_5 = 100 g.mol^{-1}

Vérifions pour l'hydrogène. On peut poser l'égalité

$$\frac{100}{M5} = \frac{16}{1.16}$$

d'où M_5 = 100 g.mol^{-1}

La formule moléculaire du composé analysé est donc C_7H_{16}.

IV.2. Détermination de l'indice d'insaturation

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

- C'est un calcul qui permet d'avoir quelques indications sur la structure d'une molécule.

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

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

Exemple :

Soit l'hydrocarbure de formule brute C_4H_6.

i= 1+ $2x4 - 6/2$= 2 insaturations

$$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$$

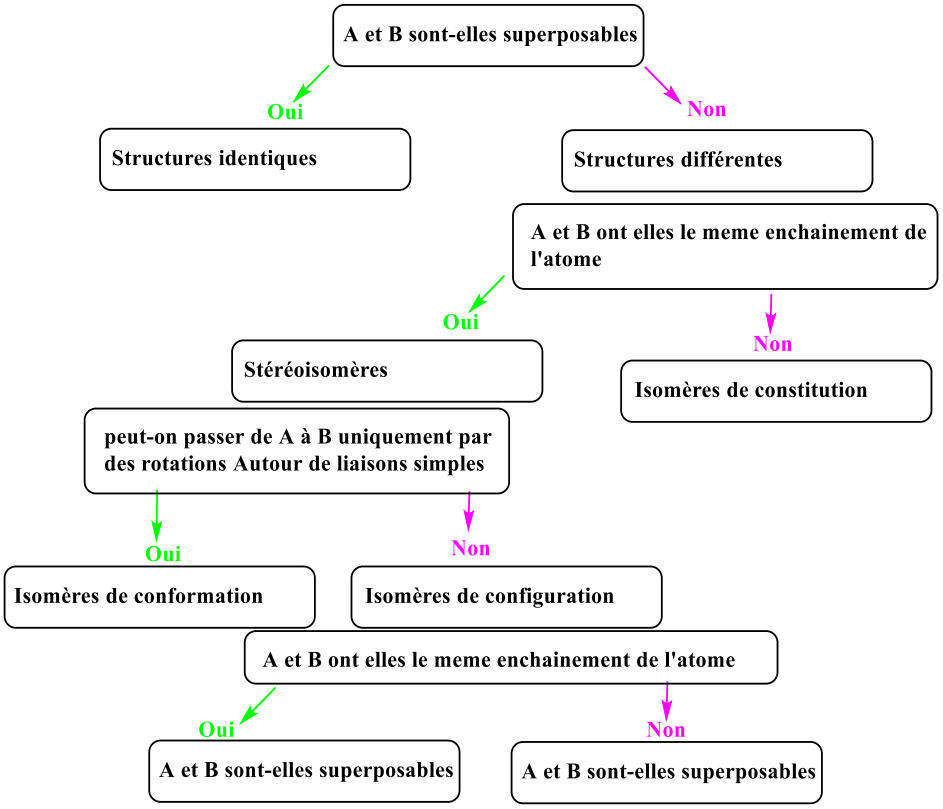
buta-1,3-diène (double liaison)

IV.3. Définition de l'isomérie

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

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

- L'isomérie plane (structurale ou de constitution)
- L'isomérie stérique ou stéréoisomérie.



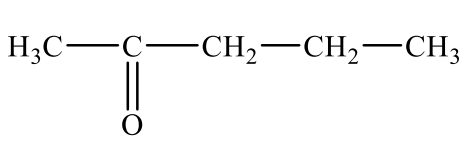
IV.3.1. Isomérie structurale (ou de constitution)

Deux isomères de constitution ont même formule brute mais des formules planes différentes. Dans cette isomérie on distingue trois types :

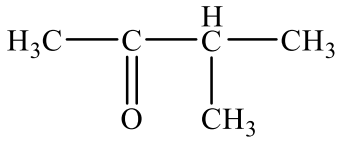
a) Isomérie de squelette ou de chaîne

Les composés diffèrent par leur chaîne carbonée (ramifications)

Exemple



pentan-2-one

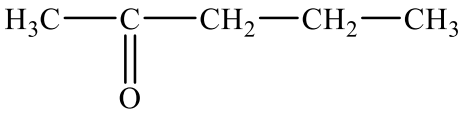


3-methylbutan-2-one

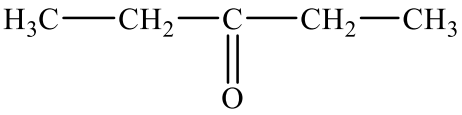
b) L'isomérie de position

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

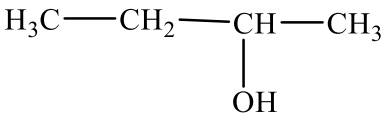
Exemple



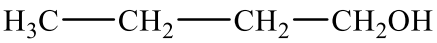
pentan-2-one



pentan-3-one



butan-2-ol



n-butanol

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

Exemple

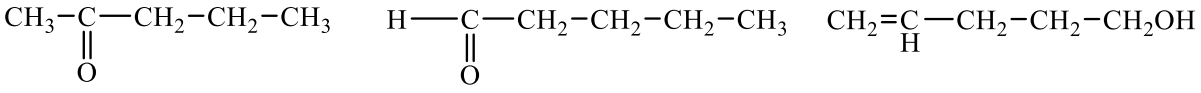
Pentan-1-ol, la température d'ébullition est 140°C.

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

c) Isomérie de fonction

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

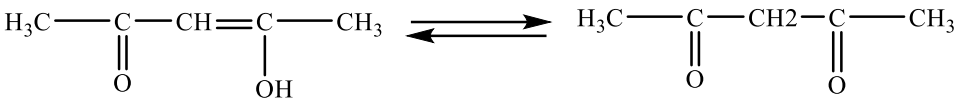
Exemple : $C_5H_{10}O$

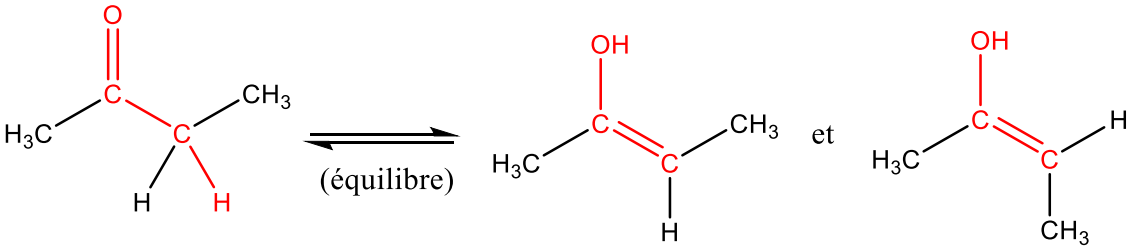


pentan-2-one **pentanal** **pent-4-èn-1-ol**

➢ Tautomérie :

- La tautomérie est un cas particulier de l'isomérie de fonction. Deux tautomères sont deux isomères de fonction en équilibre entre eux.
- L'isomérision présente dans les dérivés carbonyles. Deux composés sont en équilibre chimique rapide par migration d'un atome d'hydrogène et transformation d'un groupe fonctionnel. C'est le cas de la tautomérie céto-enolique rencontrée par exemple dans les aldéhydes ou les β.-dicétones.





cétone
butan-2-one

isomère (Z) **énols** **isomère (E)**
but-2-èn-2ol

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

IV.3.2. Stéréoisomèrie

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

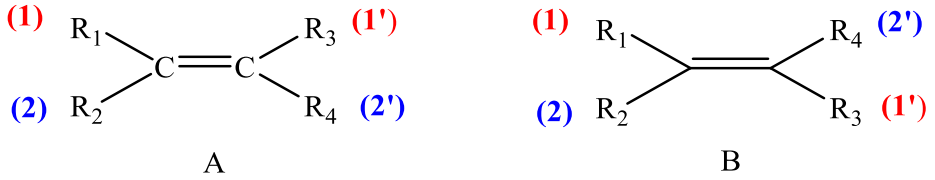
IV.3.2.1. Isomérie de configuration

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

* Isomérie géométrique
* Isomérie optique.

IV.3.2.1.1. Isomérie géométrique (Isomérie spatiale ou stérique)

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

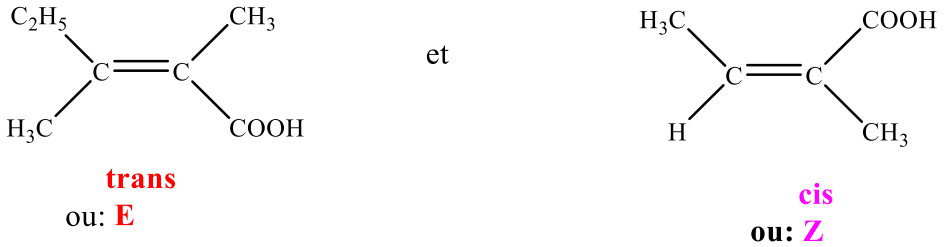


Ce type d'isomérie ne peut exister que si $R_1 \neq R_2$ et $R_3 \neq R_4$.

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

Exemple :

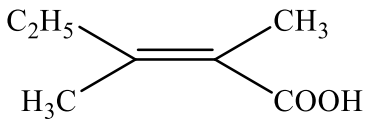
- Pour nommer sans ambiguïté une configuration donnée, on introduit une nouvelle nomenclature Z ou E. elle repose sur un classement des substituants basée sur les numéros atomiques des atomes successifs constitutifs de chaque substituant, donc :
- Sur chaque atome de carbone doublement lié on détermine le substituant prioritaire.



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

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

Exemple



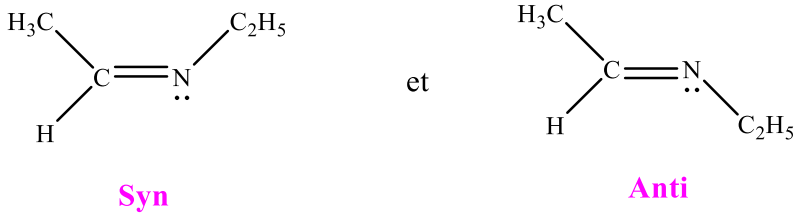
Le classement -COOH> $-C_2H_5$> $-CH_3$

-Sur ^2C: -COOH est prioritaire

-Sur ^3C: C_2H_5 est prioritaire.

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

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



Syn **Anti**

- **Règle séquentielle de Cahn, Ingold et Prelog**

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

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

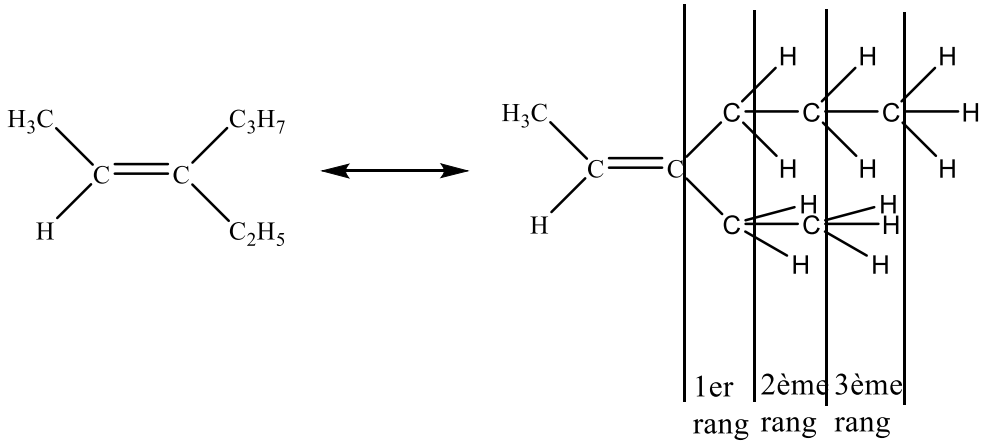
Lorsque pour deux substituants, l'atome directement lié au carbone qui porte la double liaison est identique.

Exemple

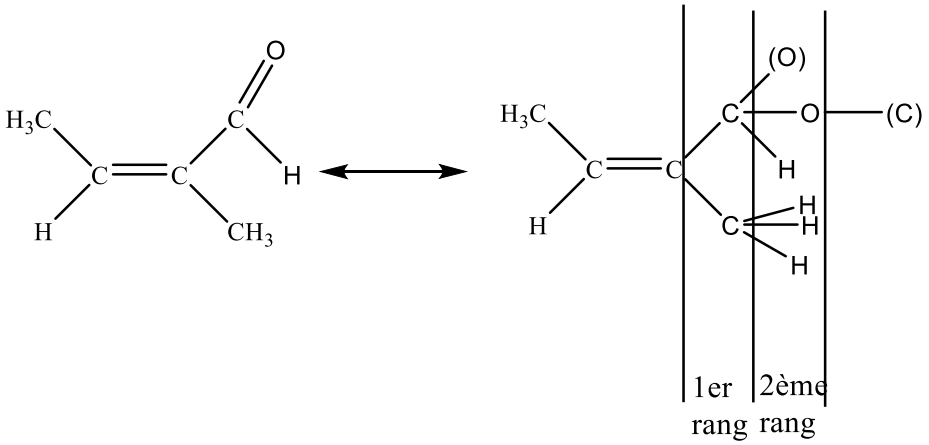
-C_3H_7 et $-C_2H_5$, on poursuit sur la chaîne (rang supérieur) pour lever l'indétermination.

Au premier et au deuxième rang, il n'y a pas de différence, tandis qu'au troisième rang, le carbone (Z=6) est prioritaire sur l'hydrogène (Z=1) ;

-C_3H_7 est classé avant $-C_2H_5$.

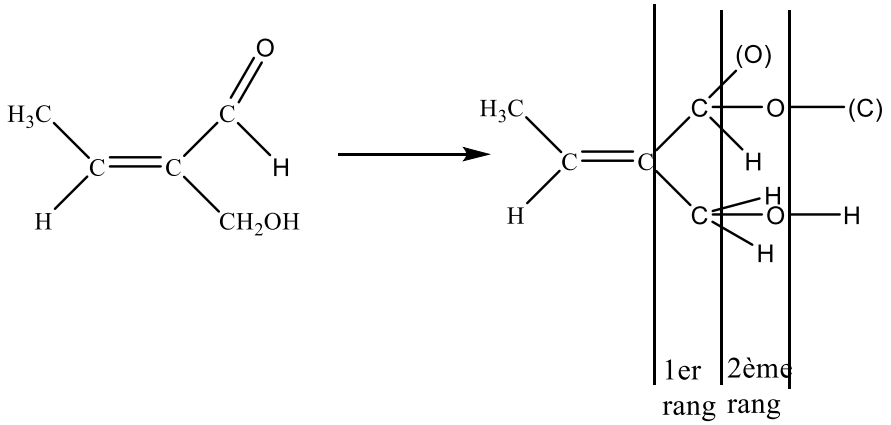


Si l'atome situé, en 2ème position est lié au premier par une double liaison, on considère celle-ci ouverte. On affecte à chaque atome de la double liaison son partenaire, appelé fantôme.



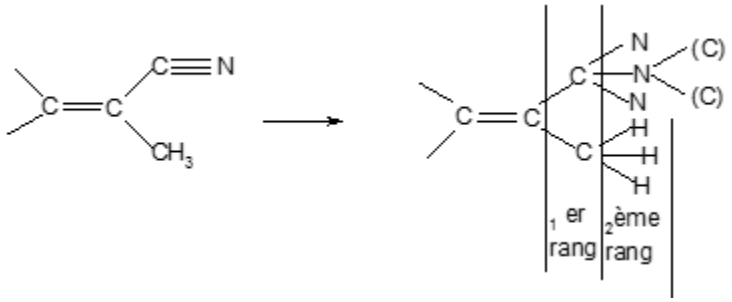
Ce qui revient à comptes deux fois l'atome doublement lié en deuxième position.

Exemple



Nous comparons les priorités de –CHO et –CH_2OH, donc : -CHO> –CH_2OH

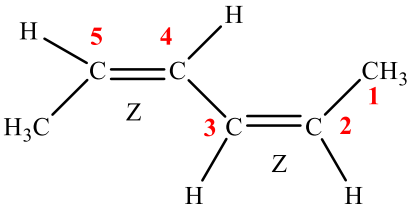
Pour une triple liaison, le raisonnement est identique :



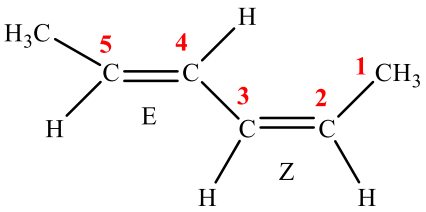
Donc -C≡ *N*> CH_3

- **Isomérie dans les diènes conjugués :**

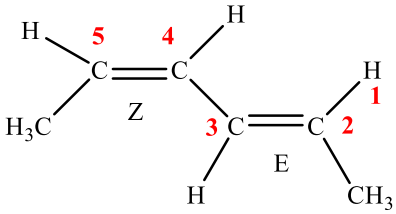
Les diènes conjugués contiennent deux doubles liaisons séparées par une liaison simple fait des isoméries cis-trans de la liaison et des réactions d'isomérisation.



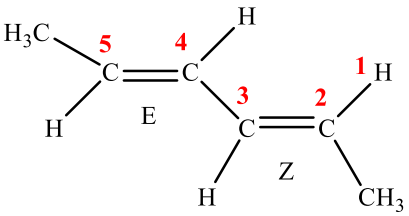
(2Z, 4Z)-hexa-2,4-diène



(2Z, 4E)-hexa-2,4-diène



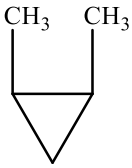
(2E, 4Z)-hexa-2,4-diène



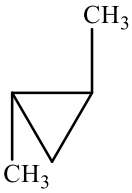
(2E, 4E)-hexa-2,4-diène

- **Isomérie cyclique :**

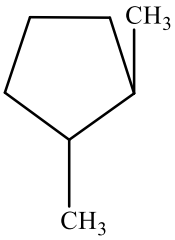
Pour les cycles ≤ 5 carbone, les substituants peuvent être situés du même côté, isomérie cis (Z) ou de part et d'autre isomérie trans.



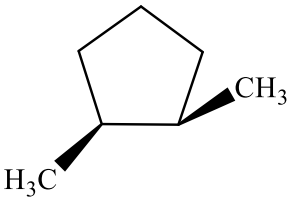
cis (Z)



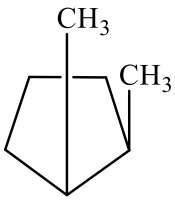
trans (E)



trans: de part et d'autre du plan



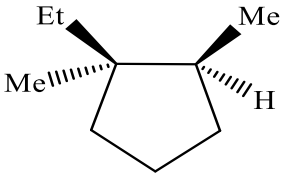
cis: 1,2-diméthyl cyclopentane



cis: du meme coté du plan de la molécule

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

Exemple :



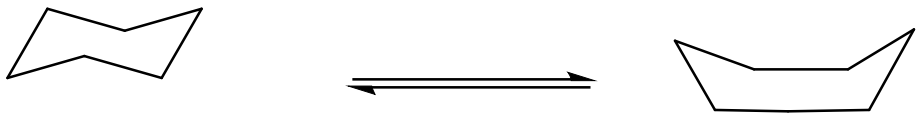
(Z) 1-éthyl-1,2-diméthyl cyclopentane

➢ Isomérie dans le cas du cyclohexane

-Les six atomes de la molécule du cyclohexane ne sont pas dans un même plan (tous les C sont hybridés sp3); dans ce cas, la molécule est susceptible de présenter plusieurs formes appelées **conformations**.

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

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

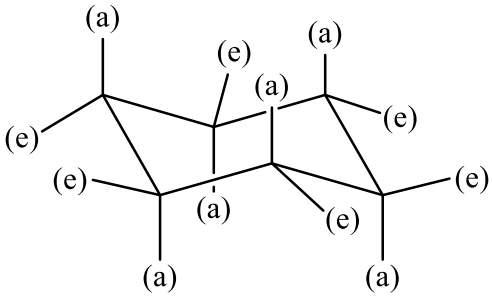


Chaise Bateau

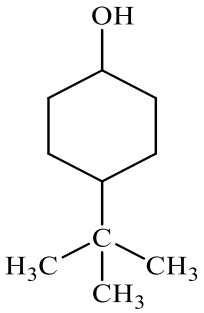
-La forme chaise possède deux types de liaisons à l'extérieur du cycle, appelées liaisons axiales et liaisons équatoriales.

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

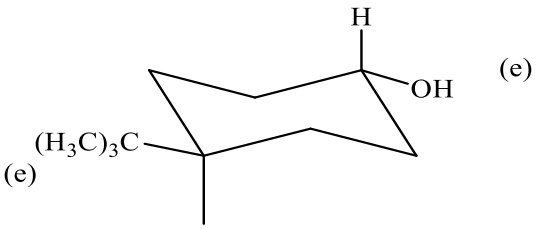
-Les liaisons équatoriales(e) sont parallèles aux liaisons dans le cycle de la molécule et également alternées par rapport à ce plan.



Exemple

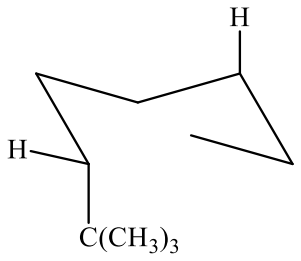


trans4-tertiobutyl cyclohexan-1-ol



trans (e, e)

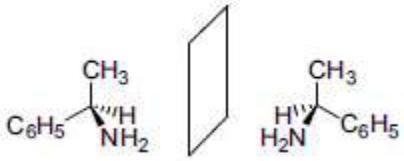
Suivant la position des substituants ($(CH_3)_3C$- et - OH), on peut avoir plusieurs stéréroisomères.



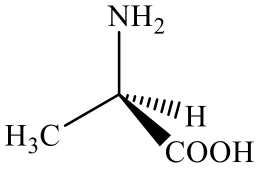
IV.3.2.1.2. Isomérie optique : les énantiomères

❖ **Définition des énantiomères**

Une paire de molécules apparentées comme un objet et son image spéculaire non superposable sont appelées des énantiomères, exemple :

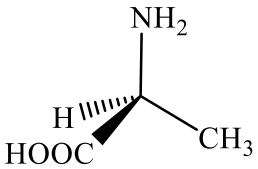


Une molécule munie d'un centre stéréogénique et ne possédant pas de plan de symétrie est chirale, existe sous la forme de deux énantiomères (**R**) et (**S**) ; exemple :



(R)-Alanine

$[\alpha]_D$=-14,5



(S)-Alanine

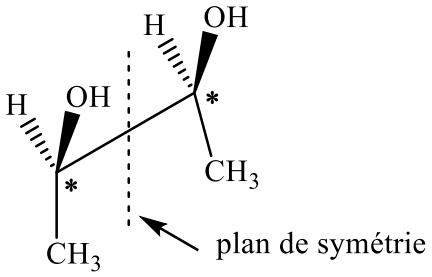
$[\alpha]_D$=+14,5

❖ **Définition d'un centre stéréogénique (asymétrique)**

Un atome de carbone, hybridé sp^3, muni de quatre groupes différents est un atome de carbone stéréogénique ou asymétrique ; on le symbolise par un étoile C*, la molécule est forcent chirale..

Une molécule qui possède plusieurs carbones asymétriques peut ne pas être chirale donc achirale. Ces composés sont dits méso inactifs, ils peuvent avoir un axe de symétrie passant par le centre de la liaison C* – C*.

En conclusion, la présence de C* est une condition nécessaire mais non suffisante.

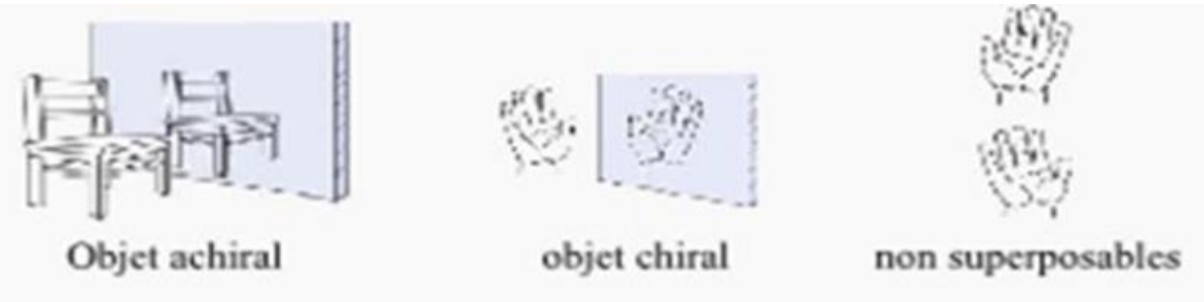


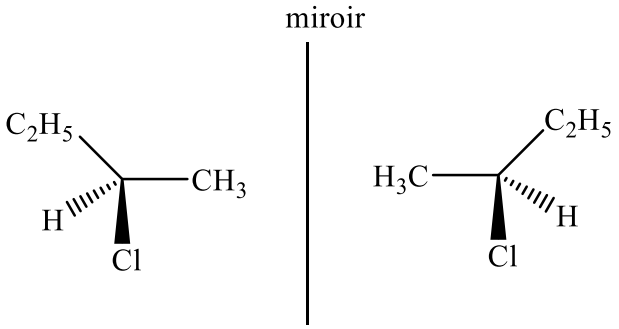
Molécule achirale

a). Chiralité

Une molécule est optiquement active si elle ne possède pas de plan de symétrie. On dit qu'elle est **chirale** ; c'est-à-dire qu'elle n'est pas superposable avec son image comme deux cuillères à soupe. Cette chiralité est due généralement à la présence d'un **carbone asymétrique** qui constitue un **centre de chiralité**.

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





-Le cas également d'une main gauche et d'une main droite.

-Une molécule est dite chirale si elle ne possède aucun élément de symétrie (axe, plan, centre de symétrie)

-Lorsqu'une molécule est chirale elle existe au moins sous deux formes stéréoisomères, images l'une de l'autre dans un miroir plan et non superposables. Ces stéréoisomères sont des énantiomères.

-Une des propriétés des énantiomères est l'activité optique selon la théorie énoncée par Biot.

-Pour qu'un (objet) composé soit optiquement actif, il faut et il suffit que sa molécule soit chirale.

b). Principales structures chirales

-La chiralité peut être reliée, le plus souvent, à la présence **d'atomes asymétriques** (condition suffisante mais pas nécessaire).

-Un atome asymétrique (**noté C***) est un atome lié à des atomes ou groupes d'atomes tous **différents**. Un carbone asymétrique possède quatre substituants de natures différentes.

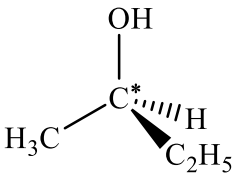
Le classement de ses groupements liés au carbone se base sur **les règles** de **Cahn. Ingold et Prelog** (**CIP**) qui classent les 4 groupements selon l'ordre décroissant Z.

-Un atome asymétrique est également appelé **chiral** puisqu'il se trouve au centre d'une structure tétraédrique chirale (la chiralité est une propriété caractéristique d'une molécule et non d'un atome).

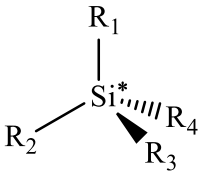
- Le terme « **centre chirale** » n'est pas limité aux structures tétraédriques. La structure peut être par exemple une pyramide tétragonale.

Exemples de structures tétraédriques chirales :

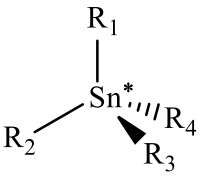
- **Elément de la colonne IV :**



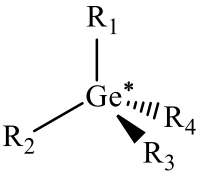
Carbone



Silicium

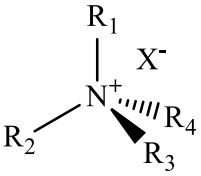


Etain

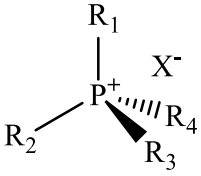


Germanium

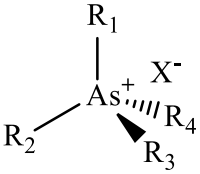
- **Elément de la colonne V :**



Sels d'ammonium



Sels de Phosphonium



Sels d'arsonium

*** Eléments de structures pyramidales chirales**

Cas du phosphore et de l'arsenic

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

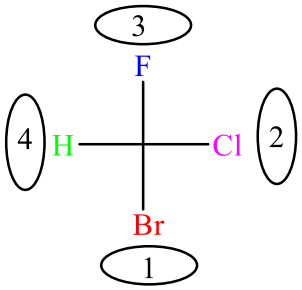
-Dans le cas du phosphore ou de l'arsenic, cette inversion est beaucoup plus difficile, on peut séparer les deux énantiomères.

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

Astuce !!!

Pour se rappeler qu'une molécule **Chirale** est **optiquement Active et une molécule Achirale** est **optiquement Inactive, il faut que les " A " ne se rencontrent pas.**

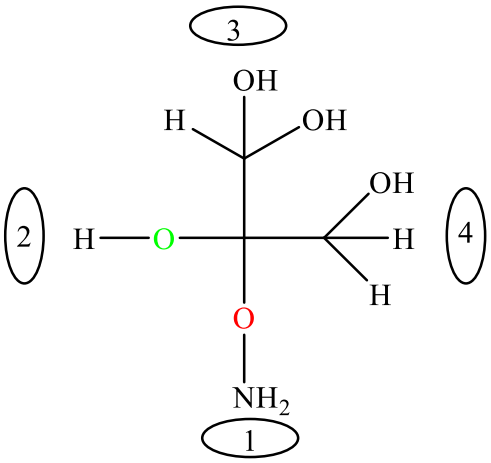
Voici quelques exemples de molécules achirales ou optiquement inactives :



On classe les atomes liés directement au carbone asymétrique (premier rang) selon Z.

$_{35}Br > {}_{17}Cl > {}_{9}F > {}_{1}H$ d'ou le classement $1 > 2 > 3 > 4$

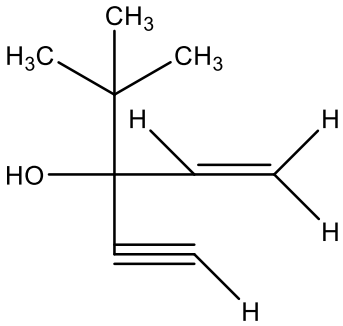
Si les atomes liés au carbone sont identiques, on compare leurs constituants (deuxième rang) et on classe selon le plus grand contact en termes de Z. Dans le cas où nous avons le même atome, le plus grand nombre passe en priorité.



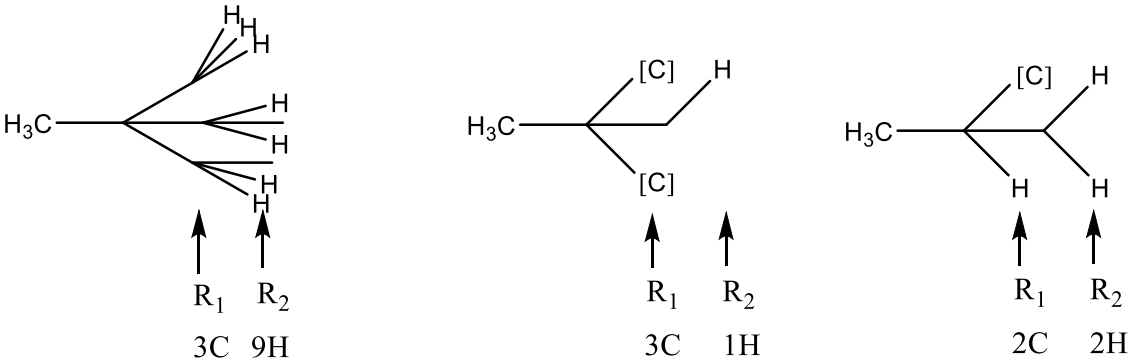
Selon Z les deux oxygènes sont les premiers à classer et O-N > O-H car selon Z on a $_7N > {}_1H$. Pour les deux carbones on voit clairement qu'ils possèdent tous les deux OH. On les classe selon le nombre de OH.

Dans le cas d'une liaison multiple, on ouvre toutes les liaisons π en multipliant le nombre de liaisons avec des atomes fantômes ou fictifs (imaginaires).

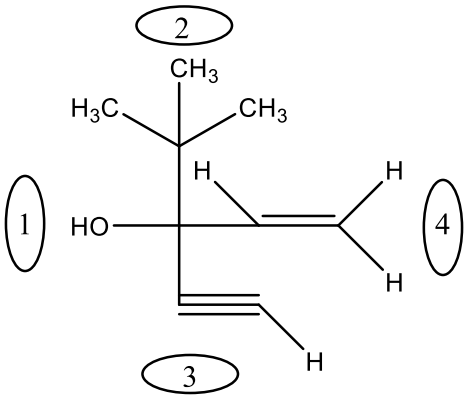
soit la molécule



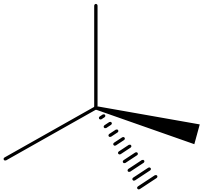
C'est claire que le groupement OH est le premier car $Z_O > Z_C$



On compare les R_1 (rang 1) et s'ils sont identiques on passe au R_2 ect…..



Un carbone asymétrique C* est hybridé en SP^3 et de géométrie tétraédrique qui est représenté par le schéma suivant :

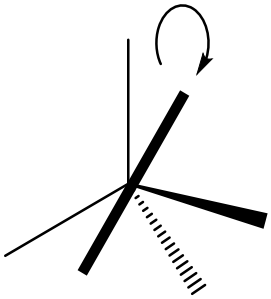


Les traits représentent les deux groupements dans le plan, les pointillées le groupement en arrière du plan et le trait en gras le groupement en avant du plan.

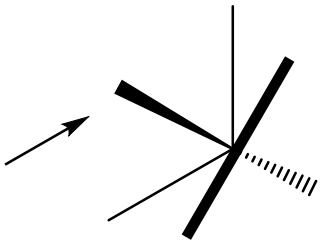
Remarque :

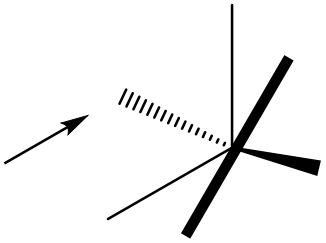
a) Pour ne pas se tromper dans la schématisation d'un *, on doit toujours vérifier que les groupements dans le plan figurent d'un côté et les autres de l'autre côté.

On divise le plan de la feuille en deux parties.



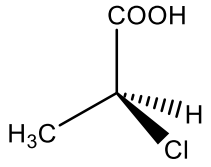
Parmi les représentations fausses qu'on trouve celles-ci :

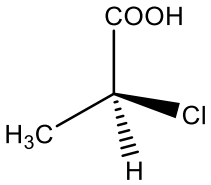




Ou les deux groupements indiqués ne sont pas dans leurs bonnes places (ils doivent être de l'autre côté).

b) Les deux représentations suivantes sont identiques





Du moment qu'on a pas changé l'orientation des groupements (le H est toujours en arrière et le Cl en avant)

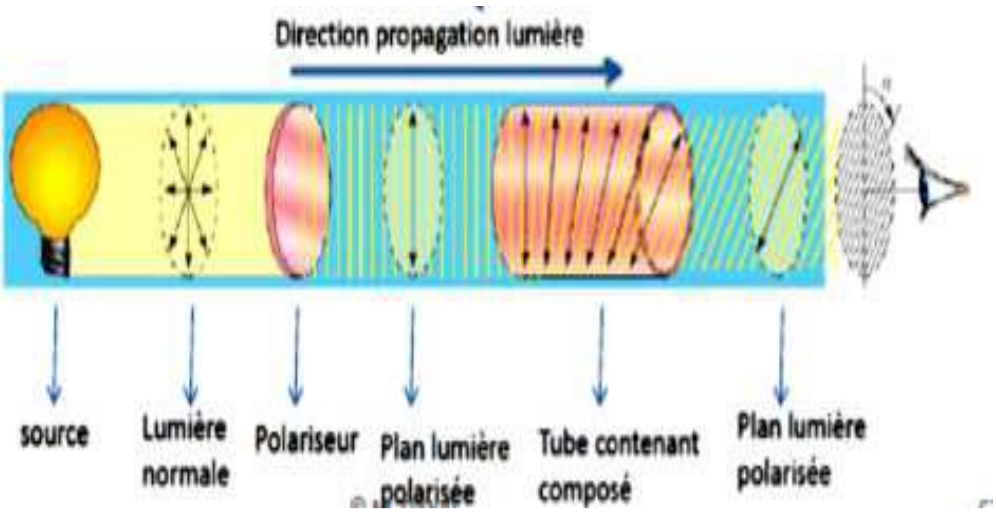
Activité optique des énantiomères

Deux énantiomères ont les mêmes propriétés physiques (point de fusion, température d'ébullition, indice de réfraction……), et spectroscopiques (spectre **RMN, IR et UV identiques**). Ils ont également les mêmes propriétés chimiques. Ils diffèrent principalement par le pouvoir rotatoire **(action sur la lumière polarisée)** et la réaction avec un réactif chiral.

✓ Pouvoir rotatoire (expérience de Biot)

Un composé chiral a la propriété de faire tourner le plan de polarisation, lorsqu'il est traversé par la lumière polarisée. On dit qu'il est optiquement actif sur la lumière polarisée ou doué dépourvoir rotatoire. (Cette propriété est à l'origine de la nomenclature isomérie optique). L'angle de rotation observé est mesuré à l'aide d'un polarimètre.

Schéma du polarimètre.



L'angle de rotation observé a pour expression :

$$[\alpha]_{\lambda}^{T} = \alpha / 1.\ C$$

α : Angle de rotation observé en degré (°).

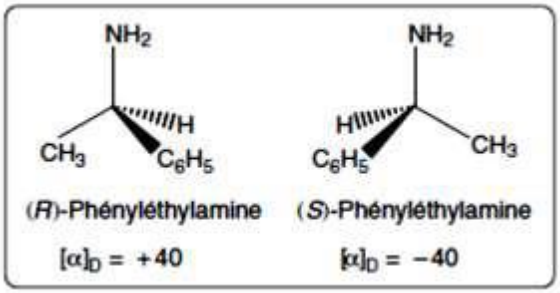
L : Longueur de la cellule en dm.

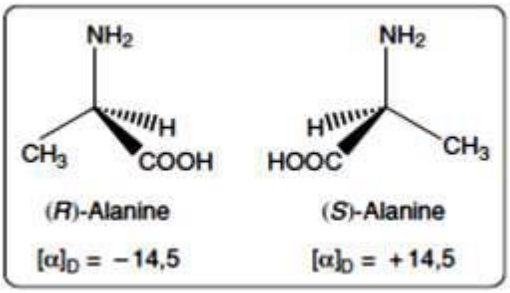
C : Concentration de la substance en g/cm^3.

T : Température de la solution en C°.

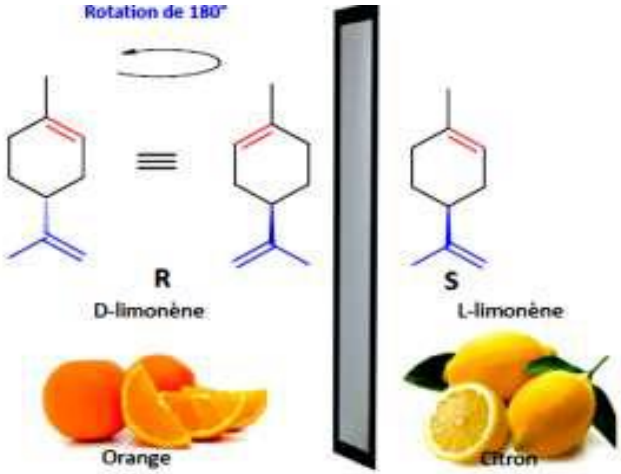
λ : Longueur d'onde de la lumière polarisée. (Généralement rai D du sodium)

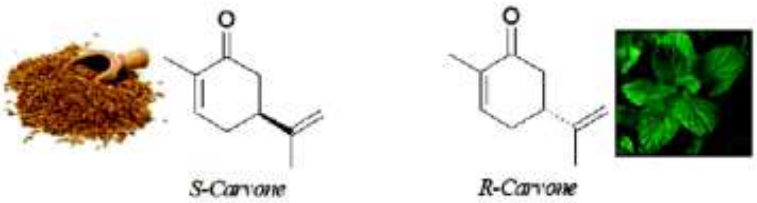
Attention : Il n'y a aucune relation entre le signe du pouvoir rotatoire spécifique d'une molécule et sa configuration absolue. Une molécule de configuration absolue R peut être dextrogyre ($[\alpha]_D^T > 0$) ou lévogyre ($[\alpha]_D^T < 0$). Si l'énantiomère R est dextrogyre, l'énantiomère S sera lévogyre (exemple de la phényléthylamine) et si l'énantiomère **R** est lévogyre, l'énantiomère **S** sera dextrogyre (exemple de l'alanine).





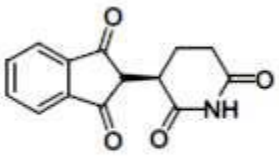
Le goût ou l'odeur d'une molécule peut également dépendre de l'énantiomère considéré. Ainsi, alors que **la (R)-carvone**a une odeur de menthe, la **(S)-carvone**a une odeur de cumin ; de même l'énantiomère **R** du limonène a l'odeur **d'orange** et l'énantiomère **S** a l'odeur de **citron.**



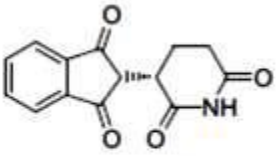


Le mélange équimolaire de deux énantiomères est appelé mélange racémique. Le pouvoir rotatoire spécifique d'un mélange racémique est nul ($[\alpha]_D^T = 0$).

Les propriétés thérapeutiques des médicaments dépendent également de l'énantiomère considéré. Il est parfois très dangereux d'administrer un médicament sous forme racémique. Un exemple bien connu est celui de la thalidomide.



(*R*)-thalidomide



(*S*)-thalidomide

Dans les années 1960, la thalidomide était administrée sous forme racémique (50 % R + 50 % S) en tant qu'anti-nauséeux chez les femmes enceintes. Or, seul l'énantiomère R a des propriétés anti-nauséeuses alors que l'énantiomère S de la thalidomide est tératogène. De sévères malformations ont ainsi été provoquées chez les nouveau-nés.

Dans d'autres cas, un seul énantiomère est actif alors que l'autre ne présente aucune activité. Même dans un tel cas, l'administration du médicament sous forme racémique est évitée car il n'est pas judicieux d'ingérer 50 % d'une substance inutile qui peut éventuellement avoir des effets secondaires. C'est pourquoi s'est de plus en plus développée en chimie organique la synthèse asymétrique, c'est-à-dire la préparation sélective d'un énantiomère parmi les deux possibles.

c). Configuration absolue d'un atome asymétrique

- ✓ **Nomenclature R, S**

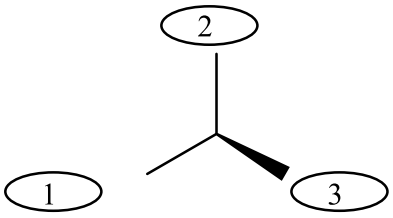
Comment trouver la configuration d'un carbone asymétrique ?

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

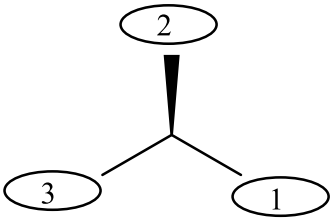
a) Si le dernier groupement (le 4^{iéme}) est en arrière du plan donc il n'apparait pas et on aura devant nous les trois qui restent

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

   On lit directement la configuration (R ou S)



configuration R

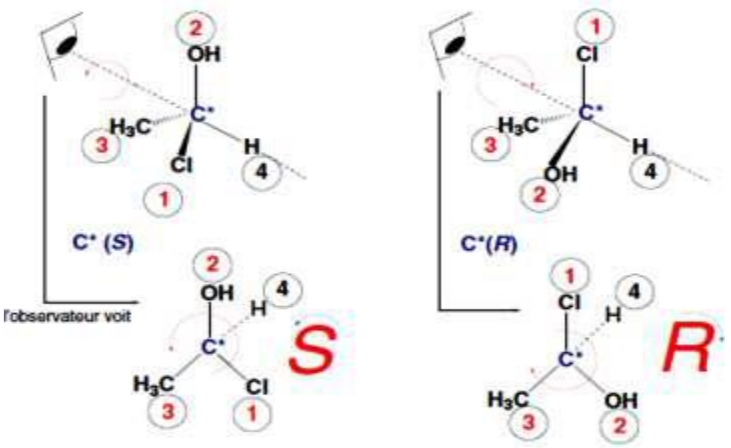


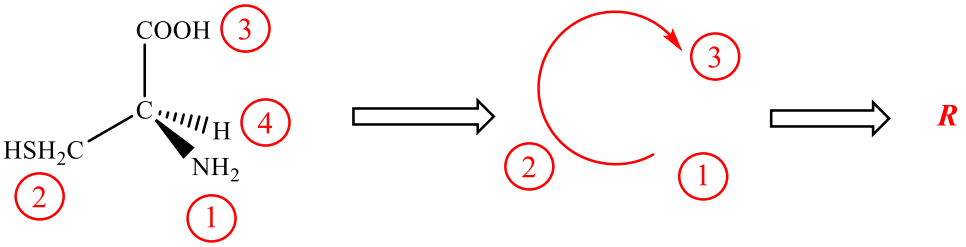
configuration S

L'arrangement spécial des quatre groupes différents autour d'un atome de carbone est appelé configuration absolue ; on note, pour chaque carbone asymétrique (C*) deux configurations absolues **R** (Rectus) et **S** (Sinister). La nomenclature (R et S) est basée sur les règles élaborées par les chimistes **Cahn, Ingold et Prelog** (**CIP**) :

- Le classement des substituants est basé sur le numéro atomique **(Z)** des atomes liés au centre asymétrique. Il se fait par ordre décroissant du numéro atomique.
- On se place du côté opposé du substituant classé dernier (**4**), et on réalise une projection de Newman selon l'axe **C*-C4.**
- On fait une rotation à partir du substituant classé premier **(1) :**
- le sens de rotation est le même que celui des aiguilles d'une montre **(↻)**, la configuration est **réctus (= droit en latin**), et on écrit ***R.***
- Le sens de rotation est contraire à celui des aiguilles d'une montre **(↺)**, la configuration est **sinister (= gauche en latin),** et on écrit ***S*.**

Exemples





Dans le cas ci-dessus, le substituant $-CH_2SH$ est prioritaire par rapport à –COOH car il comporte un atome de soufre qui est prioritaire par rapport aux atomes d'oxygène.

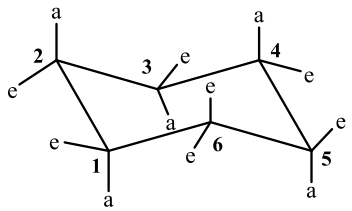
d). Différentes représentations des structures spatiales : Stéréochimie

1. Représentation perspective (ou perspective cavalière)

Dans la représentation en perspective (ou perspective cavalière) tous les liaisons sont représentées par un trait simple.

Exemple :1,2-dibrooropropane

La représentation en perspective est essentiellement utilisée pour des molécules cycliques, Exemple



forme chaise I **forme bateau** **forme chaise II**

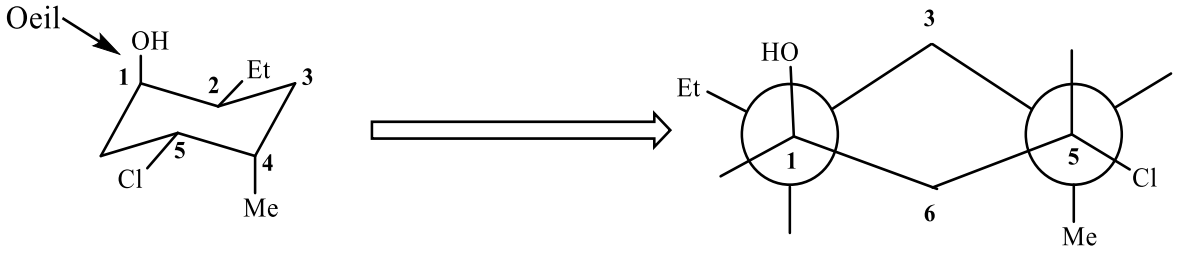
(a): position axiale, (b):

2. La projection de Cram

La **représentation de Cram** permet de représenter une molécule avec ses différentes liaisons dans l'espace, par convention :

- Une liaison dans le plan de la feuille est représentée par un trait simple.
- Une liaison qui est dirigée vers le lecteur est représentée par un triangle plein.
- Une liaison qui s'éloigne du lecteur est représentée par un triangle hachuré.

La projection de Newman met en évidence la position des substituants autour de deux liaisons C - C parallèles.



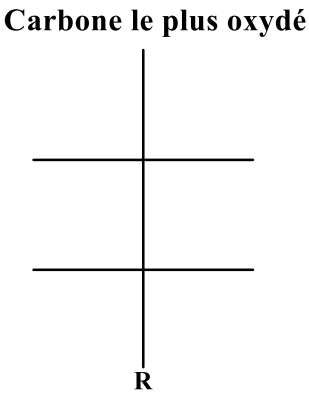
4. Représentation de Fisher

Cette projection est utilisée essentiellement pour représenter les glucides et les acides aminés par convention :

 Disposer la chaîne carbonée principale sur l'axe vertical du plan du papier en positionnant le carbone le plus oxydé dans la partie supérieure de l'axe. Les liaisons des carbones terminaux pointent en arrière du plan.

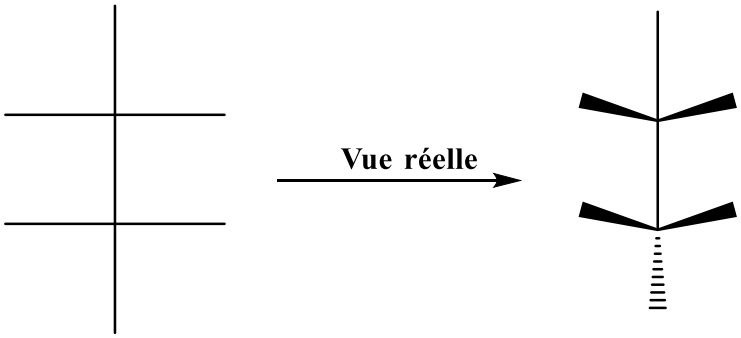
 Placer les substituants des atomes de carbone appartenant à la chaîne carbonée sur la gauche et la droite de ces atomes. Signalons que leurs liaisons pointes en avant du plan c'est-à-dire vers l'observateur.

On prépare le squelette de Fischer :



- La position en haut est réservée au carbone le plus oxydé qui correspond à la fonction principale carbone (c-à-d qui possède un carbone comme COOH, CHO…..etc).
- La chaine verticale comporte la chaine de carbone la plus longue.

En réalité la représentation de Fischer est la suivante :



- On voit clairement que les groupements en haut et en bas sont en arrière du plan.

Pour la lecture de la configuration absolue des C*, on suit la règle « je **lis** ou je **p.l.i**».

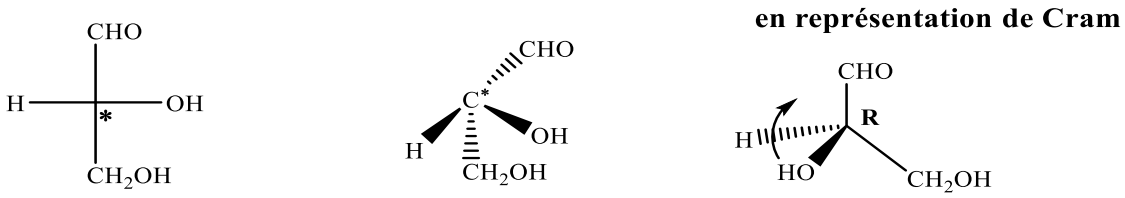
(La règle **«** je **lis** ou je **p.l.i »** : Dans le cas où le 4^{iéme} groupement n'est en arrière, on fait une procédure de 3 étapes :

- ✓ **P**ermuter entre le 4iéme groupement avec celui qui est en arrière pour pouvoir lire la configuration.
- ✓ **L**ire la configuration du C*.
- ✓ **I**nverser la configuration trouvée puisqu'on a fait une permutation et celle-ci entraine le changement de la configuration de la molécule de départ. C'est pour cela qu'on doit inverser la configuration lue.

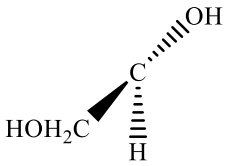
On résume tout ça en une phrase magique : Soit je **Lis** soit je **P.L.I** « **P**ermuter. **L**ire. **I**nverser »).

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

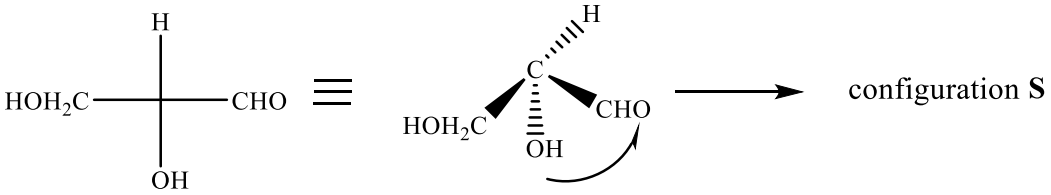
Exemple :



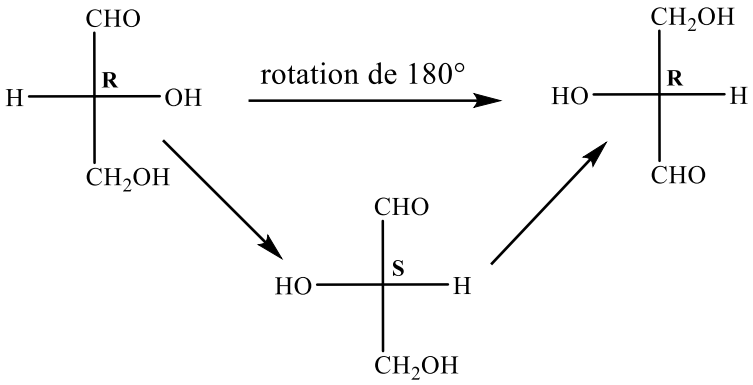
On permute H et CH2OH de la liaison C*-H suit situer vers l'arrière, mais une deuxième permutation portant sur le deuxième couple de substituants est nécessaire pour ne pas modifier la configuration initiale du carbone asymétrique.



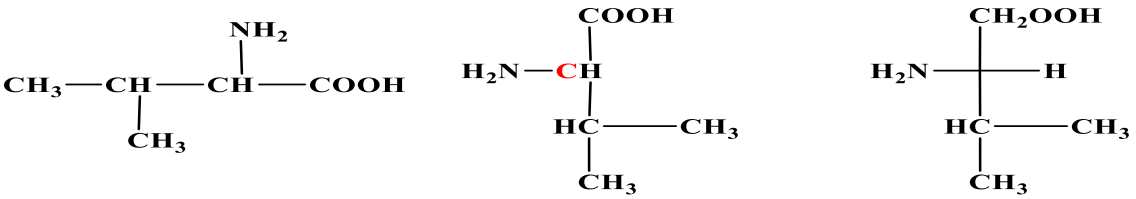
1) Une rotation de 180° de la projection de Fischer dans le plan de la figure ne modifie pas la configuration absolue de la molécule. Et la rotation de 180° est équivalente à une double permutation.
2) La rotation de 90° de la projection de Fischer inverse la configuration.

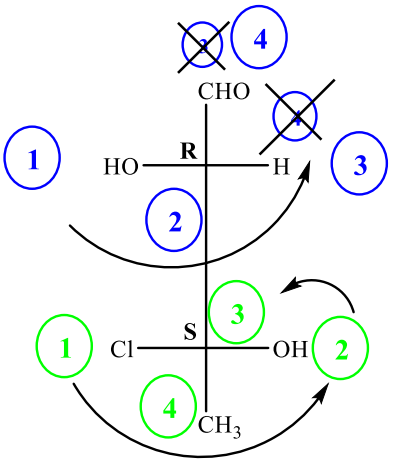


En résumé un nombre pair de permutation dans la molécule ne modifie pas la configuration absolue de la molécule. Un nombre impair de permutations change la configuration initiale de la molécule.



Exemple 1





Ici le

✓ Nombre de stéréoisomères

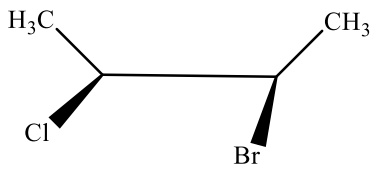
Le nombre de stéréoisomères est donné par la formule suivante : **$N = 2^n$**

Avec : **n** = nombre de C* dans le cas des stéréo-isomères optiques

Et **n** = nombre d'insaturations qui présentent une isomérie dans le cas des stéréo-isomères géométriques.

Exemple 1

Soit les molécules A et B



- Dans la molécule **A** on a deux **C** donc le nombre de stéréoisomères de type optique égal :

$N = 2^n = 2^2 = 4$ qui sont **: (2R, 3R) ; (2S, 3S) ; (2R, 3S) ; (2S, 3R)**

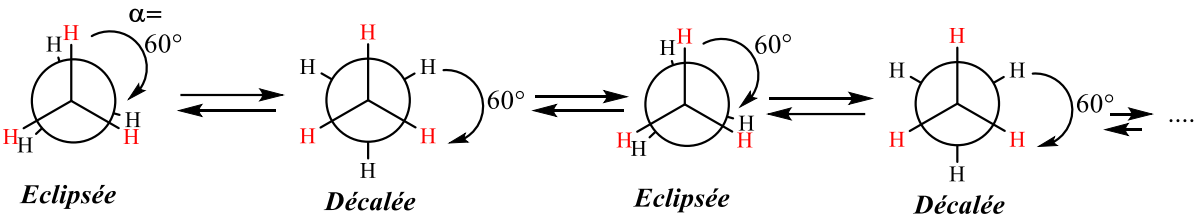
- Dans la molécule **B** on a **deux insaturations** mais juste **une seule présente une isomérie géométrique. Donc $N = 2^1 = 2$** qui sont **Z et E (**ou **Cis** et **Trans).**
- Dans le cas de **la forme méso le stéréoisomère (R, S) = (S, R),** donc le nombre total de stéréo-isomères est **réduit à 3 : (R, R) ; (S, S) et (R, S) = (S, R).**

IV.3.2.3. Isomérie de conformation

Le changement de l'angle de torsion θ (dans la projection de *Newman)*, par une libre rotation autour d'une liaison simple (ici C-C) entraine une infinité de **conformations**. Une conformation représente donc une des positions relatives de la molécule lors de sa rotation autour de l'axe C-C.

Par exemple l'éthane :

α=0, 60°, 120°, 180°,....360°



Si α= 0° ou 120° ou 240° on a une conformation éclipsée.

Si α= 60° ou 180° ou 300° on a une conformation décalée.

Les conformations éclipsées sont moins stables que les décalées.

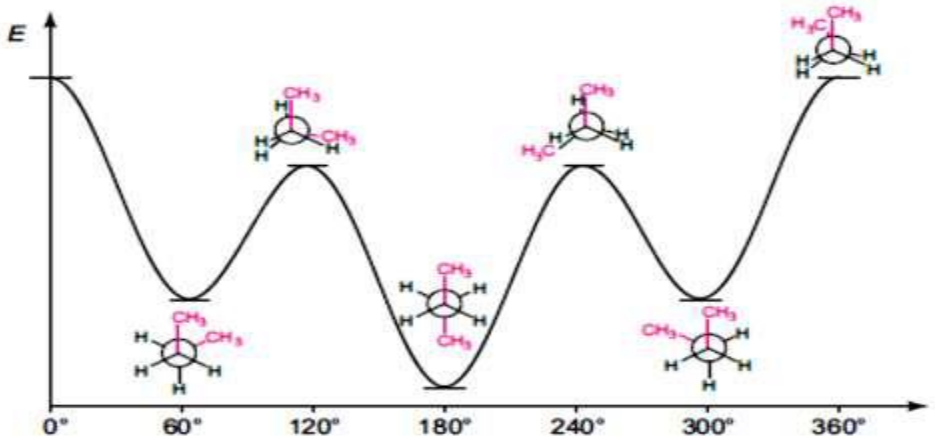
Prenons comme solide de référence le groupe méthyle rouge et faisons tourner par rapport à ce référentiel le groupe méthyle noir autour de l'axe C - C. La molécule passe par une infinité de structures appelées conformations (a varié entre 0° et 360°). **Passer d'une conformation à une autre se fait sans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

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

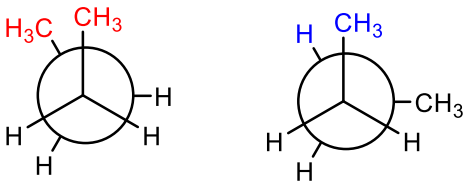
Aspect énergétique : Entre les doublets liants existent des actions répulsives. A l'intérieur du groupe méthyle $-CH_3$, ces répulsions donnent une disposition tétragonale. Entre les deux groupes $-CH_3$ ces interactions électriques sont minimales dans les conformations décalées et maximales dans les conformations éclipsées.

Au cours de la rotation d'un groupe méthyle par rapport à l'autre, l'énergie de la molécule d'éthane varie. Cette énergie est minimale dans les conformations décalées et maximale dans les conformations éclipsées. Par conséquent la conformation décalée est la plus stable et donc la plus probable.

Comme dans le cas du butane, ce dernier présente un diagramme énergétique :



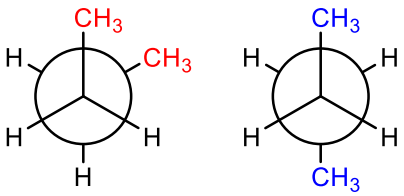
Selon ce diagramme, on remarque que la molécule de butane possède deux conformations éclipsées différentes :



A **B**

Les répulsions électroniques entre les deux groupements méthyl de la forme éclipsés **A** est plus fortes que les répulsions entre un groupement méthyl et un atome d'hydrogène dans la forme éclipsés **B** ; par conséquent la forme **A** est moins stable que la forme **B**.

Également, cette molécule présente deux conformères décalées différents (gauche et anti) :

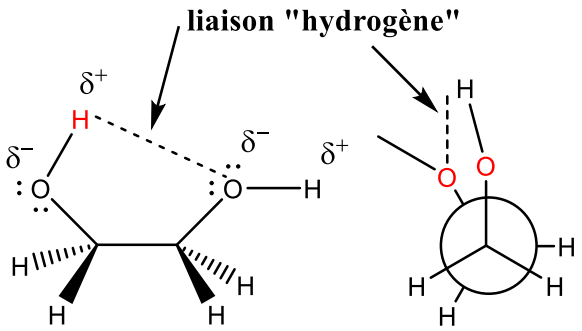


C **D**

On observe que, l'énergie potentielle de la conformation décalée gauche **C** est supérieur à celle de la conformation anti **D** à cause de la proximité des groupements méthyle ; par conséquent, la forme décalée gauche **C** est **moins stable** que la forme décalée anti **D**.

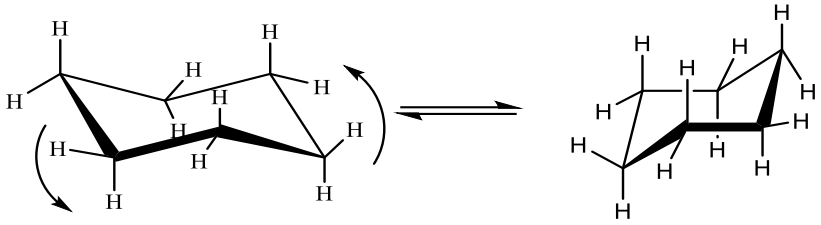
Remarque :

Les conformères éclipsés peuvent être stabilisé par des interactions intramoléculaires ; c'est le cas du glycol dont la conformation éclipsée est relativement stable en raison de la création d'une liaison hydrogène :

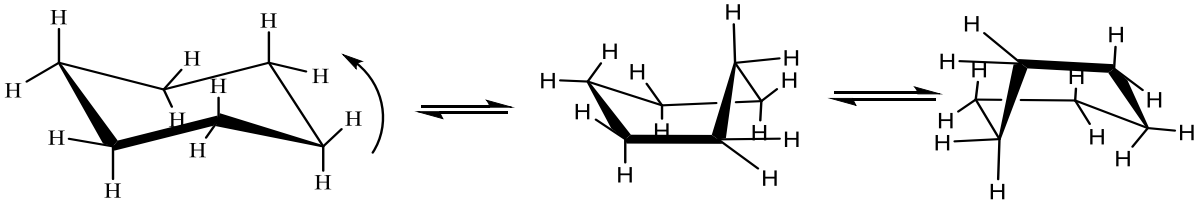


Le cyclohexane peut exister sous 4 conformations principales 2 conformations rigides appelées « **chaise** » et 2 conformations flexibles appelées **« bateau** », en raison de leurs analogies de formes.

Le cyclohexane **C_6H_{12}** n'est pas une molécule plane. Sa structure tridimensionnelle correspond à une conformation chaise. Dans cette conformation, tous les atomes de carbone ont une géométrie tétraédrique et toutes les liaisons **C–H** sont décalées.

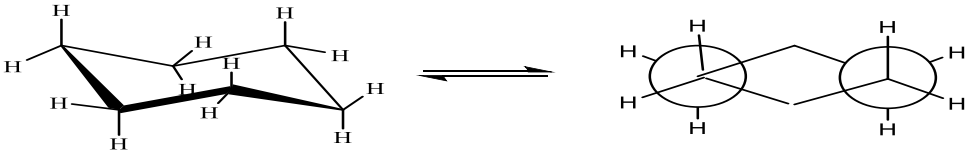


conformation "chaise"
(avec passage de la conformation "chaise" à "chaise inversée")

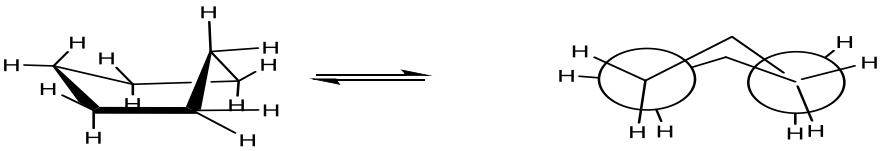


conformation "chaise" **conformation "bateau"**
(avec passage de la conformation "bateau" à "bateau inversée")

Ce conformère du cyclohexane est en équilibre avec l'autre conformation dans laquelle les H équatoriaux deviennent axiaux et vice versa.



conformation "chaise"



conformation "bateau"

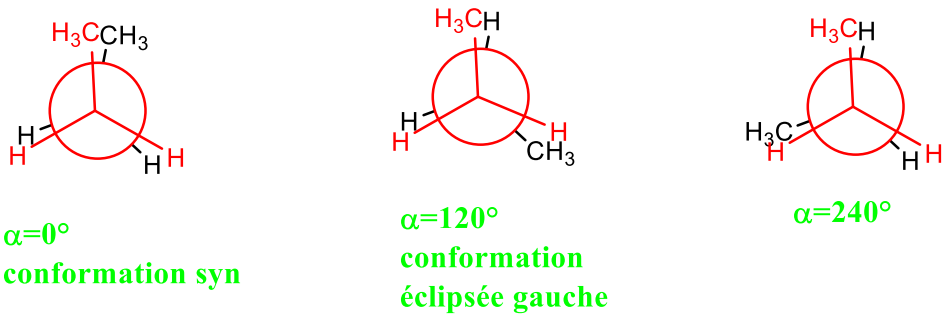
Exemple :

Représentez la conformation la plus stable du **butane** et de **la 4-hydroxybutan-2-one** en projection de Newman.

Cas du butane

Le butane CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_3 possède trois liaisons simples C - C et présente une infinité de conformations résultant de la rotation possible des divers groupes les uns par rapport aux autres autour de chacune de ces liaisons simples. Parmi celles-ci, les plus intéressantes à étudier sont celles que l'on observe par rotation autour de la liaison simple existant entre les carbones $\mathbf{C}_b$ et $\mathbf{C}_g$ (les 4 atomes de carbone sont repérés par les lettres a, b, g, d).

- La projection de Newman montre que les conformations éclipsées sont ici, différentes.



α=0°
conformation syn

α=120°
conformation éclipsée gauche

α=240°

gauche signifie ici que les 4 atome de carbone de la chaine ne sont pas dans un plan.

Fig.11. Les trois conformations éclipsées de la molécule de butane.

- De même les trois conformations décalées sont, ici, différentes.

gauche signifie ici que les 4 atome de carbone de la chaine ne sont pas dans un plan.

Fig.12. Les trois conformations décalées de la molécule de butane.

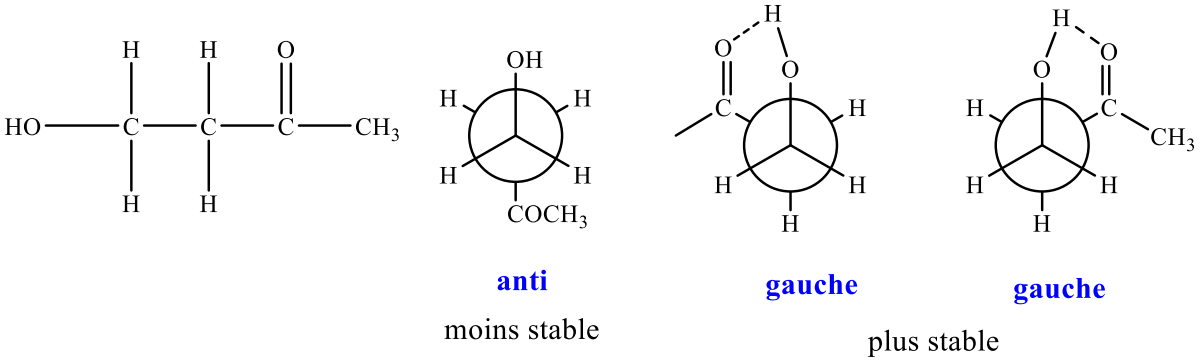
Aspect énergétique : D'un point de vue énergétique on sait que les conformations les plus stables sont les conformations décalées, la plus stable de toutes étant la conformation anti (a =180°). C'est celle dont l'énergie est minimale (les deux groupes méthyle -CH_3 sont le plus loin possible).

Les conformations éclipsées sont d'énergie supérieure. La conformation la moins stable étant celle pour laquelle α = 0° (conformation syn).

Remarque : On dira que le butane possède trois conformères : le conformère anti et les deux conformères décalées gauches.

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

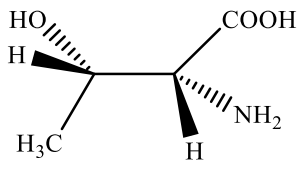
4-hydroxybutan-2-one



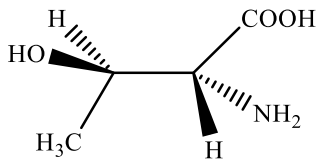
IV.4. Diastéréoisomères :

IV.4.1. Définition des diastéréoisomères

Deux stéréoisomères qui ne présentent pas entre eux la relation d'énantiomérie sont appelés diastéréoisomères. Soit l'acide (*2R,3S*)-2-amino-3-hydroxybutanoïque et l'acide (2*R*,3*R*)-2-amino-3-hydroxybutanoïque représentés ci-dessous : Ces deux molécules ne sont pas images l'une de l'autre dans un miroir ; elles ne sont donc pas énantiomères. Ce sont des diastéréoisomères.



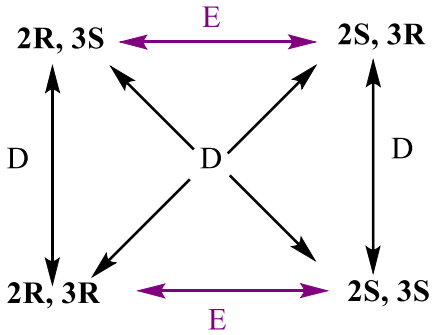
2R, 3S



2R, 3R

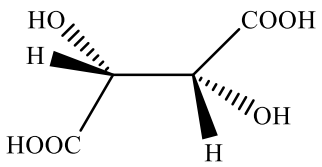
Pour que deux molécules comportant deux carbones asymétriques soient énantiomères, il faut qu'elles possèdent la configuration absolue inverse pour chacun des carbones asymétriques. Ainsi, l'énantiomère **de l'acide (2*R*,3*S*)-2-amino-3-hydroxybutanoïque** est **l'acide (2*S*,3*R*)-2-amino-3-hydroxybutanoïque.**

Le nombre maximal de stéréoisomères pour une molécule possédant n carbones asymétriques est $\mathbf{2^n}$. Ainsi, **l'acide 2-amino-3-hydroxybutanoïque** avec 2 carbones asymétriques possède **4 stéréoisomères**, soit deux couples d'énantiomères : **2*R*,3*R*** et **2*S*,3*S*** d'une part et **2*R*,3*S*** et **2*S*,3*R*** d'autre part. Toutes les autres relations sont des relations de diastéréoisomérie.

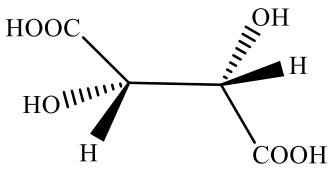


E: énantiomérie
D: diastéréoisomérie

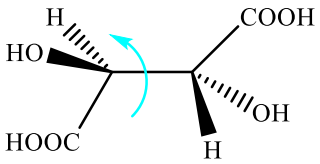
Dans le cas d'une molécule telle que l'acide tartrique de formule HOOC−CH(OH)−CH(OH)−COOH, bien qu'il y ait deux carbones asymétriques, il n'existe que trois stéréoisomères.



R, R

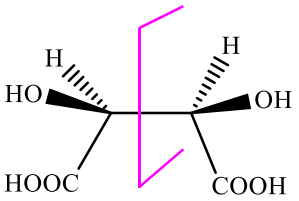


S, S



S, R

≡



On constate que le stéréoisomère de configuration (S, R) n'est pas une molécule chirale car il existe un plan de symétrie (facilement visible si l'on effectue une rotation de 180° autour de la liaison C–C). N'étant pas chiral, ce stéréoisomère ne possède pas d'énantiomère. C'est ce qu'on appelle un **composé méso**. Pour l'acide tartrique, il existe donc un couple d'énantiomères, plus un autre stéréoisomère ayant une relation de diastéréoisomérie avec les deux autres.

Attention : Il n'y a aucune relation (ni de signe ni de valeur) entre les pouvoirs rotatoires spécifiques de deux diastéréoisomères. Les propriétés physico-chimiques (point d'ébullition, point de fusion, polarité…) de deux diastéréoisomères sont également différentes. Deux diastéréoisomères sont en général facilement séparables par les méthodes de séparation usuelles (distillation, recristallisation, chromatographie…).

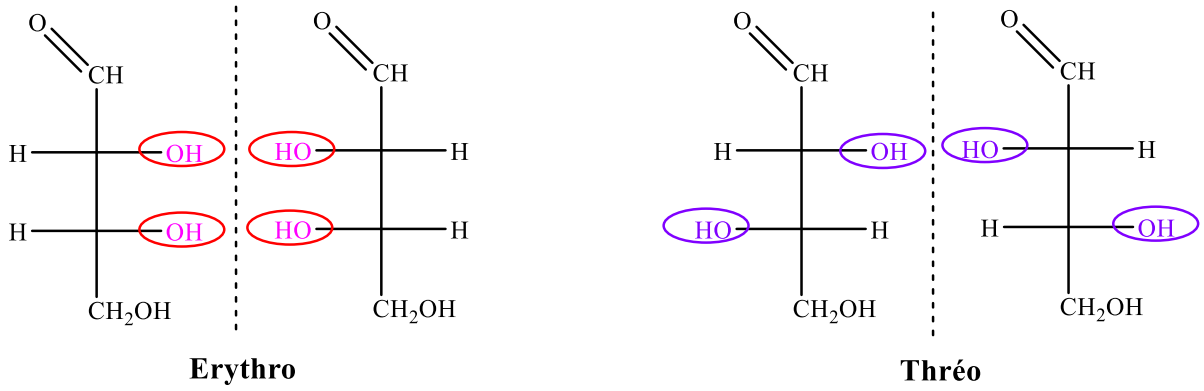
a) Nomenclature erythro-thréo

La nomenclature erythro-thréo des diastéréoisomères est facilement mise en évidence en projection de Fischer :

* L'isomère **érythro** a deux substituants identiques sur le **même côté.**

* L'isomère **thréo**: les deux **substituants** sont répartis des **deux côtés opposés**.

Exemple



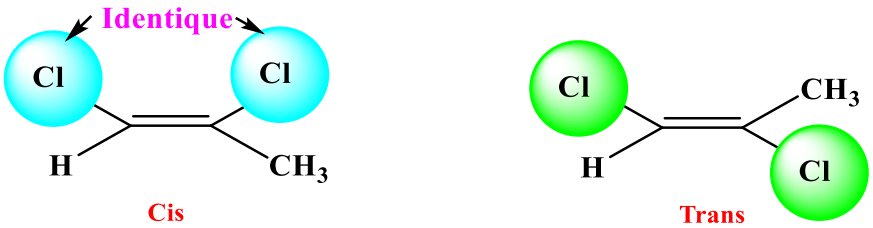
b) Cas des doubles liaisons (isomérie géométrique)

Dans les alcènes, l'existence de la double liaison π rend la molécule rigide. Nous avons un empêchement de libre rotation autour de la double liaison, il en découle que les alcènes existent sous forme de deux stéréoisomères plans (isomères géométriques) qui ne sont pas non superposables, ils sont diastéréoisomères puisque l'un n'est pas l'image de l'autre. Ils

possèdent donc des propriétés physiques et chimiques différentes. Deux possibilités de nomenclature peuvent être envisagées :

❖ Isomères géométriques de type cis / trans

(Cas particulier) : Cette nomenclature est utilisée si les deux carbones **Sp^2** possèdent un substituant identique. Si les deux substituants identiques sont du même côté par rapport à la double liaison, la configuration est **cis,** dans le cas contraire la configuration est **trans**.



Deux atomes (ou groupe d'atomes) seront de configuration cis, s'ils sont de même côté du plan du cycle, et de configuration trans s'ils sont de part et d'autre de ce plan. Comme dans le cas des doubles liaisons, les configurations cis et trans se rapportant aux cycles sont des diastéréoismères, qui ont par conséquent des propriétés physiques et chimiques différentes

diastéréoisomére Cis

Les 2 substituants se trouvent du meme coté
d'un plan définie par le cycle

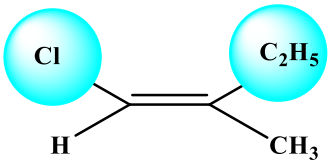
❖ Isomères géométriques de type E / Z

Pour désigner les isomères géométriques avec les stéréodescripteurs (Z/E), on détermine les groupements prioritaires de part et d'autre de la double liaison (ou cycle).

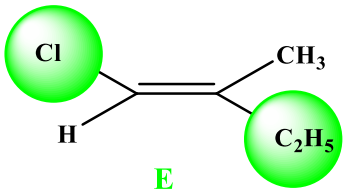
Les règles d'identification des groupements prioritaires selon leur numéro atomique sont identiques aux règles CIP de nomenclature R et S des centres asymétriques.

Si les deux groupes dont la priorité est la plus élevée sont situés de part et d'autre de la double liaison (ou cycle), il s'agit de l'isomère E (de Entgegen qui signifie opposer).

Si les deux groupes dont la priorité est la plus élevée sont situés du même côté de la double liaison (ou cycle), il s'agit de l'isomère Z.

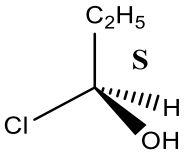


Z

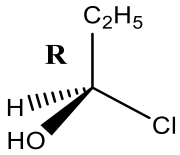


E

c) Enantiomères et diastéréoisomères



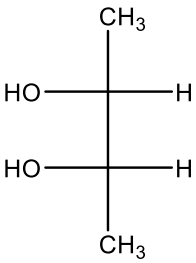
A



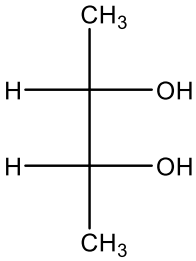
B

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

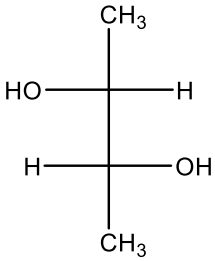
Soit les molécules suivantes dans la représentation de Fischer :



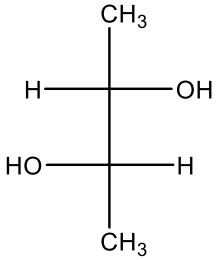
C



D



E



F

-On remarque que les couples d'énantiomères sont : (C, D) et (E, F)

Par contre les autres combinaisons présentes des couples non-images

On les appelle des diastéréoisomères. Il s'agit bien des couples : (C, E) et (C, F), (D, E), (D, F).

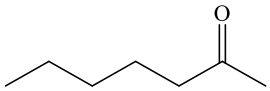
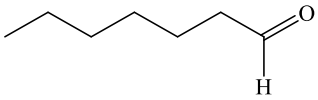
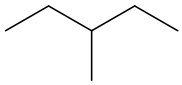
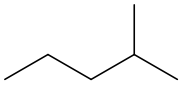
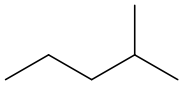
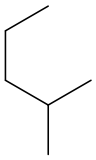
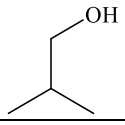
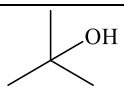
Série 04 et 05 « Stéréochimie »

Exercice 01

I- Soit les formules brutes : $C_4H_{10}O$, C_7H_{16}, C_4H_7F.

Calculer l'indice d'insaturation pour chaque formule et dessiner en formule topologique tous les isomères de constitution correspondante.

II- Quelle relation d'isomérie existe-t-il entre chaque paire de molécules ?

Exercice 02

1) Dessiner les deux conformations chaise de chacune des molécules suivantes :

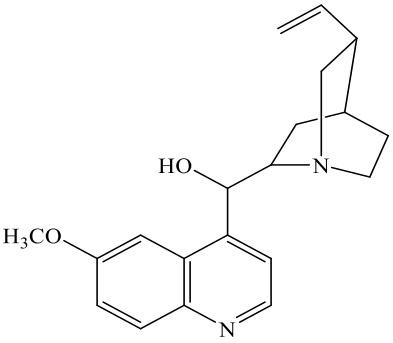
a) *Cis*-1,4-dibromocyclohexane

b) *Trans*-1,4-dibromocyclohexane

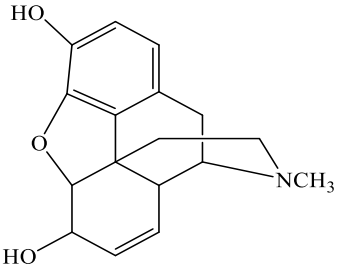
2) Parmi les quatre conformations laquelle est la plus stable ? justifier votre réponse.

Exercice 03

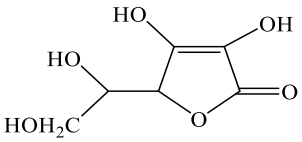
I- Combien de carbones asymétriques ces molécules possèdent-elles ?



Quinine

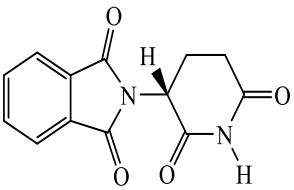


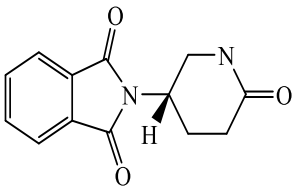
Morphine



Acide ascorbique

II- Quelle relation d'isomérie existe-t-il pour chaque paire de molécules ?





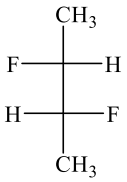
1) Combien de carbones asymétriques (C*) existe-t-il dans cette molécule ?
2) Donner tous les stéréoisomères possibles et déterminer la configuration absolue (R, S) de chaque carbone asymétrique (C*).

Exercice 7
Ecrire les formes tautomères des composés suivants

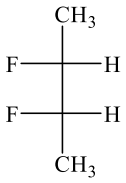
Exercice 08
I- Représenter les molécules suivantes selon la projection de Fischer :

a) (R) 2-bromopentane
b) (S) 1-fluoro-2-chloropropane
c) (3S,4R) 3,4-dibromoheptane
d) (R) 3-éthyl 3-méthylhex-1-ène

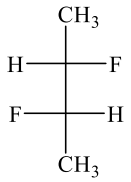
II-1) Convertir les molécules suivantes en représentation de Cram puis les nommer en précisant leur configuration absolue (R/S).
2) Quelle relation existe-t-il entre les molécules A et E ?



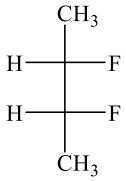
A



B



C



D

a) Déterminer la **configuration absolue** des carbones asymétriques pour chaque représentation.
b) Quelle est la relation stéréochimique « **énantiomères**, **diastéréoisomères** ou **méso**» entre les différents isomères.
c) Déterminer les molécules chirales et achirales.
d) Représenter la molécule **A** en projection de **Newman** avec les deux groupements CH_3 en Syn et Anti, et la molécule **B** en projection de **Cram**.

V. Etude des mécanismes réactionnels

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

REACTIFS → PRODUITS

V.1. Aspect énergétique des réactions

V.1.1. Déroulement d'une réaction à l'échelle moléculaire : une réaction se produit par suite de **chocs efficaces** entre le substrat A et le réactif B.

$$A + B \longrightarrow C$$

Un **substrat** : c'est la molécule principale qui subit une transformation.

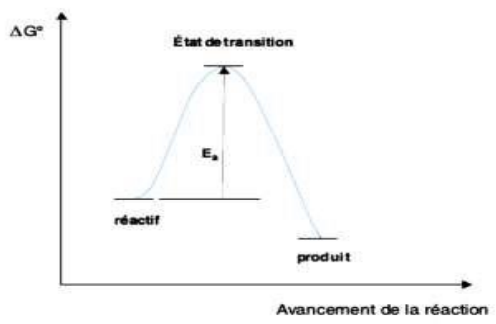
Un **réactif** : c'est l'agent chimique capable de provoquer une réaction.

Un **choc efficace** est un choc dont l'énergie est suffisante pour que la réaction se produise.

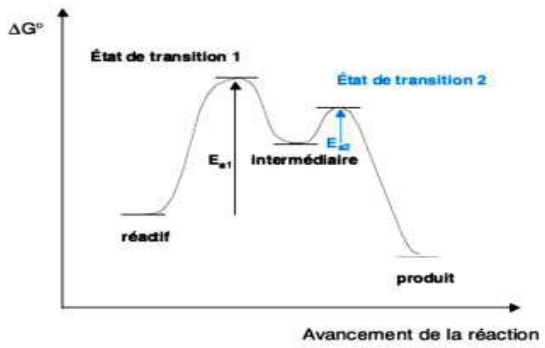
Si la réaction s'effectue : en une seule étape (un seul choc), il s'agit alors d'une **réaction élémentaire**, en deux étapes ou plusieurs étapes, c'est-à-dire par une succession de réactions élémentaires : **réaction complexe**.

V.1.2. Réaction élémentaire : Au moment de la collision de A et de B, il y a formation d'un état de transition (très instable) qui évolue ensuite très rapidement vers C. L'évolution de la réaction, à l'échelle moléculaire, est représentée par le diagramme d'énergie.

V.1.3. Réaction complexe : La réaction s'effectue en plusieurs étapes, qui sont une succession de processus élémentaires. Elle passe par un (ou plusieurs) intermédiaire(s) réactionnel(s) avant d'arriver au produit. Chaque intermédiaire est précédé et suivi d'un état de transition.



Réaction élémentaire



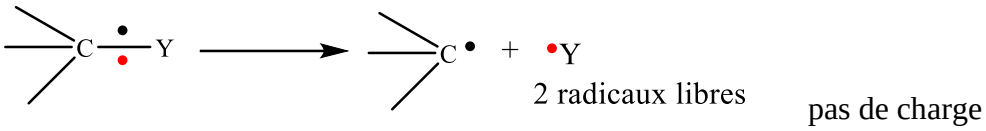
Réaction complexe

Fig.13. Types de réaction.

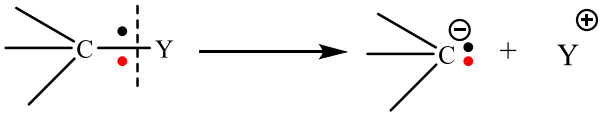
V.2. Aspect électronique. « Intermédiaires réactionnels »

V.2.1. La coupure de liaison : Il existe 2 types de coupure des liaisons selon les conditions de la réaction.

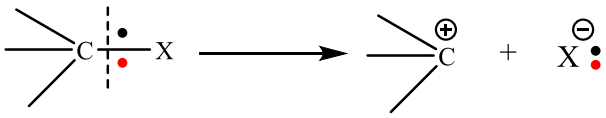
- **Coupure homolytique** : rupture symétrique de la liaison covalente (formation de radicaux). Cette rupture est initiée, le plus souvent, par des radiations U.V.



- **Coupure hétérolytique** : rupture dissymétrique de la liaison covalente (passage par des intermédiaires ioniques : cations et anions).



Y= métal **carbanion**



carbocation

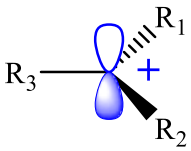
X= halogène et aussi **un groupement partant**

V.3. Intermédiaires réactionnels

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

a). Les carbocations

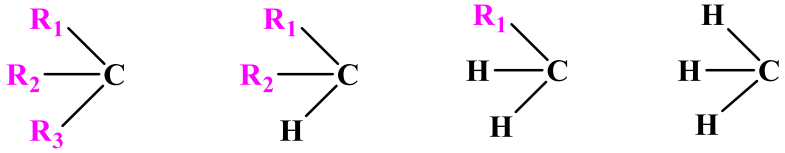
Ce sont des cations dont la charge électronique positive est portée par un atome de carbone.



Géométrie trigonale plane

Possédant un déficit électronique, ces espèces sont très réactives et leur énergie est élevée.

Des effets inductifs ou mésomères donneurs (+I, +M) peuvent les stabiliser en diminuant leur déficit électronique mais ce sont des espèces instables et non isolables.



carbocation tertiaire **carbocation secondaire**

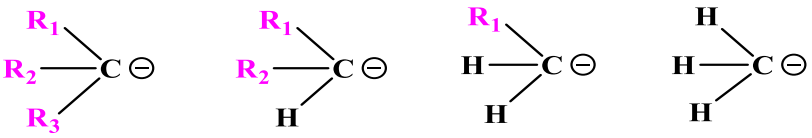
- ✓ L'effet inductif attracteur (-I) déstabilise le carbocation en augmentant sa charge positive, par exemple : **FC^+H_2**moins stable **ClC^+H_2.**
- ✓ L'hyperconjugaison et l'effet mésomaire stabilise le carbocation, un carbocation allylique est plus stable qu'un carbocation aliphatique.

b). Les carbanions

Ce sont des anions dont la charge négative est portée par un atome de carbone. Ils ont une géométrie tétraédrique donc hybridation sp^3.

Géométrie tétraédrique

Les carbanions sont des espèces très instables de haute énergie et non isolables. Ils possèdent un excédent électronique et une charge négative ; une de leurs orbitales possède un doublet d'électrons. Les groupements alkyles, par leur effet donneur (+I) augmentent l'excédent électronique et déstabilisent l'espèce. Un effet attracteur (-I) a l'effet inverse. La délocalisation de la charge négative par mésomérie est un facteur stabilisant comme pour les carbocations.



carbanion tertiaire **carbanion secondaire** **carbanion primaire**

Tableau 8 : le sens des flèches.

Symbole	Exemple	Explication/ vérification
		Réaction réversible Relie deux molécules
		Réaction relie deux molécules
		Déplacement de deux électrons
		Déplacement d'un électron
		Mésomérie

V.5. Réactifs électrophiles et nucléophiles

V.5.1. Réactifs

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

Les notions de nucléophilie et de basicité sont deux concepts lies qui traduisent l'aptitude d'un élément à céder un doublet électronique ou non.

De même électrophilie et acidité sont liées. Cependant les notions de basicité et d'acidité sont des concepts thermodynamiques caractérisés par des constantes d'équilibre alors que nucléophilie et électrophilie sont des concepts cinétiques.

Ainsi, **un bon nucléophile** est un réactif capable de céder un doublet d'électron et qui réagit rapidement et **un bon électrophile** est un accepteur de doublet qui réagit vite.

D'une façon générale un nucléophile est un centre à forte densité électronique et un électrophile un centre pauvre en électrons.

Exemples de nucléophiles : est une **espèce chargée négativement** ou présentant un excédant de charge par la présence d'un **doublet électronique libre** : les anions, les hétéroatomes portant des doublets non partagés, les électrons π, les cycles aromatiques.
Exemples d'électrophiles : est une **espèce chargée positivement**, possédant **une lacune électronique** ou présentant un défaut électronique dû à la polarisation d'une liaison : les acides de Lewis, des cations possédant des orbitales vacantes, les centres polarisés positivement par effet inductif ou mésomère.

V.5.2. 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.
On distingue deux classes des solvants selon leurs structures moléculaires :

a- Les solvants non polaires ou apolaires

Ils présentent un moment dipolaire nul et ne solvates pas les ions du milieu réactionnel. Ils sont souvent insolubles à l'eau.
Exemple : le benzène ; les hydrocarbures : alcanes ramifiés ou linéaire, alcane cyclique ; alcène, CCl_4.

b- Les solvants polaires

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

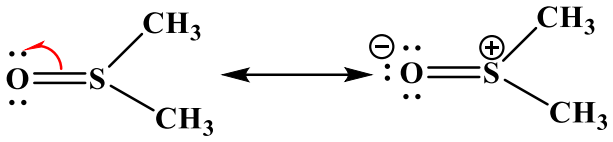
- **Les solvants polaires protiques**

Ce sont des liquides associés par des liaisons hydrogène, comportent dans leurs structures une liaison

- **Solvants polaires aprotiques**

Ce sont des liquides non associés, ces molécules ne présentent pas d'hydrogène acide (absence de liaison –OH) mais des atomes à doublets libres.

Exemples : DMSO, DMF, THF.



DMSO diméthylsulfoxyde

V.6. Types de réactions chimiques

On peut classer les réactions rencontrées en chimie organique dans les catégories suivantes :

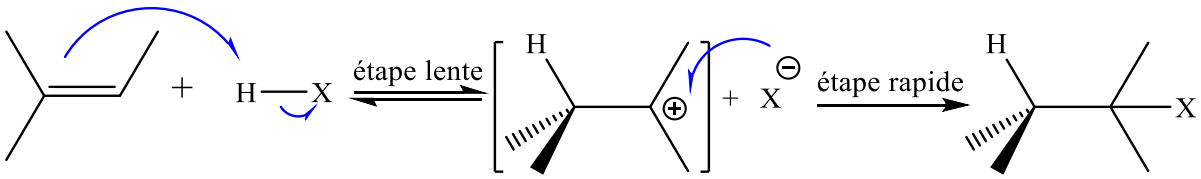
V.6.1. Réactions d'addition

V.6.1.1. Additions électrophiles

a) Addition de HX « réaction d'hydrohalogénation »

Cette réaction consiste en l'addition d'un acide HX sur la double liaison d'un alcène pour conduire à l'halogénoalcane correspondant. Elle procède en deux étapes et est régiosélective en fonction de la stabilité du carbocation formé lors de la première étape de la réaction. De façon générale, un carbocation tertiaire est plus stable qu'un carbocation secondaire, lui-même plus stable qu'un primaire. Cependant, il est à noter qu'un carbocation peut être stabilisé par conjugaison.

La première étape de la réaction est réversible car le carbocation est une espèce instable et donc réactive. Une fois le carbocation formé, il réagit avec le nucléophile X– formé *in situ*, pour conduire par une réaction totale, au produit d'addition.

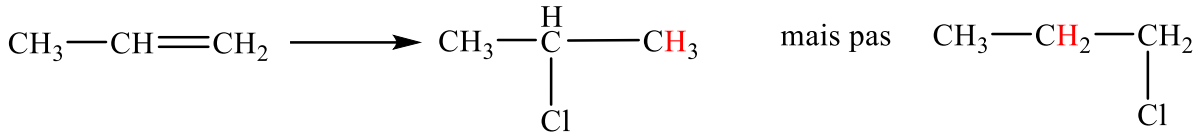


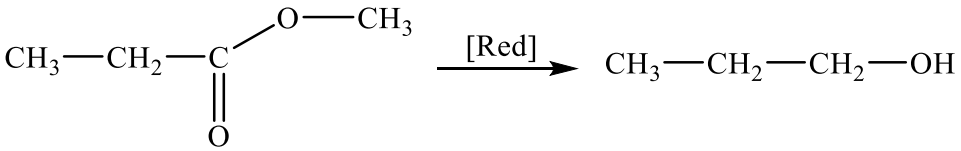
La régiosélectivité de l'addition obéit à la règle de ***Markovnikov*** qui conduit, lors de l'étape lente, à la formation du carbocation le plus stable.

- **Règle de Markov-Nikov :**

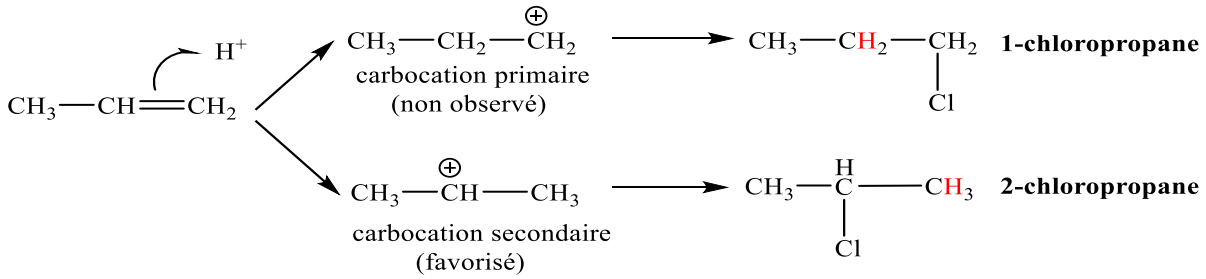
La règle de Markovnikov est une règle empirique utilisée pour prédire la régiosélectivité des réactions d'addition électrophile des alcènes et alcynes asymétriques. Elle stipule que lors de

l'addition d'un acide protique (H-X, par exemple H-Br), l'atome d'hydrogène est ajouté au carbone qui a le plus d'atomes d'hydrogène, tandis que le composant X est ajouté au carbone qui a le moins d'atomes d'hydrogène. La base chimique de la règle de Markovnikov est la formation du carbocation le plus stable pendant le processus d'addition. L'addition initiale d'hydrogène à un atome de carbone de l'alcène crée une charge positive sur l'autre atome de carbone, ce qui produit un intermédiaire carbocation. Plus un carbocation est substitué, plus il est stable en raison des effets d'induction et d'hyperconjugaison. Le produit principal de la réaction d'addition sera celui formé par l'intermédiaire le plus stable. Cependant, le carbocation moins stable sera toujours formé à une faible concentration, de sorte que la réaction produira également une petite quantité du produit mineur.





Exemple l'addition sur le carbone interne conduit à un carbocation primaire, alors que la protonation du carbone terminal entraîne la formation d'un carbocation secondaire. Dans ce cas, seule la deuxième espèce, plus stable, sera formée intermédiairement pour conduire au 2-chloropropane.

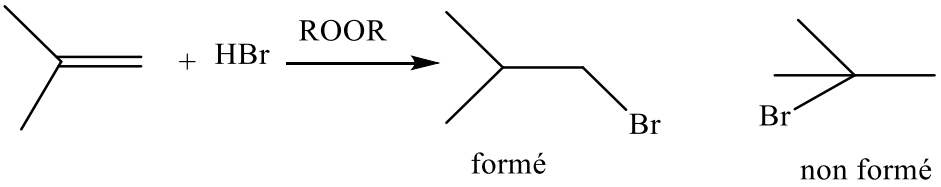


Pour effectuer une hydrohalogénation de régiosélectivité inverse, appelée ***anti- Markovnikov*** ou effet ***Kharash***, il faut mettre en œuvre des conditions radicalaires et non pas ioniques. La réaction nécessite donc la présence d'un initiateur de radicaux, tel que la lumière ou un peroxyde (ROOR).

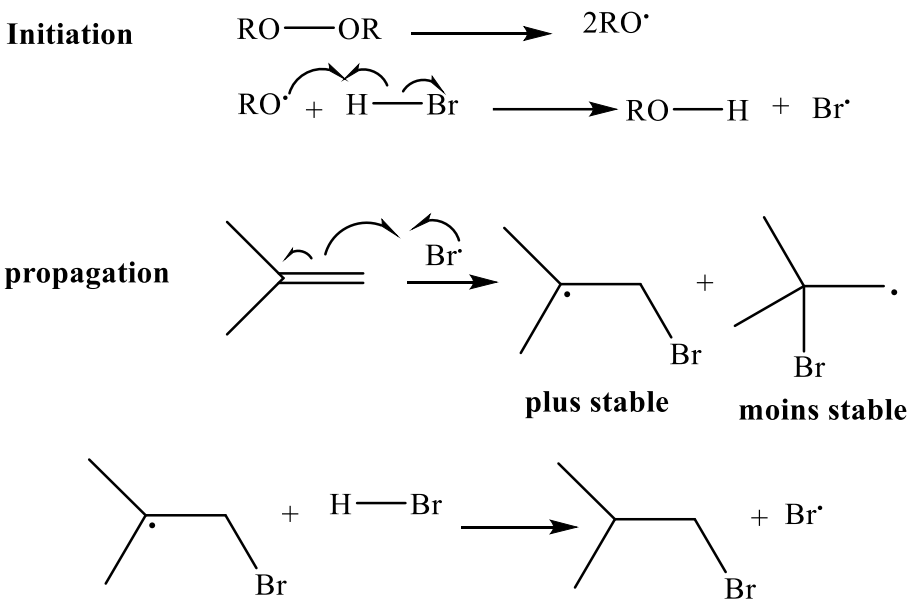
- **L'effet Karash :**

L'effet Karash permet de faire une hydrogénation de façon anti-Markovnikov car ici la réaction n'est pas ionique, il ne se forme donc pas de carbocation.

La réaction est radicalaire, et se fait en présence de peroxyde, pour initier la formation du radical Br.

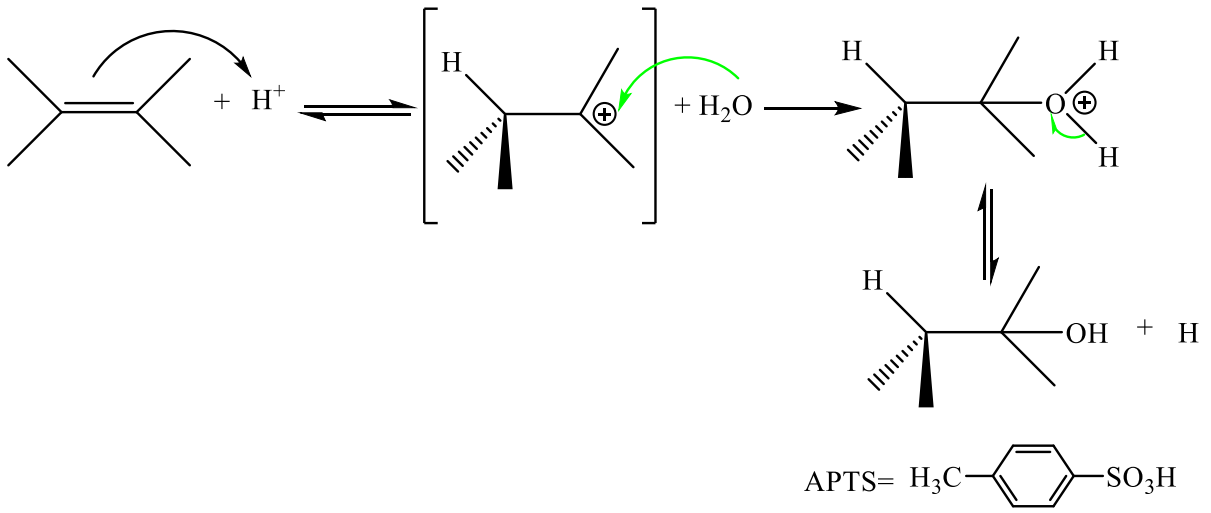


Cette réaction radicalaire en chaîne comprend une première ***étape d'initiation*** qui conduit à la formation de radicaux par rupture homolytique de la liaison RO–OR puis formation du radical Br•. Lors de la deuxième étape, ***étape de propagation***, l'attaque du radical Br• sur la double liaison conduit à un nouveau radical, et seul le radical le plus stable est obtenu pour conduire au produit d'addition dans lequel l'halogène s'additionne généralement sur le carbone le moins substitué de la double liaison.



b) Addition de H_2O : réaction d'hydratation

L'hydratation est une réaction d'addition d'eau H–OH. Cependant, elle nécessite un catalyseur acide, c'est-à-dire des ions H+ pour avoir lieu. Les acides généralement utilisés sont l'acide sulfurique H_2SO_4 ou l'acide *para* toluènesulfonique (APTS) dont les contre-ions ne sont pas nucléophiles et ne peuvent pas venir attaquer le carbocation formé.

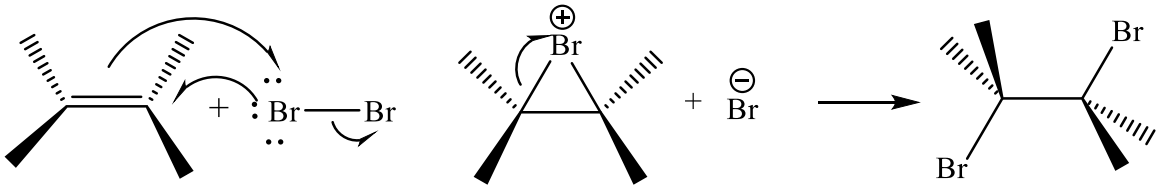


L'acide, utilisé en quantité catalytique, est régénéré en fin de réaction. La régiosélectivité de la réaction est la même que celle de la réaction d'hydro-halogénation puisqu'elle est déterminée par la stabilité du carbocation intermédiaire (règle de Markovnikov).

Il est également possible d'effectuer une addition d'eau de régiosélectivité inverse (anti-Markovnikov), il s'agit de la réaction d'hydroboration d'alcènes suivie d'une oxydation.

c) Addition de X_2: réaction d'halogénation

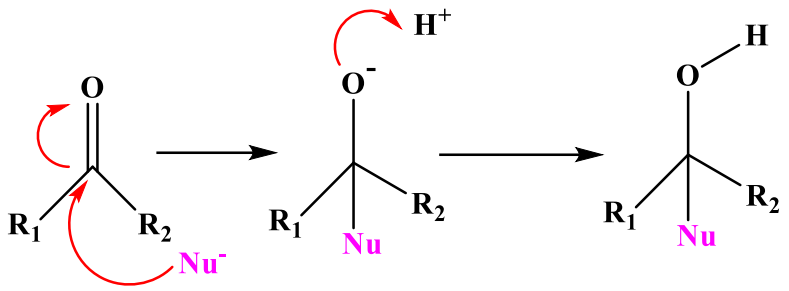
L'addition d'un dihalogène sur un alcène conduit à un 1,2-dihalogénoalcane. Lors de l'halogénation, il y a formation d'un ***pont halogénium***avec attaque de l'halogénure du côté opposé par rapport au pont, et donc formation du composé dihalogéné en *anti*. On dit que l'addition de X_2 sur la double liaison est une addition *anti*.



ion bromonium

V.6.1.2. Additions nucléophiles

L'Additions nucléophiles est une réaction qui permet la création de liaison carbone-carbone, voire de liaison carbone-soufre. Il s'agit de l'addition nucléophile d'un carbanion sur un composé carbonylé α,β-insaturé (aldéhyde, cétone et même ester α,β-insaturé, des nitriles et des amides α,β insaturés pouvant aussi être utilisés). Cette réaction commence par l'addition de la partie nucléophile suivie de la compensation électrophile.



V.6.2. Réactions d'élimination

C'est la réaction inverse de l'addition. Il s'agit le plus souvent de l'élimination d'une molécule HX du squelette carboné au moyen d'une base (ou nucléophile) pour obtenir un alcène. On distingue une élimination d'ordre 1 notée E_1 (étape cinétiquement Mono-moléculaire) et d'ordre 2 notée E_2 (étape cinétiquement bimoléculaire).

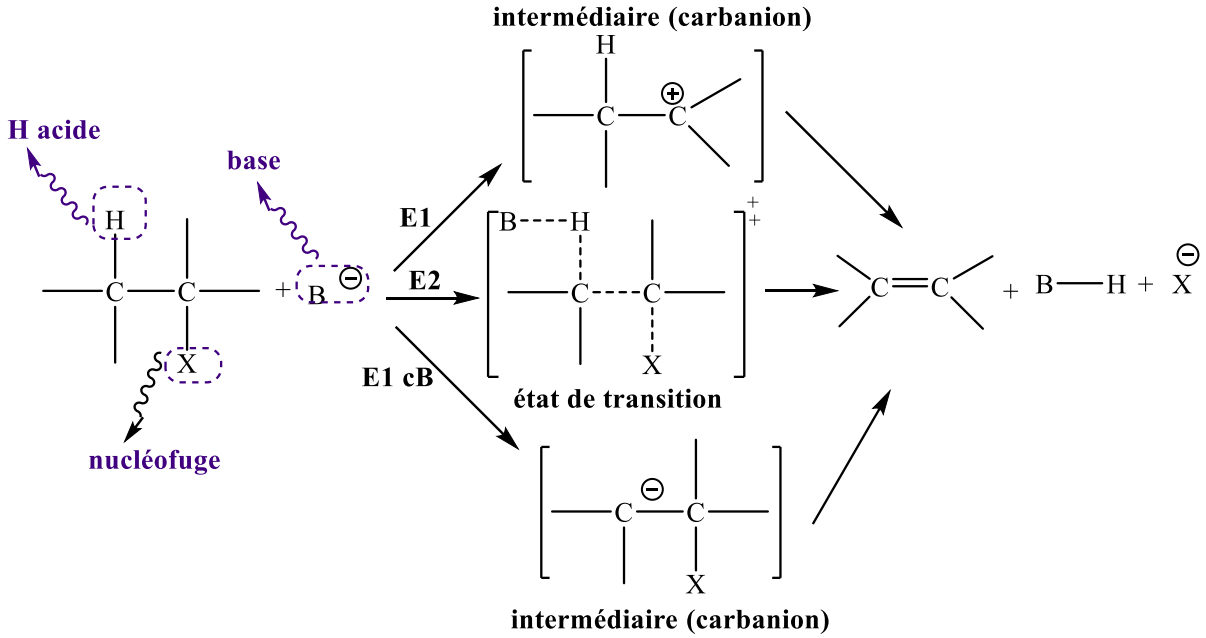


Schéma2 : Réaction d'élimination.

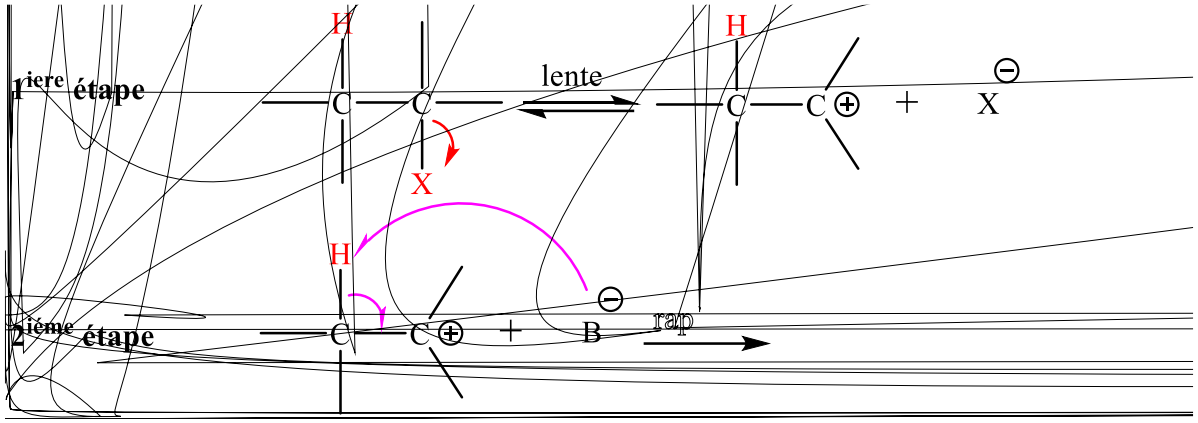
V.6.2.1. Élimination d'ordre 1

Les caractéristiques de la E1 sont les suivantes :

- deux étapes élémentaires
- réaction unimoléculaire
- cinétique d'ordre 1 : v = k [RX].

La première étape conduit à la formation d'un carbocation plan, intermédiaire réactionnel qui se forme sans l'intervention de la base.

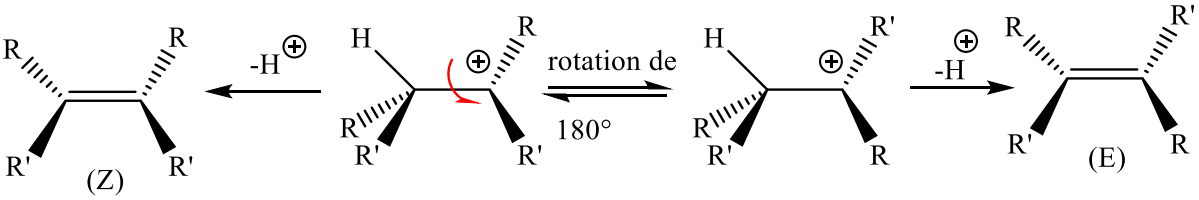
Dans une seconde étape, la base réagit avec le carbocation pour conduire à l'alcène, produit de la réaction, par élimination de l'hydrogène en alfa.



S'il y a deux protons susceptibles d'être éliminés, celui qui est arraché est celui qui conduit à l'alcène le plus substitué, c'est-à-dire le plus stable thermodynamiquement (**règle de Zaitsev**).

- **Règle de Zaitsev :** lors d'une réaction d'élimination, le proton par préférentiellement du carbone le moins hydrogéné pour donner l'alcène le plus substitué.

L'élimination E1 est une réaction qui n'est pas ***stéréospécifique*** en raison de la possibilité de rotation qui existe au sein du carbocation.



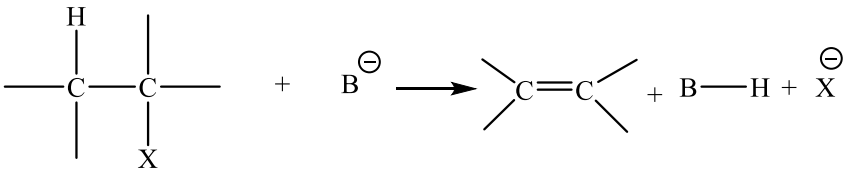
Si l'alcène peut exister sous deux formes stéréoisomères *Z* et *E*, on obtient un mélange dans lequel l'isomère *E* est majoritaire en raison de sa plus grande stabilité.

V.6.2.2. Élimination d'ordre 2

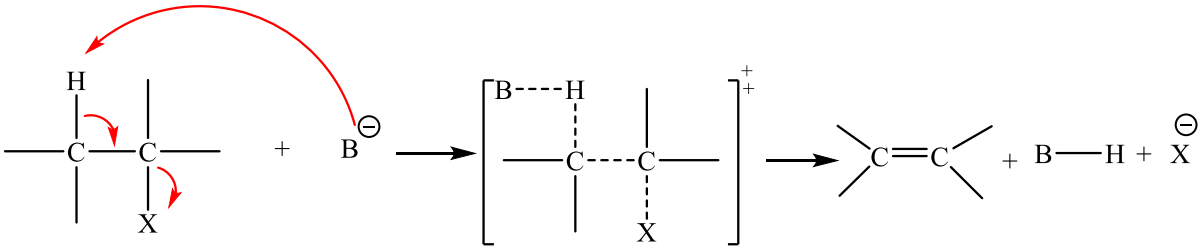
Les caractéristiques de la E_2 sont les suivantes :

- une étape élémentaire ;
- réaction bimoléculaire ;
- cinétique d'ordre 2 : $v = k\,[RX]\,[B^-]$.

Cette réaction est concertée, c'est-à-dire que l'attaque de la base se fait en même temps que le départ de X : la rupture de la liaison C–X et celle de la liaison C–H sont simultanées.



L'élimination E_2 est une réaction stéréosélective (elle conduit à la formation d'un seul stéréoisomère Z ou E) et stéréospécifique. Il est obligatoire que les atomes H et X éliminés lors de la réaction soient en anti l'un par rapport à l'autre et dans le même plan : l'élimination est anti-coplanaire.



état de transition

V.6.3. Réactions de substitution

Cette réaction, appelée substitution nucléophile (SN), peut se faire suivant deux mécanismes qui diffèrent par la chronologie de deux événements principaux :

* la rupture de la liaison **C–X** ;
* la formation de la liaison **C–Nu**.

Si ces deux événements se passent en deux étapes, on parle de réaction d'ordre 1 (**SN1**), s'ils se font simultanément, on parle de réaction d'ordre 2 (**SN2**).

V.6.3.1. Substitution nucléophile d'ordre 1

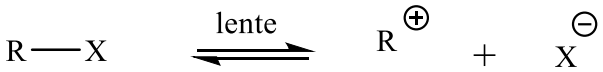
Les caractéristiques de la SN1 sont les suivantes :

* deux étapes élémentaires ;
* réaction unimoléculaire ;

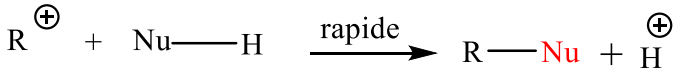
* cinétique d'ordre 1 : v = k [RX].

La première étape conduit à la formation d'un carbocation C+ plan, intermédiaire réactionnel qui se forme sans l'intervention du nucléophile « monomélculaire », cinétiquement lente. Dans une seconde étape, le carbocation réagit avec le nucléophile pour conduire au produit de la réaction.

1iere étape



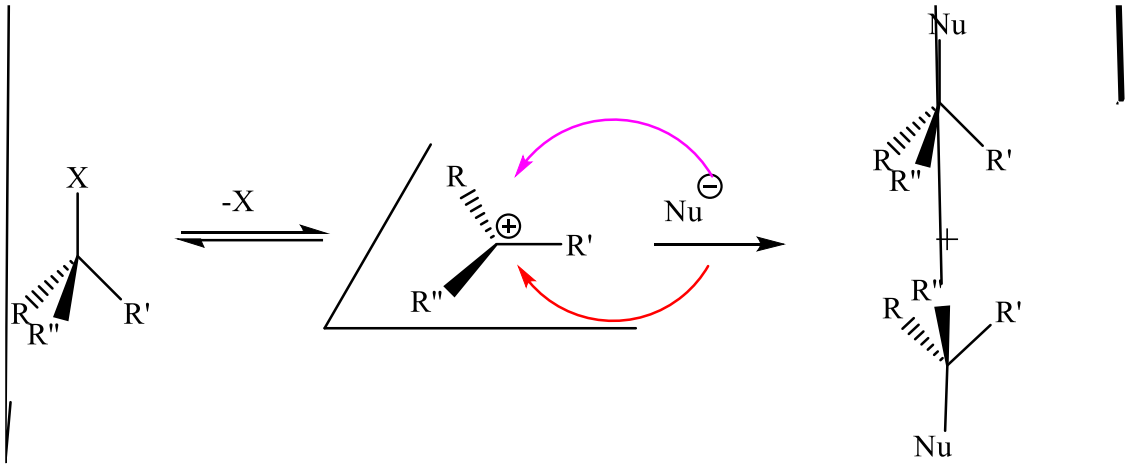
2iéme étape



La vitesse de la réaction ne dépend donc que de la première étape et n'est fonction que de la concentration en halogénoalcane : v = k [RX], k = constante de vitesse.

✓ Aspect stéréochimique

La SN1 est une réaction qui n'est pas stéréospécifique. En effet, l'intermédiaire (non isolé) est un carbocation plan. L'éventuelle information chirale portée par l'électrophile est perdue dans le carbocation et donc dans le produit de substitution qui est alors obtenu sous forme racémique, soit un mélange inactif des deux énantiomères R/S = 50/50. Il y a racémisation lors d'une réaction d'ordre 1.



V.6.3.2. Substitution nucléophile d'ordre 2

Les caractéristiques de la SN2 sont les suivantes :

* une étape élémentaire ;

* réaction bimoléculaire ;

* cinétique d'ordre 2 : v = k [RX] [Nu–].

Il n'y a pas passage par un intermédiaire réactionnel, et il s'agit d'une réaction élémentaire.

Références bibliographiques

- Cours de chimie organique, *Arnaud. Paul*, 18ème edition Dunod **2004**.

- P. ARNAUD. *Exercices de chimie organique*, 4ème éd. Dunod, (2010).

- Chimie Organique : stéréoisomèrie, entité réactives et réactions, *René Milcent.* EDP Science (2007)

- https://coursexamens.org/images/An_2017_1/Etudes_superieures/Chimie_organique/Nadia_1/Cours/2-hybridation-et-geometrie-des-molecules-1.pdf

- https://coursexamens.org/images/An_2017_1/Etudes_superieures/Chimie_organique/Nadia2/Cours/1.pdf

- https://storage.neros.fr/Cours/Physique/S2/Chimie/Cours/liaisonchimique11_compressee.pdf

- Chimie organique en 25 fiches, *Nadège Lubin-Germain et Jacques Uziel,Dunod, Paris (2008).*

- Aide-mémoire de chimie organique Nomenclature et réactivité, *Paul Depovere, Paris(2006)*

- E. Chelain, N. Lubin-Germain, J. Uziel, Chimie Organique, Dunod, 3ème édition, Paris 2015.

- P. Krausz, R. Benhaddou, R. Granet, Mini-manuel de chimie organique, Dunod, Paris