

SMC S3

Module : *Chimie Organique*

Elément de module : *Chimie Organique Générale*

Cours de Chimie Organique Générale



ORGANIC CHEMISTRY

S. Boulaajaj

N. Hanafi

S. Sebti

2012-2013

Chapitre 1

Introduction

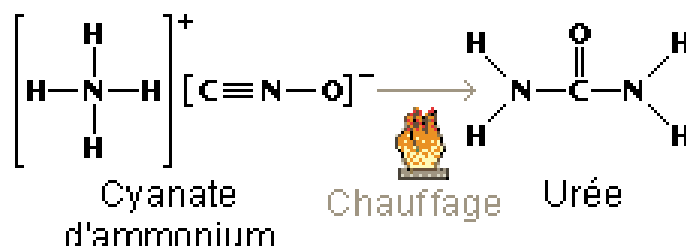
La chimie organique a de nombreux débouchés. La plupart des médicaments sont issus de la synthèse organique. L'industrie automobile utilise des peintures et des vernis spéciaux, des carrosseries en plastique et des élastomères, qui entrent dans la composition des pneus et de la plupart des joints. Les savons, les détergents, de nombreux parfums et colorants sont également à base de composés organiques synthétiques. Dans l'industrie du textile, les composés synthétiques ont souvent remplacé les produits naturels. En photographie, les films sont à base de composés organiques synthétiques. L'industrie alimentaire fait appel à des films plastiques pour les emballages (polyéthylène, par exemple). La biologie a également recours à la chimie pour isoler, par exemple, des composés qui participent à des phénomènes biologiques. Ainsi, la chimie organique permet d'expliquer un grand nombre de mécanismes biologiques.

I- Bref historique

En 1690, dans son Cours de chimie, Nicolas Lémery introduisit la distinction entre la « chimie minérale », qui ne faisait intervenir à l'époque que des composés inertes, et la « chimie organique », dont les substances sont issues des animaux et des végétaux. Jusqu'au début du 19^{ème} siècle, la chimie organique avait pour objet l'étude des substances issues des êtres (ou organismes) vivants (animaux et végétaux). Des composés comme le sucre, l'urée, l'amidon, les cires et les huiles animales ou végétales étaient considérés comme organique, c'est-à-dire que seuls les organismes vivants pouvaient les fabriquer. Cette chimie se différenciait de la chimie minérale (ou inorganique) qui avait pour objet l'étude des substances issues du monde minéral (La Terre, l'eau et l'atmosphère).

Avant le début du 19^{ème} siècle, il semblait impossible de synthétiser au laboratoire des substances organiques à partir des substances minérales. Les chimistes pensaient que l'intervention d'une "force vitale" propre aux organismes vivants était nécessaire à ces synthèses.

Friedrich Wöhler (1800-1882) réussit en 1828 la première synthèse de l'urée (présente dans l'urine) et montre ainsi que l'intervention d'une force vitale n'est pas nécessaire à cette synthèse. Cette première synthèse organique a été réalisée à partir du cyanate d'ammonium (réactifs minéraux).



Marcelin Berthelot (1827-1907) mit fin définitivement à la théorie de la force vitale en synthétisant un grand nombre de composés organiques tels que le méthanol, l'éthanol, l'éthylène, l'acétylène ... etc. Il étudia aussi la réaction d'estérification.

William Perkin (1838-1907) étudia la structure de colorants d'origine organique (la mauvéine et l'alizarine) avant d'en réaliser la synthèse.

Emile Fischer (1852-1919) étudia la structure des glucides (sucre) et des polypeptides. Ces études sont à la base de la biochimie.

Robert B. Woodward (1917-1979), Prix Nobel en 1965 pour ses travaux sur les synthèses. En particulier, il réalisa la synthèse de la cortisone.

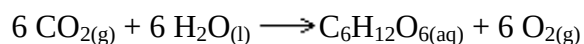
Jean-Marie Lehn (1939-), Prix Nobel en 1987 pour la synthèse de molécules cages (cryptants). Il est aussi l'initiateur d'une nouvelle chimie dite "supra moléculaire".

II- Les éléments prépondérants de la chimie organique

1- Les ressources organiques naturelles

1-a- La synthèse chlorophyllienne et ses conséquences

Grâce à la chlorophylle, les végétaux sont capables, en utilisant l'énergie solaire, de transformer le carbone minéral (venant du dioxyde de carbone atmosphérique) en carbone organique (dans les glucides) suivant la réaction suivante :



Ces glucides et en particulier le glucose entrent dans la formation de molécules plus élaborées telles que le saccharose, l'amidon et la cellulose. Ces composés de base, riches en élément carbone, entrent dans la chaîne alimentaire. Certains animaux mangent les plantes, les carnivores mangent ces animaux et enfin l'homme mange de la viande. Le carbone est donc très présent tout au long de cette chaîne alimentaire.

1-b- Les ressources fossiles

Charbons, pétroles et gaz naturels proviennent de la décomposition d'organismes vivants (végétaux et animaux) tombés au fond des mers.

2- Les éléments constitutifs des molécules organiques

Les éléments constitutifs des molécules organiques sont, par **ordre de fréquence décroissant** :

- Les quatre éléments, C, H, O, N
- Des non-métaux tels que Cl, Br, I, S, P, As, ...
- Des métaux tels que Na, Li, Mg, Zn, Fe, Co, Cu, Cd, Pb, Sn, ...

L'abondance relative de ces éléments par rapport à ce que l'on retrouve dans l'univers est donnée dans le tableau ci-dessous.

Univers		Terre		Corps Humain	
H	93	O, oxydes et eau	50	O, eau, protéines, phosphate	65
He	6,9	Si, silicates	26	C	18
O	0,0005	Al	7	H, eau	10
C	0,00008	Fe	4	N	3
N	0,00015	Ca	3	Ca	2
Ne	0,0002	Na	2,5	P	1
Autres	0,1	K	2,5	K	0,35
		Mg	2	S	0,25
		H	0,88	Na	0,15
		C	0,087	Cl	0,015
		N	0,030	Autres	0,1
		Autres	2		

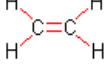
A part l'oxygène qui est très abondant dans la croûte terrestre et le corps humain, les éléments C, H et N, qui constituent 31% du corps humain ne constituent que 1,78% des éléments présents

dans l'écorce terrestre et moins de 0,1% du total des éléments présents dans l'univers. Tout ceci implique que la chimie organique fait intervenir une très faible proportion des éléments connus.

Définition de la chimie organique : **La chimie organique est la chimie des composés du carbone**

3- Représentations des molécules

Le carbone possède une configuration électronique $1s^2 2s^2 2p^2$ et donc 4 électrons de valence sur sa couche externe. Ceci implique qu'il aura la possibilité de former jusqu'à 4 liaisons covalentes pour compléter sa couche externe à 8 électrons. La chimie particulière du carbone résulte de sa capacité à hybrider ses orbitales. Les quatre liaisons de l'atome de carbone peuvent être distribuées de trois façons différentes dans l'espace :

Nature de carbone		Exemples	
Carbone tétragonal		Méthane	
Carbone trigonal		Ethylène	
Carbone digonal		Acétylène	

On appelle chaîne carbonée ou squelette carboné l'enchaînement des atomes de carbone constituant une molécule organique.

Représentations des molécules

1. Formule brute $C_xH_yO_z$

Elle nous renseigne sur la nature et le nombre d'atomes présents dans la molécule.

2. Formule développée plane

Elle fait apparaître tous les atomes dans le même plan et toutes les liaisons entre ces atomes. Les angles entre les liaisons sont de 90° .

3. Formule semi-développée

Elle dérive de la formule développée plane par suppression des liaisons mettant en jeu l'hydrogène.

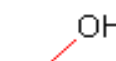
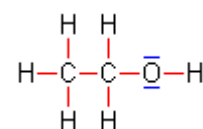
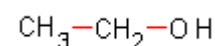
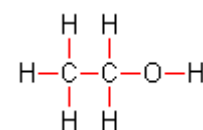
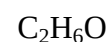
4. Formule de Lewis (ou représentation de Lewis)

Elle est du même type que la formule développée plane à laquelle on ajoute les doublets non liants.

5. Formule (ou représentation) topologique

La chaîne carbonée est représentée par une ligne brisée. Chaque

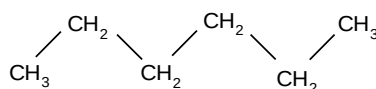
Exemple : Ethanol



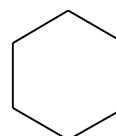
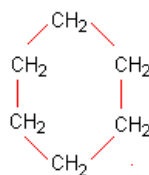
extrémité de segment représente un atome de carbone portant autant d'atomes d'hydrogène qu'il est nécessaire pour satisfaire à la règle de l'octet. Les atomes autres que C sont représentés avec les atomes d'hydrogène qu'ils portent.

Les trois types de chaînes carbonées :

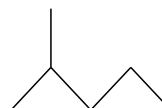
Chaîne linéaire



Chaîne cyclique



Chaîne ramifiée

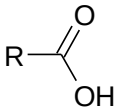
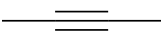
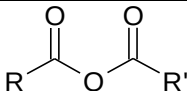
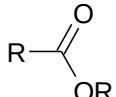
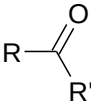
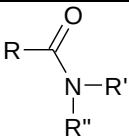
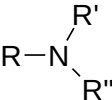


Remarque : La chaîne carbonée est dite saturée si elle ne présente que des liaisons simples C—C. Elle est dite insaturée si elle présente au moins une liaison multiple (double ou triple liaison).

Chapitre 2

Nomenclature

Dans les débuts de la chimie organique, lorsque le nombre de composés qu'elle avait recensés était encore restreint, ceux-ci recevaient des noms particuliers, rappelant souvent leur origine ("menthol" retiré de l'essence de menthe,...). Puis le nombre des composés organiques augmentant très rapidement, il a fallu instituer une nomenclature systématique, c'est-à-dire fixer des règles assurant un langage commun entre tous les chimistes. Ces règles permettent d'associer à chaque formule développée un nom qui ne peut appartenir qu'à elle et, inversement, d'établir sans ambiguïté à partir d'un nom la structure du composé qu'il désigne.

Nom de la fonction ou du groupement	Structure du groupement	Nom de la fonction ou du groupement	Structure du groupement
Alcane		Composés halogénés	$R-X$
Alcène		Acide carboxylique	
Alcyne		Halogénure d'acide	
Alcool	$R-OH$	Anhydride d'acide	
Aldéhyde		Ester	
Cétone		Amide	
Amine		Nitrile	$R-C \equiv N$

Généralement, les molécules organiques sont constituées d'une chaîne d'atomes de carbone (chaîne carbonée) sur laquelle viennent se fixer soit des atomes d'hydrogène soit des groupements d'autres atomes. Chacun de ces groupements permet de déterminer la fonction organique d'une molécule. Il peut y avoir plusieurs fonctions pour une molécule.

Les règles de nomenclature sont établies par un organisme international, l'UICPA (Union International de Chimie Pure et Appliquée, souvent désigné par son terme anglais **IUPAC**). On utilise cependant aussi des noms particuliers, consacrés par l'usage, mais non conformes à la nomenclature systématique.

Principe général

Le nom attribué à une molécule se construit par la réunion, dans un ordre et selon des règles d'écriture strictement déterminées, d'éléments traduisant chacune de ses particularités. Cette construction s'effectue en deux étapes

- On établit d'abord le nom de la chaîne carbonée qui constitue la base du nom du composé.
- On ajoute ensuite des préfixes et/ou suffixes, ainsi que des indices numériques, indiquant la nature et la position sur la chaîne des atomes ou groupes particuliers.

1- Alcanes

Formule générale : C_nH_{2n+2}

Terminaison : -ane

Les alcanes sont des hydrocarbures saturés, les noms des 10 premiers **alcanes** linéaires sont donnés dans le tableau suivant. Leurs racines révèlent le nombre d'atomes de carbone présents dans la chaîne, excepté pour les 4 premiers qui ont reçu des noms spéciaux intégrés dans la nomenclature systématique.

Nb d'atomes de C	Nom	Formule	Nb d'atomes de C	Nom	Formule
1	Méthane	CH ₄	6	Hexane	C ₆ H ₁₄
2	Ethane	C ₂ H ₆	7	Heptane	C ₇ H ₁₆
3	Propane	C ₃ H ₈	8	Octane	C ₈ H ₁₈
4	Butane	C ₄ H ₁₀	9	Nonane	C ₉ H ₂₀
5	Pentane	C ₅ H ₁₂	10	Décane	C ₁₀ H ₂₂

Les groupes **alkyles** résultent de l'enlèvement d'un hydrogène à partir d'un alcane. Ils sont nommés en remplaçant la terminaison **-ane** par **-yle**.

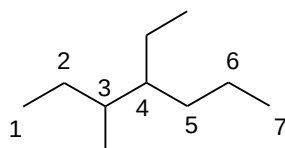
Nomenclature des alcanes ramifiés

Règle N° 1

Repérer et nommer la chaîne la plus longue que l'on puisse trouver au sein de la molécule.

Si une molécule présente deux ou plusieurs chaînes d'égale longueur, on choisit comme substrat la chaîne qui porte le plus grand nombre de substituants.

Exemple :



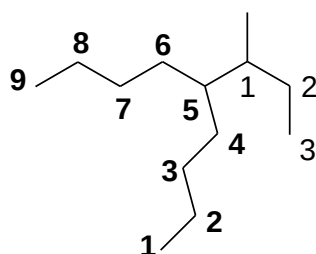
4-Ethyl-3-méthylheptane

Règle N° 2

Nommer tous les groupes carbonés attachés sur la plus longue chaîne en tant que substituants alkyles.

Si la chaîne du substituant est elle même ramifiée, la même règle s'applique : on recherche d'abord la chaîne la plus longue puis on nomme toutes les annexes.

Exemple :



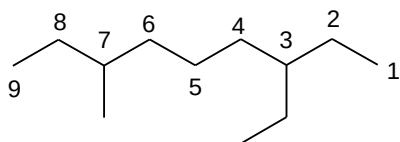
5-(1-Méthylpropyl)nonane

Règle N° 3

Numéroter les carbones de la chaîne la plus longue en commençant par l'extrémité la plus proche d'un substituant.

Si deux substituants sont à égale distance des deux extrémités de la chaîne, on se base sur l'alphabet pour décider du sens de la numérotation du substrat. Le substituant à énoncer le premier d'après l'ordre alphabétique est considéré comme étant fixé sur le carbone portant le plus petit chiffre.

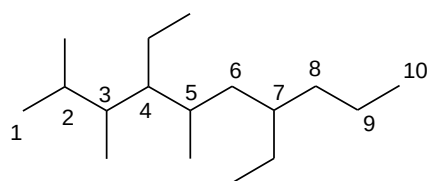
Si il y a plus de 2 substituants, on numérote la chaîne dans le sens qui fournit le chiffre le plus petit au niveau de la première différence entre les deux modes de numérotation possibles (principe de la **comparaison terme à terme**).

Exemple :

3-Ethyl-7-méthylnonane

~~7-Ethyl-3-méthylnonane~~

Lorsqu'une molécule contient un même substituant en plusieurs exemplaires, on fait précéder le nom de celui-ci par un préfixe tel que di, tri, tétra, et ainsi de suite. Les positions d'attache sur la chaîne parentale sont indiqués sous forme d'une séquence qui précède le nom du substituant et ces chiffres sont séparés par des virgules (ces préfixes ne sont pas pris en compte dans l'arrangement alphabétique).

Exemple

4,7-Diéthyl-2,3,5-triméthyldécane

Cycloalcanes : (hydrocarbures cycliques), formule générale : C_nH_{2n}

Le nom de l'alcane est précédé du préfixe **cyclo-**.

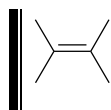
Exemple :

Cyclohexane



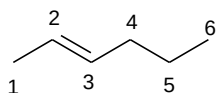
2- Alcènes

C_nH_{2n} suffixe **-ène**

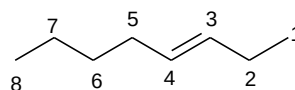


Règle 1 : Rechercher la plus longue chaîne qui contient la double liaison.

Règle 2 : Indiquer, à l'aide d'un nombre, la localisation de la double liaison dans la chaîne principale, en commençant la numérotation par l'extrémité la plus proche de la double liaison.

Exemples :

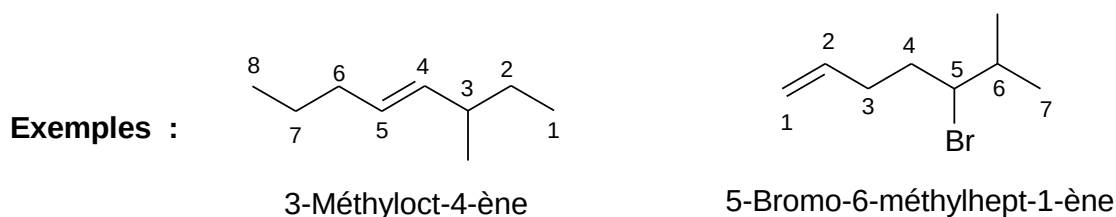
Hex-2-ène



Oct-3-ène

Règle 3 : Les substituants et leurs positions sont ajoutés sous forme de préfixes au nom de l'alcène.

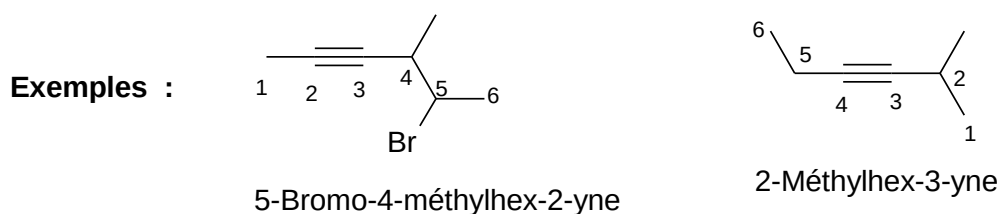
Si la chaîne de l'alcène est symétrique, il faut numéroté ladite chaîne dans le sens qui donne au premier substituant rencontré le plus petit chiffre possible.



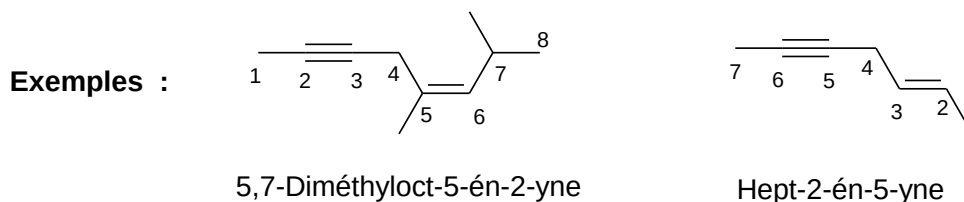
3- Alcynes

. C_nH_{2n-2} *suffixe -yne* $-C \equiv C-$

- Des noms courants sont encore employés pour de nombreux alcynes. Ils comprennent le mot acétylène, qui est le nom courant du plus petit alcyne C_2H_2 .
- Les règles IUPAC de nomenclature des alcènes s'appliquent également aux alcynes, étant entendu que le suffixe -ène est remplacé par **-yne**.



- Dans la nomenclature IUPAC, un hydrocarbure contenant à la fois une double et une triple liaison est appelé un **alcényle**. La chaîne est numérotée à partir de l'extrémité la plus proche de l'un ou l'autre de ces groupes fonctionnels. Lorsque la liaison double et la liaison triple sont à des distances égales au niveau des extrémités, on attribue à la liaison double le plus petit indice.

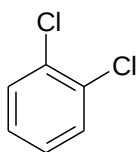


4- Composés benzéniques

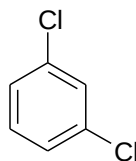
- Le benzène est considéré comme étant la molécule aromatique parentale. Chaque fois que le noyau benzénique est symbolisé par un cycle comportant 3 doubles liaisons, on gardera à l'esprit qu'un tel cycle n'est qu'une structure parmi la paire de structures de résonance dont

la contribution représente la molécule. C'est pourquoi le cycle benzénique est parfois dessiné sous la forme d'un hexagone régulier dans lequel est inscrit un cercle. De nombreux dérivés monosubstitués sont nommés en ajoutant simplement le nom du substituant sous forme de préfixe au mot benzène.

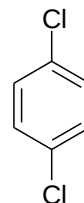
- Il y a 3 arrangements possibles pour les dérivés disubstitués du benzène. Les substituants peuvent être adjacents, ce que l'on désigne par le préfixe 1,2- (ou encore ortho- ou o-), positionnés en 1,3- (préfixe méta- ou m-), ou bien en 1,4- (préfixe para- ou p-). Les dits substituants sont énumérés par ordre alphabétique.



1,2-Dichlorobenzène
o-Dichlorobenzène



1,3-Dichlorobenzène
m-Dichlorobenzène



1,4-Dichlorobenzène
p-Dichlorobenzène

5- Halogénures d'alkyles

R-X *X = atome d'halogène (F, Cl, Br, I)*

L'halogène est considéré comme un substituant fixé au squelette de l'alcane. Ces composés sont nommés en harmonie avec les règles qui s'appliquent à la nomenclature des alcanes, le substituant halogéné étant considéré de la même manière qu'un groupe alkyle.

Exemples :

- 1-Bromopropane (Br-CH₂-CH₂-CH₃)
- 2-Bromo-1-chloropentane (Cl-CH₂-CHBr-CH₂-CH₂-CH₃)

6- Alcools

R-OH *alcanol*

Le nom de l'alcool dérive de la chaîne la plus longue contenant le substituant OH. Cette chaîne peut très bien ne pas être la plus longue chaîne de la molécule. Pour localiser les positions tout au long de la chaîne, on numérote chaque atome de carbone en commençant par l'extrémité la plus proche du groupe OH.

Exemples : Ethanol, Hexan-1-ol, Hexan-2-ol, Hexan-3-ol , Octan-2-ol,...

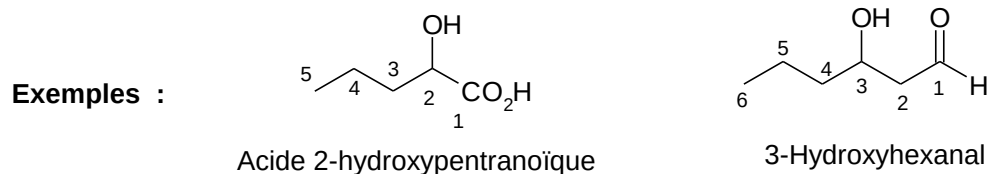
Les noms des autres substituants qui sont fixés sur la chaîne sont ajoutés au substrat alcool en tant que préfixes.

Exemples : 2-Méthylhexan-2-ol, 2,4-Dibromooctan-3-ol, 1-Chloro-2-méthylnonan-3-ol

Les alcools cycliques sont qualifiés de **cycloalcanols** et, lorsqu'ils sont substitués, sont numérotés de manière à ce que le porteur du groupe fonctionnel reçoive l'indice 1.

Exemples : 2-Chlorocyclopentan-1-ol (ou 2-Chlorocyclopentanol), 2,3-Diméthylcyclohexanol

En tant que substituant, le groupe OH est appelé **hydroxy**.

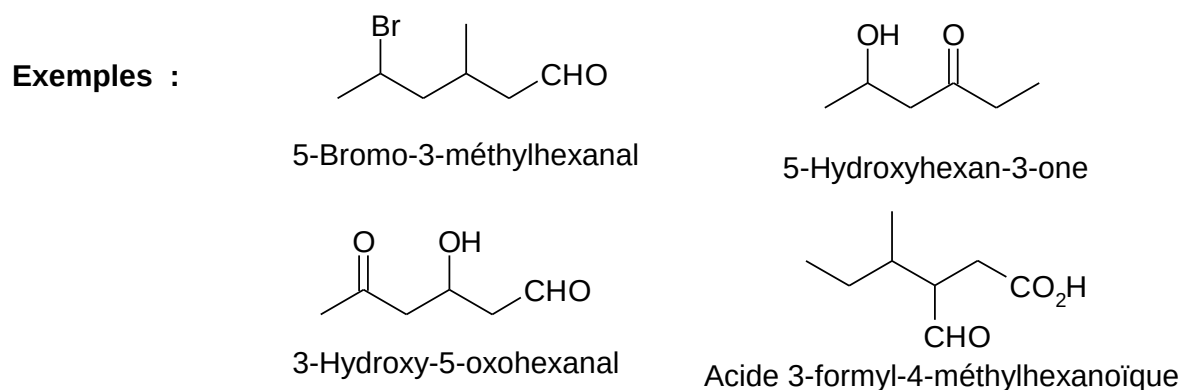


7- Aldéhydes et cétones

- Les noms systématiques s'obtiennent en considérant les aldéhydes comme des dérivés des alcanes, la terminaison -e de ces derniers étant remplacée par -al. Ainsi un alcane devient un **alcanal**.

On numérote la chaîne porteuse de substituants en attribuant le n°1 au carbone de l'aldéhyde.

- Les cétones sont appelées des **alcanones**, la terminaison -e du nom de l'alcane étant remplacée par -one. On numérote la chaîne de manière à attribuer le plus petit nombre possible au carbone du groupement carbonyle.



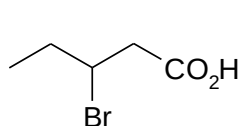
8- Acides carboxyliques

Comme d'autres composés organiques, de nombreux acides carboxyliques ont reçu diverses appellations courantes que l'on retrouve fréquemment dans la littérature.

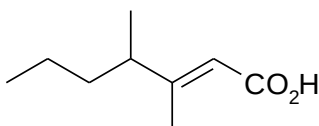
Structure	Nom IUPAC	Nom courant	Source naturelle
HCOOH	Acide méthanoïque	Acide formique	Fourmis
CH ₃ COOH	Acide éthanoïque	Acide acétique	Vinaigre
CH ₃ CH ₂ COOH	Acide propanoïque	Acide propionique	Produits laitiers
CH ₃ CH ₂ CH ₂ COOH	Acide butanoïque	Acide butyrique	Beurre
CH ₃ (CH ₂) ₃ COOH	Acide pentanoïque	Acide valérique	Racine de valériane
CH ₃ (CH ₂) ₄ COOH	Acide hexanoïque	Acide caproïque	Odeurs de bouc

Le système IUPAC construit les noms des acides carboxyliques en rajoutant le suffixe **-oïque** et en faisant précéder le tout par le mot acide. La chaîne de **l'acide alcanoïque** est numérotée en assignant le n°1 au carbone carboxylique et en positionnant tous les substituants tout au long de la plus grande chaîne carbonée incluant obligatoirement le groupe **-COOH**.

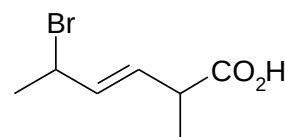
Exemples :



Acide 3-bromopentanoïque



Acide 3,4-diméthylhept-2-énoïque



Acide 5-bromo-2-méthylhex-3-énoïque

Classement des fonctions organiques : Dans le tableau ci-dessous, les fonctions sont classées par ordre de priorité décroissant de haut en bas : une fonction à priorité sur celles qui se trouvent en dessous d'elle.

Fonction	Prioritaire : fonction principale (suffixe)		Non prioritaire : substituant (préfixe)
	Non	Exemple	
Acide carboxylique	Acide alcanoïque	Acide butanoïque	Carboxy-(-CO ₂ H)
Nitrile	Alcanenitrile	Pentanenitrile	Cyano- (-C ≡ N)
Aldéhyde	Alcanal	Hexanal	Formyl- (-CHO)
Cétone	Alcanone	Octan-2-one	Oxo- (=O)
Alcool	Alcanol	Nonan-3-ol	Hydroxy- (-OH)
Amine	Alkylamine	Hexylamine	Amino- (-NH ₂ , -NHR, -NR ₂)
Dérivé halogéné	-		Halogéno-

Chapitre 2

Stéréochimie

L'isomérisation est la relation qui existe entre deux isomères.

Des isomères sont des composés qui ont la même formule brute mais dont les atomes sont disposés différemment.

L'isomérisation de constitution, appelée aussi isomérisation plane ou isomérisation structurelle, correspond à une différence de la manière dont les atomes sont arrangés. Dans deux isomères de constitution, les atomes analogues sont disposés différemment, les successions d'atomes obtenues en suivant les liaisons sont différentes d'un isomère à l'autre.

- **La stéréochimie est la chimie dans l'espace tridimensionnel.**
- **Les stéréoisomères sont des isomères qui ne diffèrent que par la disposition de leurs atomes dans l'espace.**

I- CONFORMATIONS DES MOLECULES ORGANIQUES

1- Représentation des molécules organiques

La stéréochimie est le domaine de la chimie qui s'occupe de la géométrie tridimensionnelle des molécules. La stéréochimie est née de l'existence de stéréoisomères, des [isomères](#) qui ne se distinguent que par une modification spatiale.

On distingue la stéréochimie statique qui s'occupe individuellement de l'arrangement spatial des atomes dans les molécules et la stéréochimie dynamique qui regroupe l'étude des modifications de la géométrie des molécules au cours des réactions chimiques.

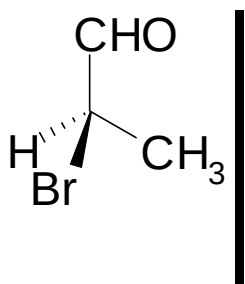
Pour étudier la stéréochimie des molécules, on utilisera selon les situations différentes représentations.

- La représentation projective (**représentation de Cram**) est la plus utilisée pour mettre en évidence les carbones asymétriques (carbone porteur de 4 substituants différents).
- La **représentation de Newmann** est utilisée pour étudier les équilibres conformationnels de libre rotation autour d'une liaison carbone-carbone simple : C-C.
- La **représentation en perspective** est utilisée surtout pour représenter les cycles.
- La **représentation de Fischer** est utilisée essentiellement en biochimie pour représenter les sucres et les acides aminés.

1-a Représentation projective

La représentation projective est la plus simple et la plus géométrique. A partir d'un carbone on représente deux liaisons situées dans le plan de la figure, donc faisant entre elles un angle de 109° , plus deux autres liaisons « hors du plan ». L'une située devant est symbolisée par un triangle plein, l'autre située en arrière du plan de figure est symbolisée par des rayures ou pointillés.

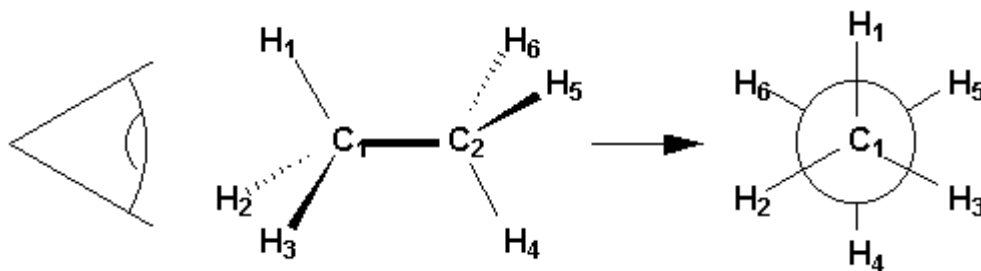
Exemple :



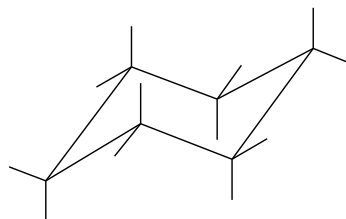
Il faut bien noter que pour être lisible cette formule doit être géométriquement convenable. C'est à dire que si la liaison verticale est dans le plan, les trois autres substituants sont au dessous du carbone. Si l'un de ces substituants est dans le plan, les deux autres sont vus de l'autre côté (à gauche ou à droite), de cet axe.

1-b- Représentation de NEWMANN

On représente par un point le carbone située vers l'observateur, donc devant, et par un cercle, le carbone situé à l'opposé de l'observateur, vers l'arrière. Les liaisons restantes sont alors vues selon trois segments de droite faisant entre elles un angle de 120° .



1-c- Représentation en perspective



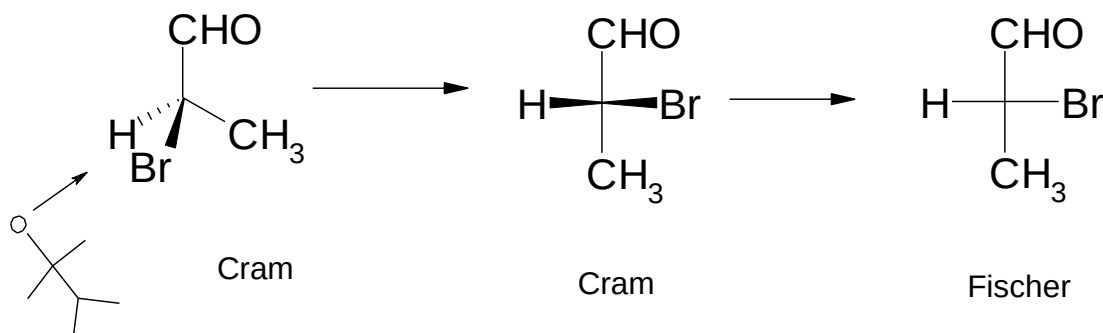
1-d- Représentation de FISCHER. (Emil FISCHER Prix Nobel 1902)

On transforme la représentation de [Cram](#) classique en projection en croix.

Par convention, dans une représentation de Fischer :

- un trait vertical correspond à une liaison dans le plan ou en arrière du plan de la feuille.
- un trait horizontal correspond à une liaison en avant du plan de la feuille.
- Très souvent, la chaîne principale est dessinée verticalement avec le groupement de plus petit numéro en haut.

Exemple :

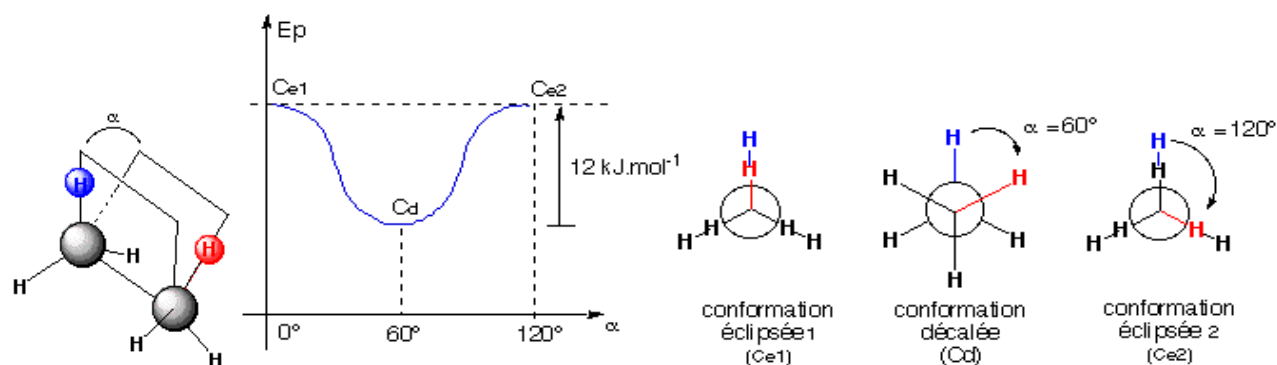


2- Isomérisie conformationnelle

2-a- Conformation des composés acycliques

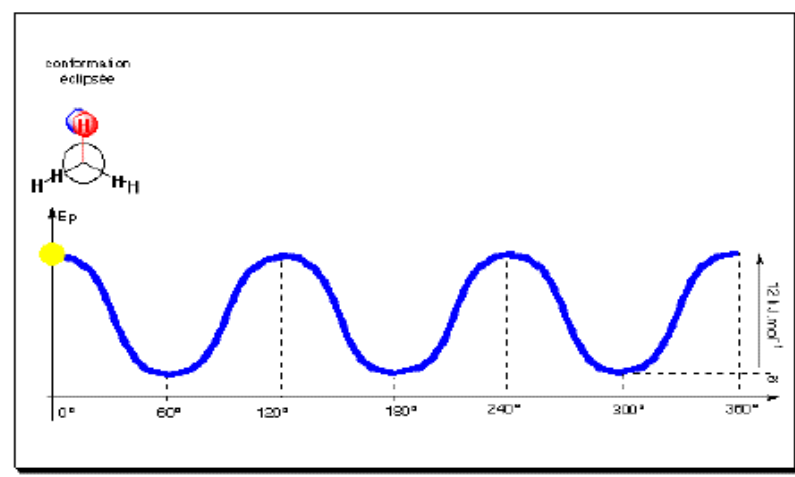
Exemple 1: Ethane

Considérons l'angle dièdre α et examinons la courbe de l'énergie potentielle de cette molécule quand α varie de 0° à 120° .



On observe à l'aide de la représentation de Newman, deux conformations éclipsees et une décalée

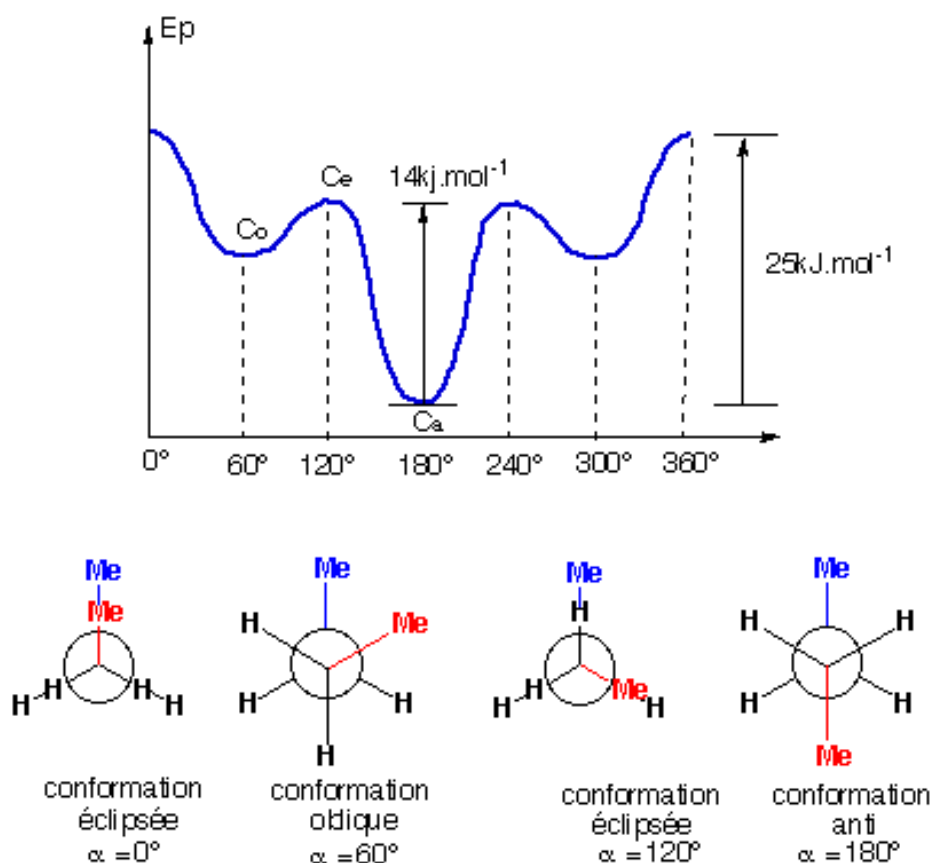
Sur 360° on observe trois conformations décalées et trois éclipsees.



- Il existe une infinité de conformations entre $\alpha = 0^\circ$ et $\alpha = 360^\circ$.
- On passe d'une conformation à une autre conformation par rotation autour d'une liaison.
- Les conformères (ou rotamères) décalés (Cd) ont une énergie plus basse, ils sont plus stables.
- La barrière d'énergie de rotation est faible (12 KJ/mol), 99% des molécules d'éthane ont une conformation décalée.

Exemple 2 : Butane

Comme dans le cas de l'éthane, considérons la courbe de l'énergie potentielle en fonction de l'angle α .

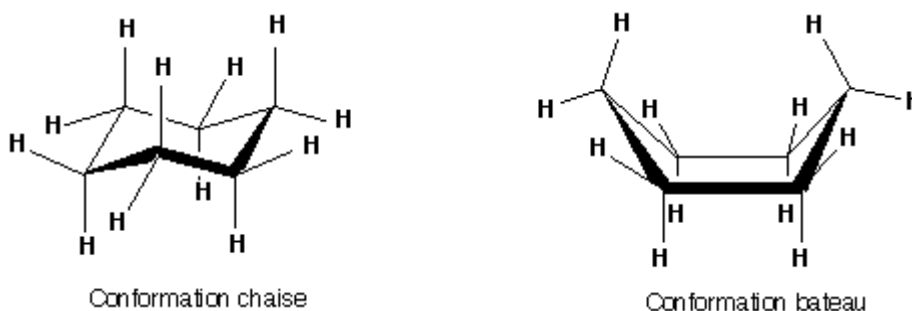


Entre 0° et 360° il existe :

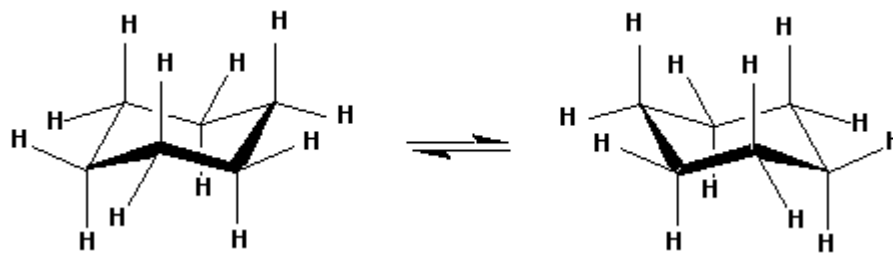
- 3 conformères éclipsés, C_e , ayant une énergie élevée pour $\alpha = 0^\circ, 120^\circ$ et 240°
- 2 conformères gauches (ou obliques), C_o , de plus basse énergie pour $\alpha = 60^\circ$ et $\alpha = 300^\circ$
- 1 conformère anti C_a pour $\alpha = 180^\circ$, il s'agit de la conformation la plus stable.

2-a- Conformations du cyclohexane

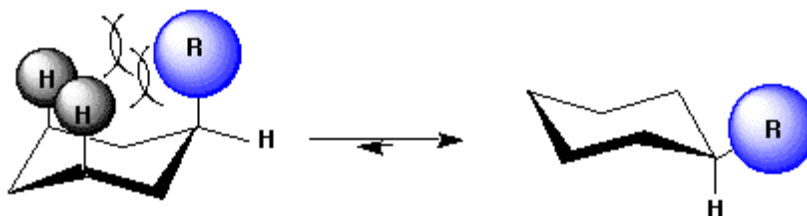
Dans les conformations chaise et bateau, l'angle entre les liaisons C-C-C est proche de $109,5^\circ$. Dans la conformation "chaise", les liaisons C-H sont orientées à 60° les unes des autres. C'est ce qui différencie cette conformation de la conformation "bateau". La conformation "chaise" est la conformation de plus basse énergie donc la plus stable.



On passe facilement d'une conformation "chaise" à une autre conformation "chaise". Cela se fait plus de 100.000 fois par seconde à 25°C. Par contre si l'on abaisse la température, la durée de vie d'une conformation augmente sensiblement.



Si l'interconversion entre 2 conformères "chaise" est aisée, il en est tout autrement dans le cas où le cycle est substitué par un groupe volumineux. Dans la conformation de gauche ci-dessous, le groupe R est en position axiale, les interactions diaxiales 1,3 sont importantes. La conformation de droite est la conformation la plus stable, le groupe R est en position équatoriale.



R	-Br	-CH ₃	-C(CH ₃) ₃
% du conformère avec R en position équatoriale à 25°C	72%	94%	> 99%

3- Isomérisie configurationnelle

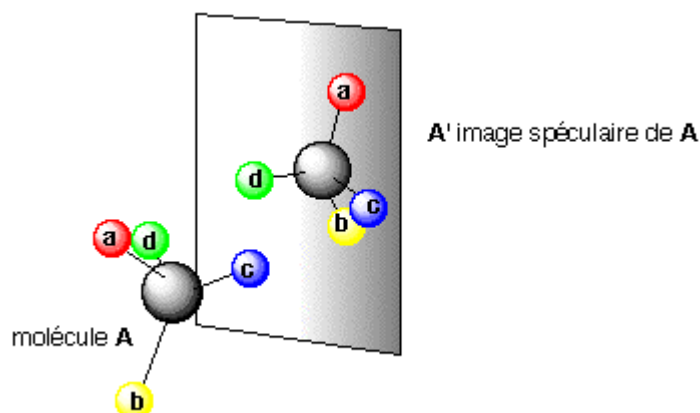
3-a- Chiralité et carbone asymétrique

Le mot chiral est dérivé du grec kheir, qui signifie "main". Un objet pouvant exister sous deux formes, non superposables images l'une de l'autre, est chiral (ex: une main, la coquille des escargots, une chaussure...). Ce genre d'objet n'a pas de plan de symétrie.

A l'échelle moléculaire, un composé peut lui aussi exister sous deux structures différentes, images l'une de l'autre dans un miroir.

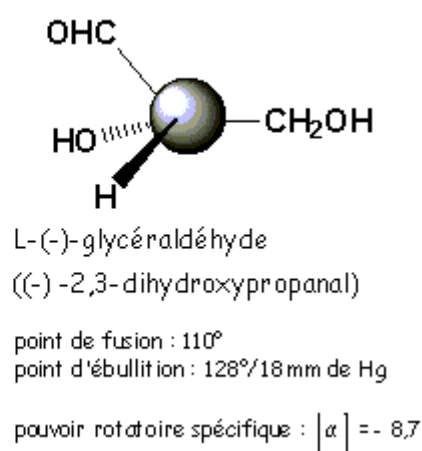
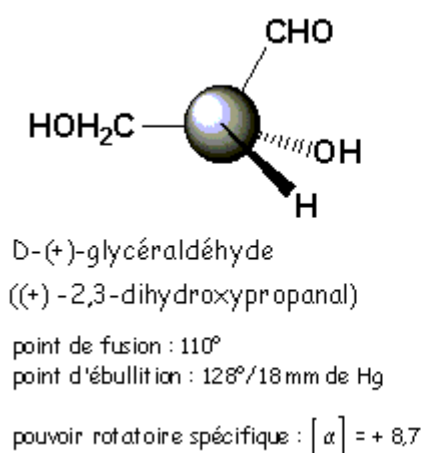
C'est aux deux chimistes du siècle dernier (1874) J. VAN'T HOFF et A. LEBEL que l'on doit cette idée. Ils proposèrent que les molécules étaient tridimensionnelles et quelles pouvaient, de ce fait, se présenter sous deux formes images l'une de l'autre. A cette époque l'idée était révolutionnaire car on pensait que toutes les molécules étaient planes.

La molécule A ci-dessous dont les quatre groupes fonctionnels a, b, c et d sont différents, est construite autour d'un centre asymétrique (ici un carbone asymétrique : carbone ayant 4 substituants différents). Son image par rapport à un miroir plan A' ne lui est pas superposable. Cette molécule est donc chirale.



Des paires de molécules qui existent sous forme d'images une par rapport à l'autre et qui ne sont pas superposables correspondent à des énantiomères.

Exemple : La molécule de glycéraldéhyde (2,3-dihydroxypropanal) existe sous deux formes énantiomères :



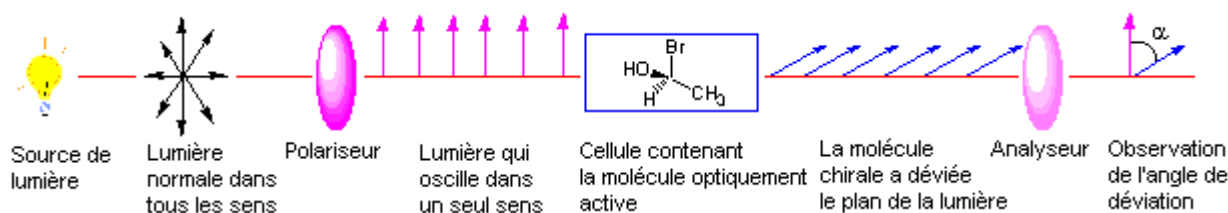
Seul le D-(+)-glycéraldéhyde existe à l'état naturel. Ce composé intervient dans la biosynthèse des glucides. Un mélange équimoléculaire (dans le rapport 1/1) de ces deux molécules est appelé mélange racémique.

La plupart des propriétés physico-chimiques de ces deux énantiomères sont identiques. Cependant on observe que le pouvoir rotatoire spécifique s'inverse d'une forme à l'autre. L'une des formes est lévogyre (l) ou (-) et l'autre dextrogyre (d) ou (+).

A quoi correspond le pouvoir rotatoire spécifique ?

Prenons une molécule chirale, mettons la en solution dans un solvant (concentration c en g/ml) et introduisons cette solution dans une cuve d'épaisseur l (trajet optique exprimé en dm). Faisons arriver sur l'une des faces de cette cuve un faisceau lumineux monochromatique polarisé plan. Un observateur placé de l'autre côté de la cuve pourra observer, à l'aide d'un analyseur, une rotation α du plan de polarisation du faisceau lumineux.

Si la rotation optique α a lieu dans le sens des aiguilles d'une montre on dit que la substance est dextrogyre (on note (d) ou (+)). Si c'est l'inverse on dit qu'elle est lévogyre (on note (l) ou (-)).



Le pouvoir rotatoire spécifique se déduit de la loi de BIOT :

$$\alpha = [\alpha]_{\lambda}^{T^{\circ}} \cdot l \cdot c$$

α : Rotation optique observée
 $[\alpha]_{\lambda}^{T^{\circ}}$: Pouvoir rotatoire spécifique
 l : en dm
 c : en g/ml

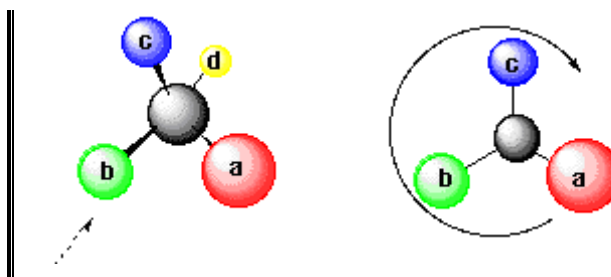
Il correspond à la rotation optique observée pour un échantillon de concentration 1 g.cm^{-3} placé dans une cellule de 1dm de longueur. Le pouvoir rotatoire spécifique s'exprime en $\text{deg.dm}^{-1}.\text{g}^{-1}.\text{ml}$.

3-b- Règles séquentielles (Règles de CAHN, INGOLD et PRELOG)

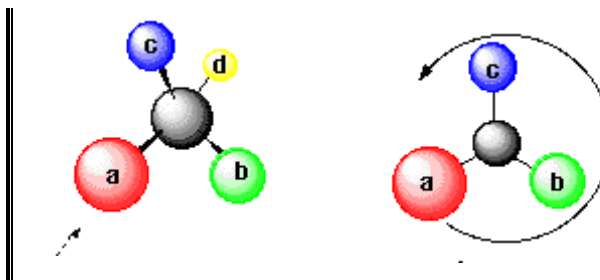
Pour déterminer une configuration absolue il faut suivre les points ci-dessous :

- Déterminer l'ordre de priorité des différents atomes ou groupes d'atomes (règles séquentielles). Supposons que $a > b > c > d$.
- Se placer dans l'axe carbone asymétrique vers d (le n°4 en arrière du plan), on tourne de a vers b puis c :

Si on tourne dans le **sens des aiguilles d'une montre** alors la configuration absolue du *C est **R**.



Si on tourne dans le **sens inverse des aiguilles d'une montre** alors la configuration absolue du C^* est S.



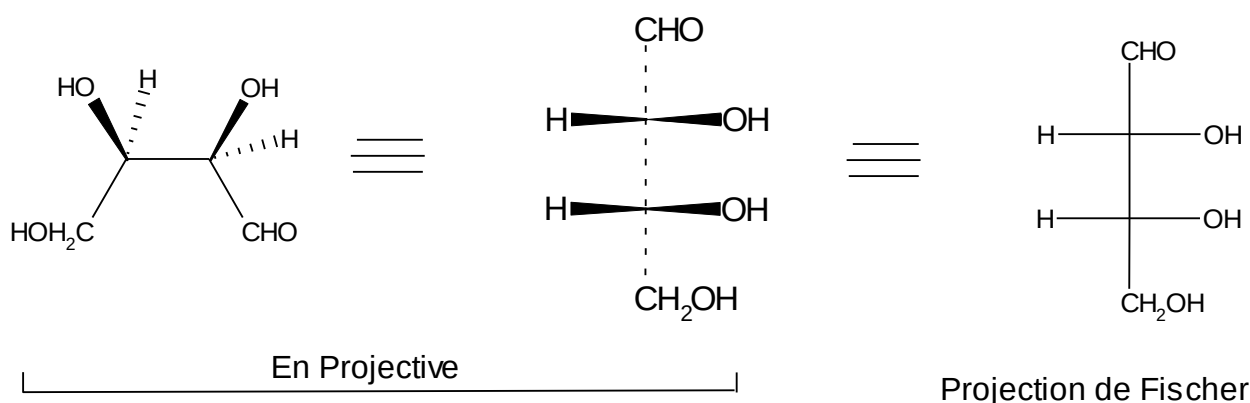
Les règles séquentielles (ou comment déterminer la priorité d'un atome ou d'un groupe d'atomes).

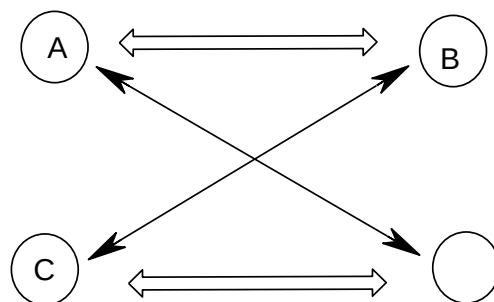
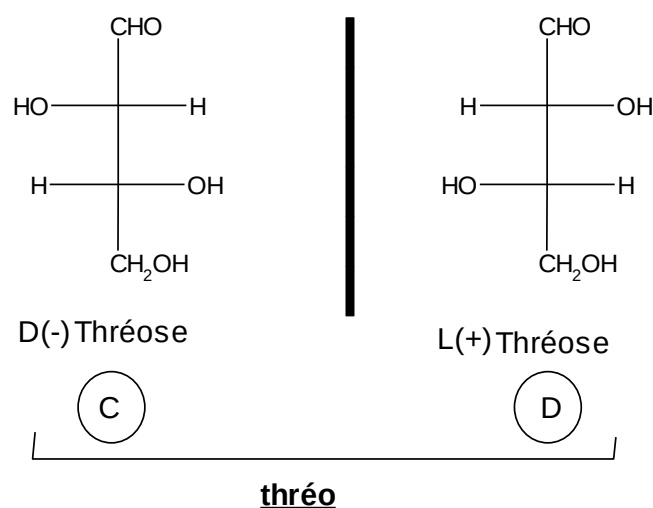
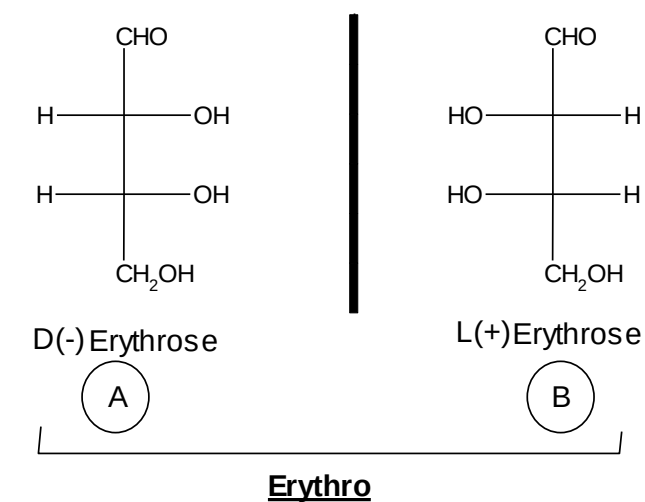
- Si le numéro atomique de l'atome **a** directement lié au C^* est supérieur au numéro atomique de l'atome **b** alors **a** est prioritaire devant **b**.
- En cas d'égalité pour l'atome directement lié au C^* , appliquer la même règle que précédemment aux atomes adjacents.

3-c- Composés contenant deux carbones asymétriques ou plus

- Une molécule contenant n carbones asymétriques peut avoir au maximum 2^n stéréoisomères configurationnels.
- Tous les stéréoisomères configurationnels qui ne sont pas énantiomères sont diastéréoisomères.

Exemple :





↔ : Enantiomères

→ : Diastéréoisomères

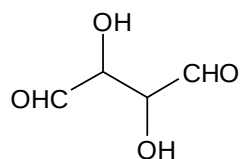
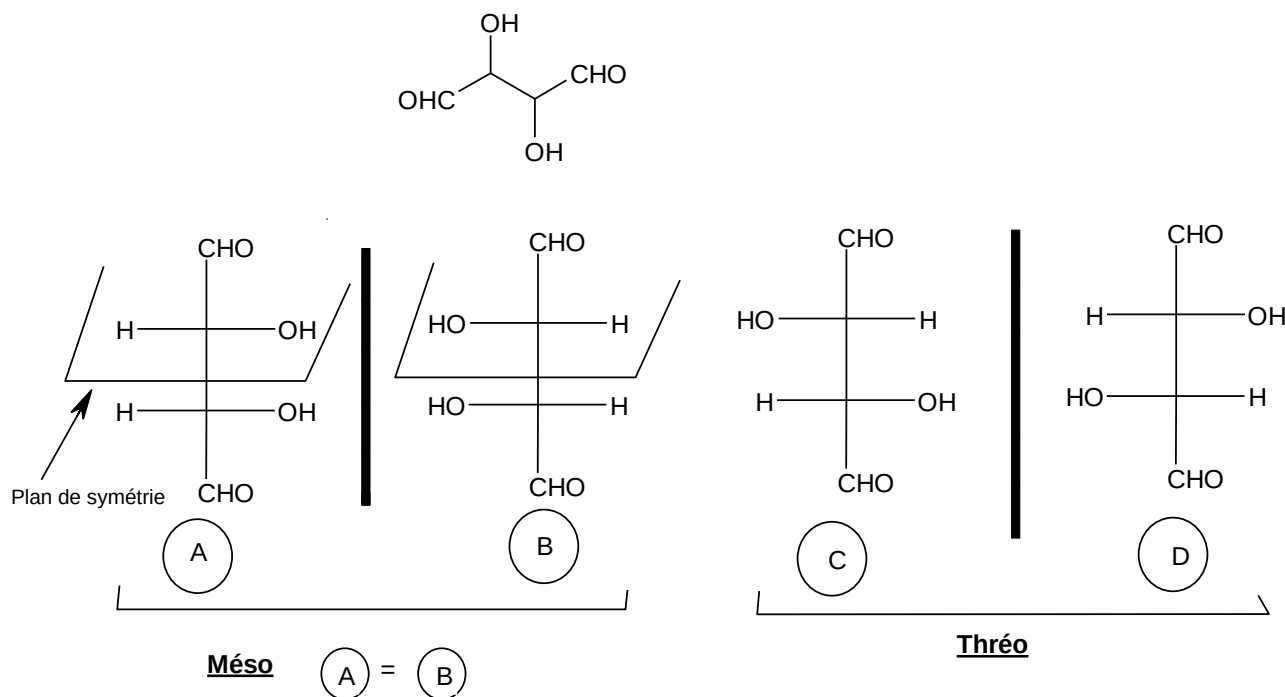
Une molécule contenant 2 carbones asymétriques portant au moins deux même groupements (dans notre cas OH et H) peut être appelée par la configuration relative érythro ou thréo. Si dans une conformation éclipsée les groupements identiques sont l'un en face de l'autre alors le composé est érythro si non le composé est thréo.

Les carbones asymétriques peuvent être désignés par leur configuration absolue R ou S suivant le même principe que pour un seul carbone asymétrique.

Lorsque les deux carbones asymétriques possèdent les mêmes substituants le composé érythro est optiquement inactif et existe sous 1 seule forme non dédoublable appelée méso.

Dans l'exemple précédent

si on remplace $-\text{CH}_2\text{OH}$ par CHO on obtient



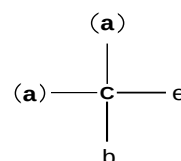
Existe sous 3 formes stéréoisomères:
1 forme méso et 2 formes thréo (+) et (-)

4- Synthèse asymétrique

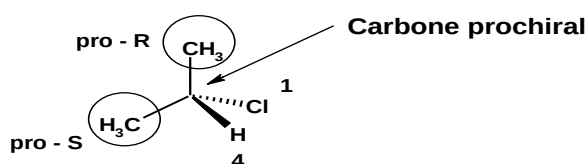
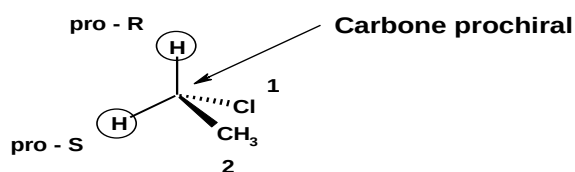
4-1- Prochiralité et pseudo-asymétrie

4-1-a- Prochiralité

Un atome de carbone est prochiral s'il porte 3 groupements différents.



Exemples



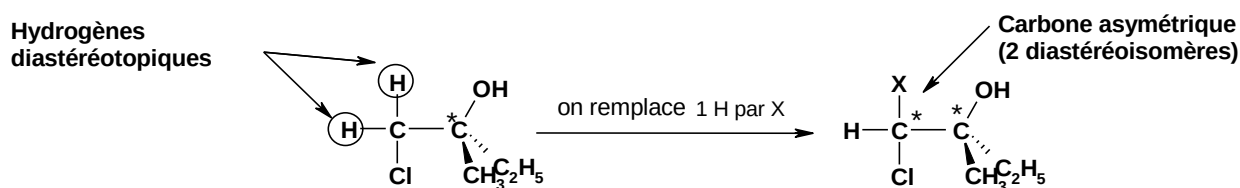
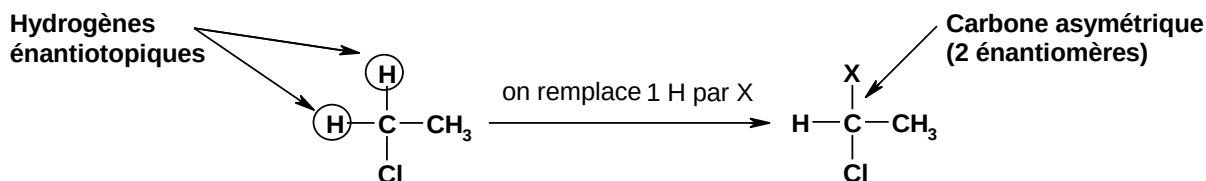
Les deux groupements identiques portés par un carbone prochiral sont nommés pro-R et pro-S selon la règle suivante :

- Classement des substituants selon la règle de séquence.
- On choisit arbitrairement l'un des deux atomes identiques prioritaire par rapport à l'autre et on cherche la configuration absolue du carbone.
 - Si on trouve R alors le groupement pris comme prioritaire est nommé **pro-R**.
 - Si on trouve S alors le groupement pris comme prioritaire est nommé **pro-S**.

4-1-b- Groupements énantiotopiques et diastéréotopiques

Si on remplace l'un des deux groupements identiques portés par un atome prochiral par un groupement achiral quelconque différent des autres et si on obtient un seul atome asymétrique alors les deux groupements identiques sont **énantiotopiques**. Si on obtient au moins 2 atomes asymétriques alors les deux groupements identiques sont **diastéréotopiques**.

Exemples



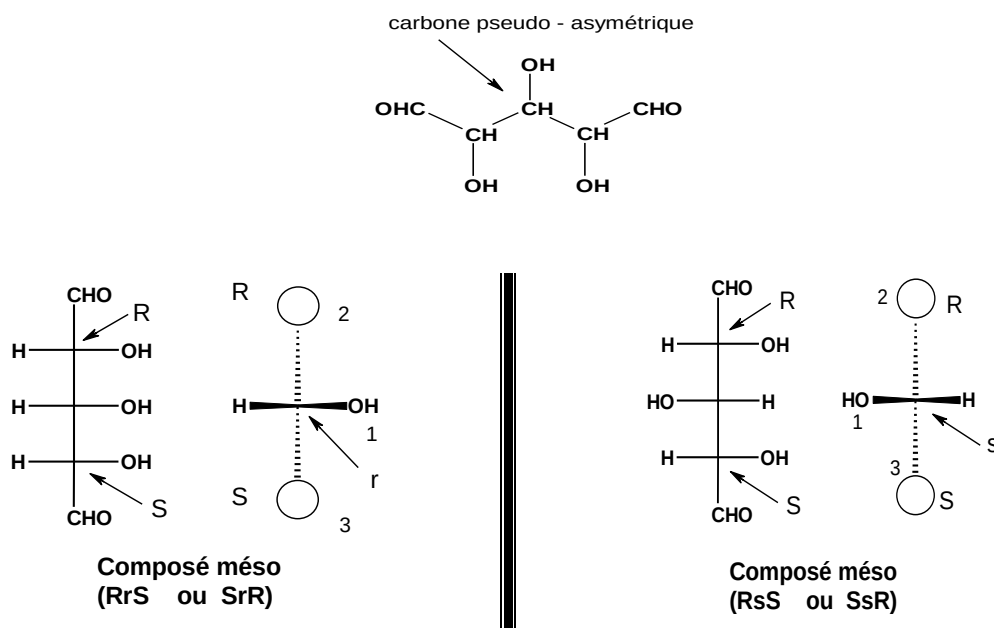
La notion de prochiralité s'applique aussi aux atomes trigonaux (hybridés SP²). Dans ce cas, on nomme les deux **faces ré** et **si**



4-1-c- Atome pseudo-asymétrique

Un atome est pseudo-asymétrique s'il est prochiral et que les deux groupements identiques portent au moins un atome asymétrique.

Exemple

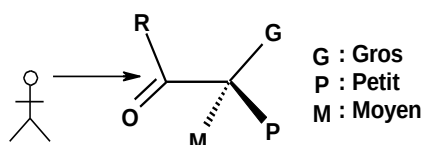


- Un groupement de configuration **R** est prioritaire par rapport à **S**.
- Le carbone pseudo-asymétrique est nommé **r** et **s**.

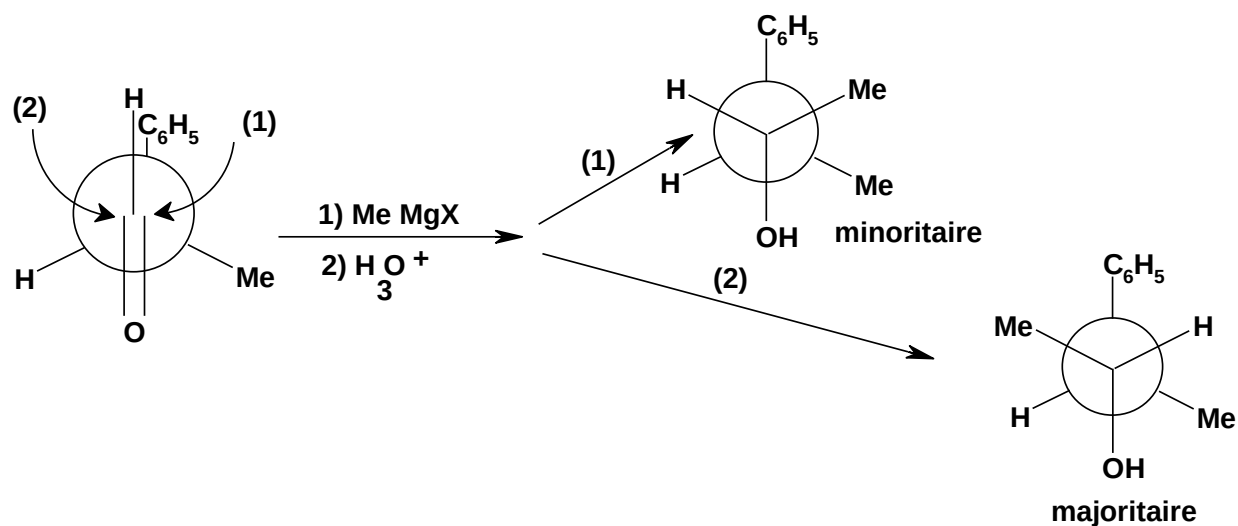
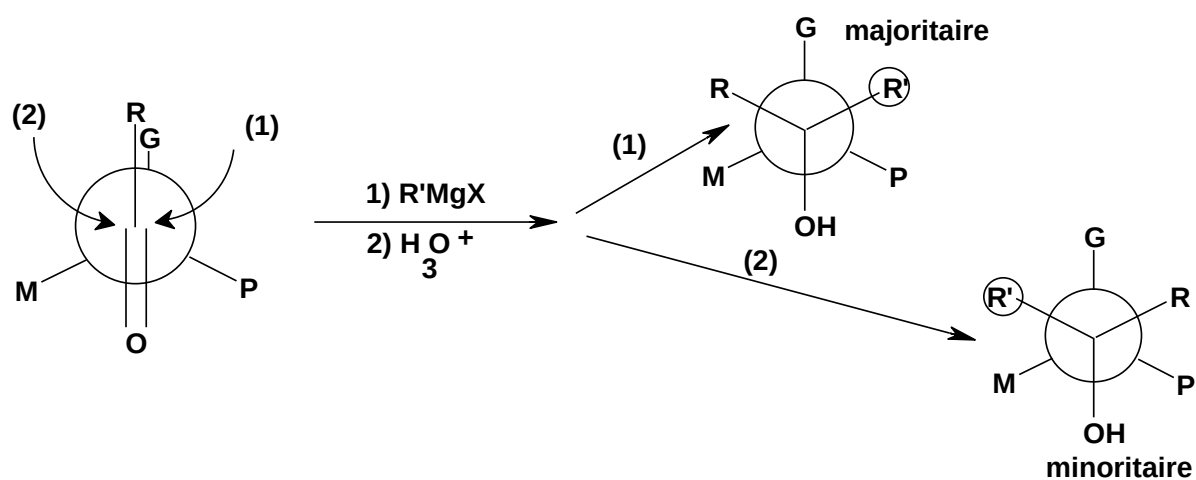
4-2- Synthèse par induction asymétrique

Création d'un centre asymétrique et obtention de deux diastéréoisomères dans des proportions différentes.

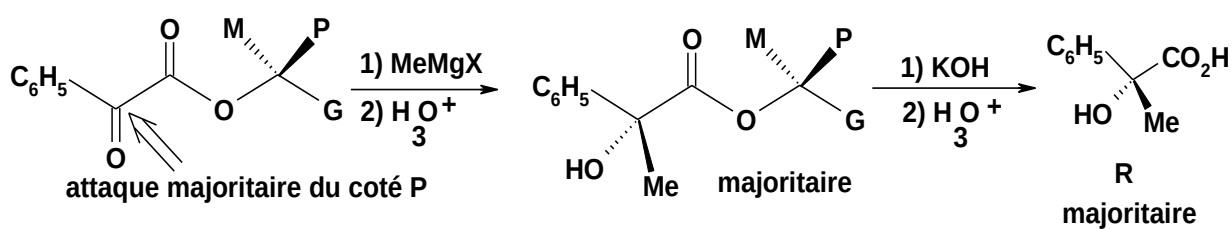
4-2-a Synthèse de CRAM



L'attaque du carbonyle par un organomagnésien se fait de façon majoritaire du côté du groupement le plus petit, à partir de cette conformation.



4-2-b Synthèse de PRELOG

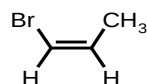


5- ISOMERIE GEOMETRIQUE

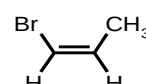
C'est une isomérisation liée à une liaison éthylénique (**Configuration absolue Z ou E**).

Prenons l'exemple du 1-bromopropène. Il existe deux stéréoisomères de ce composé. Par rapport à la double liaison, les deux groupes, brome et méthyle, ne peuvent être qu'en cis (du même côté) ou en trans (de part et d'autre), la **configuration relative cis ou trans**. Cette nomenclature est valable s'il existe un substituant identique sur les deux carbones de la double liaison.

Nomenclature relative :



Cis

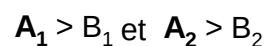
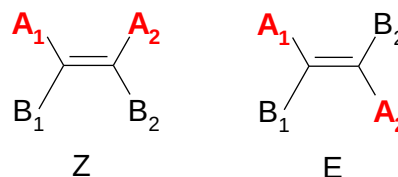


Trans

Le problème se complique, si l'on substitue un hydrogène par un groupe éthyle. La nomenclature relative cis/trans n'est plus utilisable. Il faut donc utiliser la configuration absolue Z/E. Les règles séquentielles vont nous permettre de nommer ces isomères.

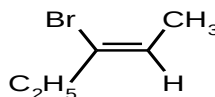
Détermination de la configuration absolue Z et E

Si les groupes prioritaires A_1 et A_2 (règle des séquences) sont du même côté de la double liaison, le diastéréoisomère est de configuration **Z** (zusammen : signifie en allemand ensemble). S'ils sont de part et d'autre, il s'agit du diastéréoisomère **E** (Entgegen signifie à l'opposé en allemand).

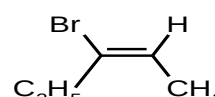


Exemple : 3-bromopent-2-ène

Nomenclature absolue:



Z



E



Cis
Z



Trans
E



Trans
Z



Cis
E

Chapitre 3

Effets électroniques

On note deux types d'effets électroniques, les **effets inductifs** qui sont liés à la polarisation d'une liaison, et les **effets mésomères**, qui sont dus à la délocalisation des électrons. Les deux effets peuvent exister ensemble dans une même molécule. Un effet mésomère est toujours plus important qu'un effet inductif

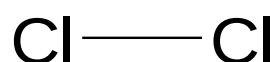
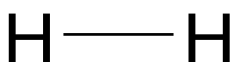
I– EFFET INDUCTIF

1- Polarisation et électronégativité

La liaison covalente est caractérisée par la mise en commun d'un doublet d'électrons entre deux atomes.

Dans une molécule formée de deux atomes identiques il y a égalité de partage du doublet de covalence.

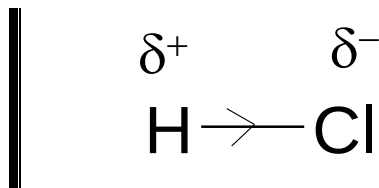
Exemples :



La densité électronique de la liaison est symétrique, il y a neutralité électrique. Si la molécule est formée de deux atomes différents et l'un est plus électronégatif que d'autre (**l'électronégativité est la faculté d'attirer les électrons**), alors l'atome le plus électronégatif attire à lui le doublet de la liaison. Au contraire, l'atome le plus électropositif repousse le doublet de la liaison. La liaison est dite polarisée (apparition de charges partielles delta (δ^- et δ^+) (avec $0 < |\delta| < 1$).

- Dans une liaison covalente dissymétrique, la densité électronique est plus forte autour de l'atome le plus électronégatif.

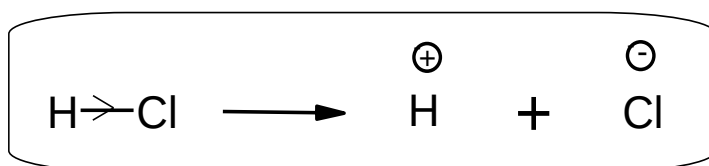
Exemple :



- Le phénomène de polarisation a une grande influence sur la réactivité des molécules.

Exemple :

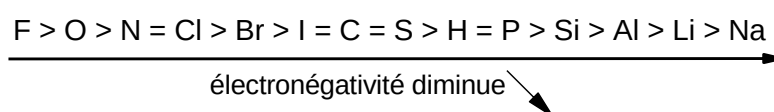
Coupure des liaisons



L'atome le plus électronégatif garde en général le doublet de la liaison.

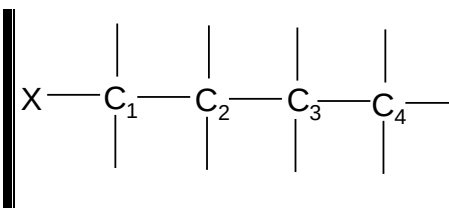
Remarque :

Classement des atomes les plus utilisés en chimie organique selon leur électronégativité.



2- Définition de l'effet inductif

Soit un halogène X (F, Cl ou Br) fixé sur une chaîne carbonée.



L'halogène X attire à lui les électrons de la liaison :



Ceci est possible puisque l'halogène est plus électronégatif que le carbone. La densité électronique sur C_1 devient faible, il se produit une attraction des électrons de la liaison $C_1 \leftarrow C_2$ vers C_1 . La densité électronique sur C_2 devient faible à son tour, ce qui polarise la liaison $C_2 \leftarrow C_3$ et ainsi de suite.

L'halogène X polarise les liaisons $X \leftarrow C_1$, $C_1 \leftarrow C_2$, $C_2 \leftarrow C_3, \dots$ cette transmission de polarité constitue l'effet Inductif (déplacement général des électrons vers l'atome le plus électronégatif).

L'effet inductif peut atteindre 4 ou 5 liaisons, au-delà il est pratiquement nul.

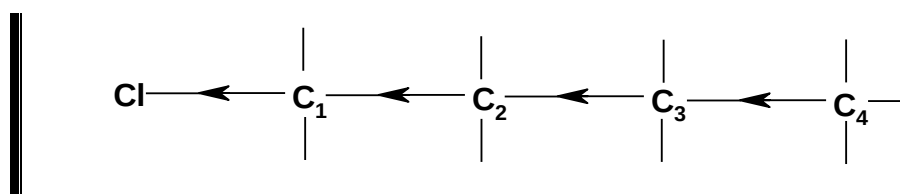
3- Effet inductif (-I)

Un élément plus électronégatif que le carbone exerce un **effet attractif des électrons**.

L'effet résultant du déplacement des électrons des liaisons vers un atome plus électronégatif que le carbone s'appelle l'effet inductif (-I).

Plus l'élément est électronégatif plus l'effet (-I) est important.

Exemple :

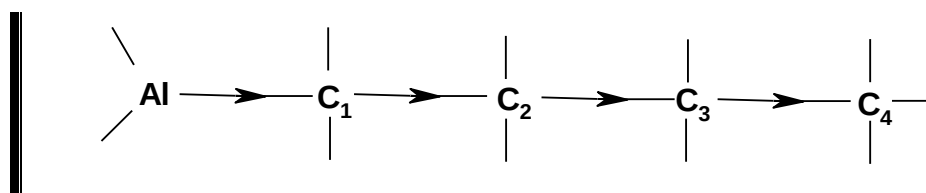


4- Effet inductif (+I)

Un élément plus électropositif (plus électropositif = moins électronégatif) que le carbone exerce un **effet répulsif des électrons**.

L'effet résultant du déplacement des électrons des liaisons vers l'atome de carbone s'appelle l'effet inductif (+I).

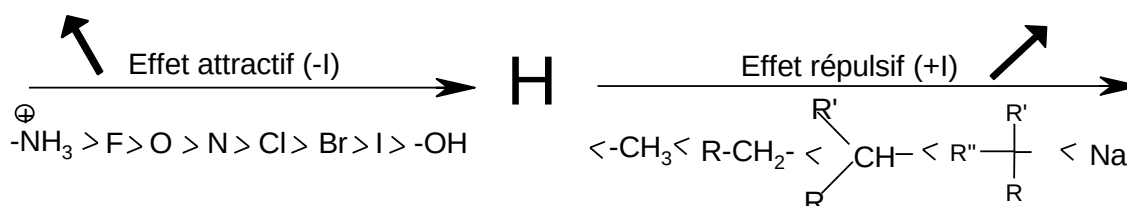
Exemple :



Plus l'élément est électropositif plus l'effet inductif (+I) est important.

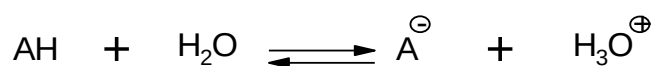
5- Conséquences de l'effet inductif

Classement de quelques groupements selon leur effet inductif :



L'hydrogène est considéré comme exerçant un effet inductif nul

5-a- Etude de l'effet inductif sur la force des acides



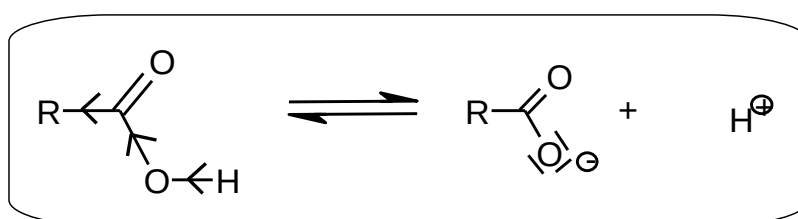
La constante d'acidité de AH
(par rapport à l'eau) est :

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^{\oplus}] [\text{A}^{\ominus}]}{[\text{AH}]}$$

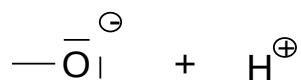
$$\text{pKa} = -\log K_a$$

Plus le pKa est faible plus l'acide sera fort.

5-a-1- Effet inductif (-I)



Si R a un effet qui attire les électrons (-I), la liaison O – H sera très polarisée et la densité électronique sur l'hydrogène sera faible. Ceci favorise la rupture de cette liaison pour donner



La conséquence de l'effet (-I) est de favoriser le départ du proton H^+ donc d'augmenter la force de l'acide carboxylique.

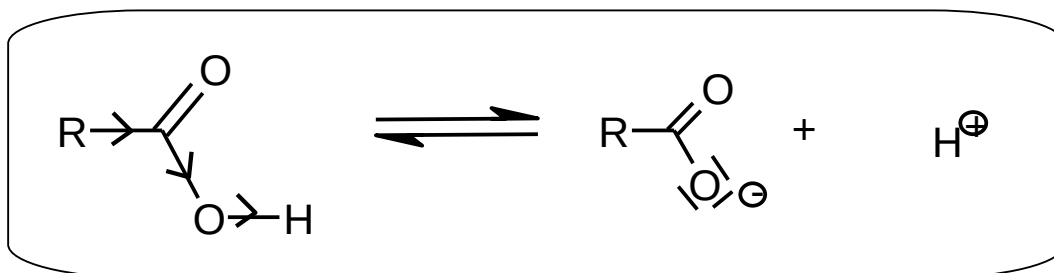
Exemple 1 : Plus le substituant est électronégatif plus l'acide est fort

Acide	Electronégativité de X = (I, Br, Cl, F)	pKa
$\text{I—CH}_2\text{—C(=O)OH}$	2.5	3,17
$\text{Br—CH}_2\text{—C(=O)OH}$	2.8	2,87
$\text{Cl—CH}_2\text{—C(=O)OH}$	3.0	2,85
$\text{F—CH}_2\text{—C(=O)OH}$	4.0	2,66

Le remplacement d'un hydrogène par un halogène augmente l'acidité du composé.

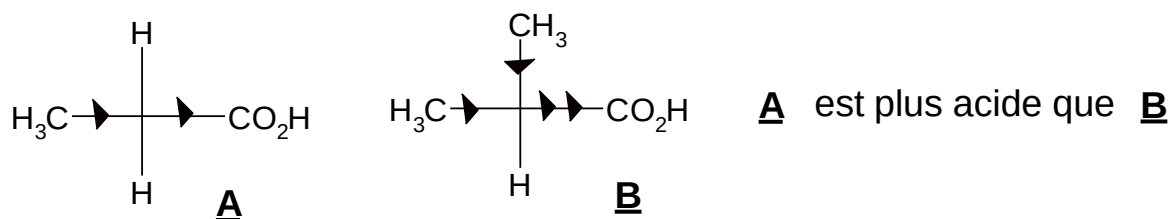
Exemple 2 : L'effet inductif est additif

Acide				
pKa	4,76	2,86	1,29	0,63

5-a-2- Effet inductif (+I)

Si R a un effet répulsif des électrons (+I), la liaison O – H sera **moins polarisée**, la densité électronique sur l'hydrogène sera plus forte.

La coupure de la liaison O – H sera plus difficile donc l'acide sera plus faible.

Exemple :

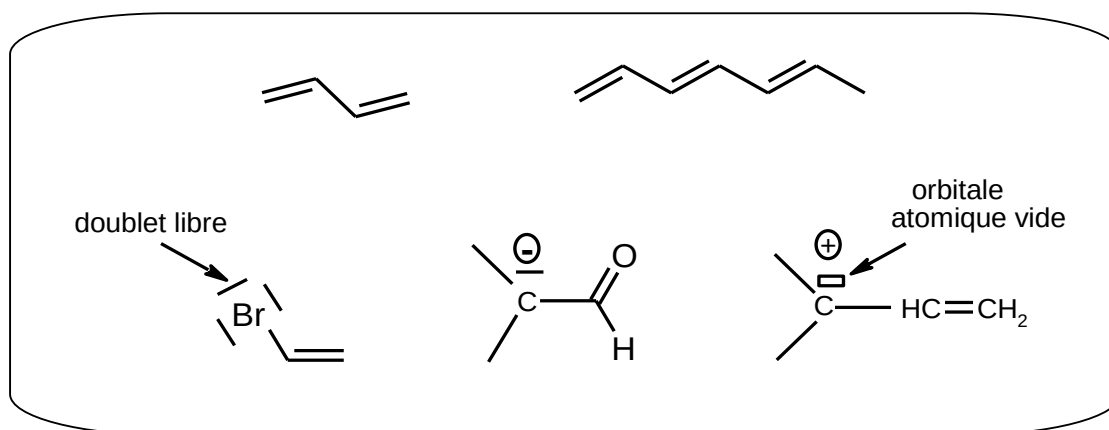
II- CONJUGAISON – RESONANCE - AROMATICITE

1- Conjugaison - résonance

1-a- Conjugaison

Un composé possède des doubles liaisons conjuguées lorsqu'il y a alternance de liaisons simples et doubles $\text{---}=\text{---}=\text{---}=\text{---}$ La conjugaison peut exister aussi entre un doublet libre et une double liaison ou une orbitale vide (case vide) et une double liaison.

Exemples :



Rappels :

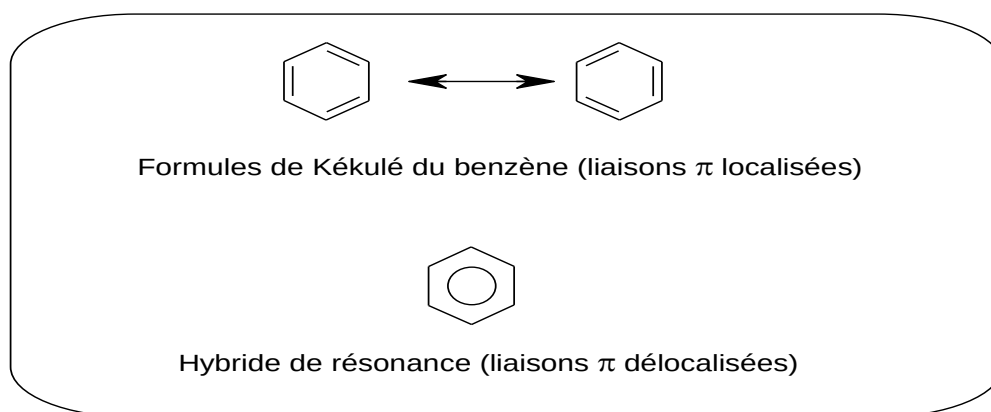
- Une liaison simple est constituée d'un doublet d'électrons σ (sigma).
- Une liaison double est constituée d'un doublet d'électrons σ et d'un doublet π .
- Un doublet non partagé est appelé doublet n.
- La liaison π se fait entre les deux orbitales atomiques Pz des deux carbones doublement liés.

1-b- Résonance (Mésomérie)

1-b-1 Benzène

Le benzène peut être représenté par les deux formules de kékulé.

On dit qu'il y a résonance ou mésomérie entre ces deux formules de kékulé. Chaque formule est appelée forme limite ou forme mésomère. La molécule réelle est un hybride de résonance.

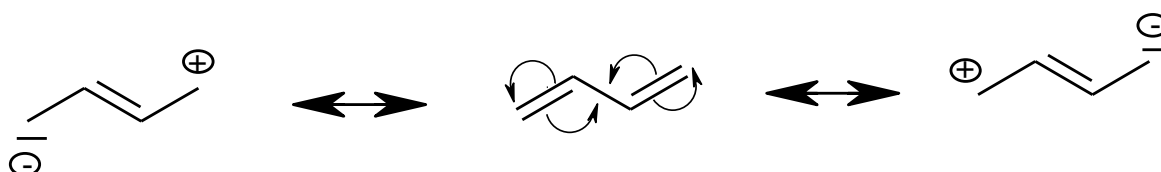


Attention !

La structure du benzène est unique, elle n'est pas un mélange des deux formes limites mais les deux à la fois (on peut avoir une photographie de face ou de profil, ces deux photographies représentent la même personne). Les deux formules de kékulé représentent le benzène.

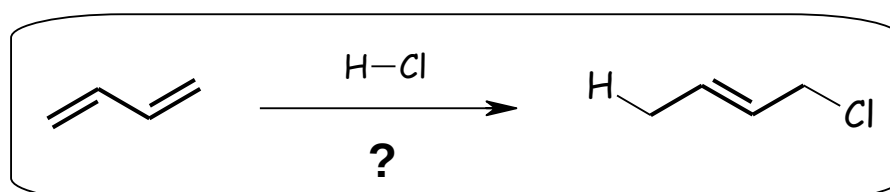
1-b-2 Buta-1,3-diène

Le buta-1,3-diène est un hybride des formes limites suivantes :

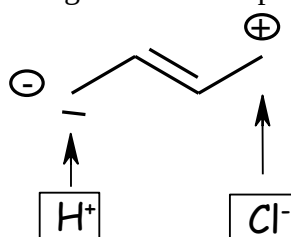


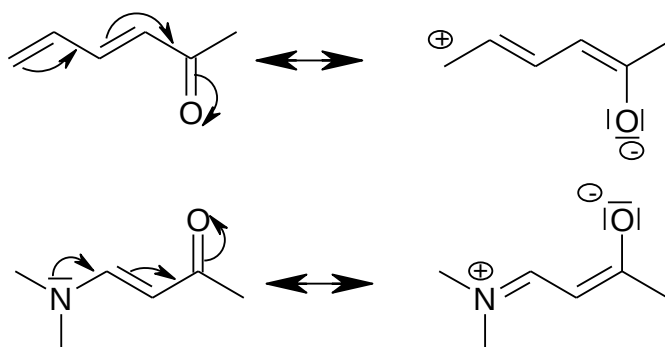
Les formes limites n'ont aucune existence réelle mais permettent d'expliquer certaines réactions.

Exemple :



L'addition de HCL à la forme limite chargée ci-dessous permet de comprendre cette réaction.



Exemples de résonance :

- La conséquence énergétique de la délocalisation est l'aromaticité.
- La délocalisation constitue une stabilisation.

L'énergie d'une molécule résonante (ou hybride de résonance) est inférieure à l'énergie de chaque forme limite. La différence entre ces deux énergies s'appelle l'énergie de résonance.

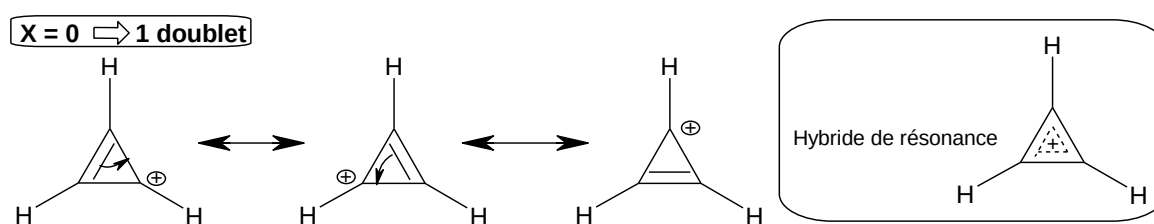
Aromaticité (Règle de HUCKEL)

Les systèmes **conjugués**, **cycliques**, **plans** contenant un **nombre impair de doublets π ou n** (ces doublets doivent participer à la délocalisation) sont dits des systèmes aromatiques.

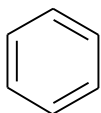
Un nombre impair de doublets π ou n est équivalent à $(4x+2)$ électrons.

1 doublet	$\Rightarrow$	$x = 0$
3 doublet	$\Rightarrow$	$x = 1$
5 doublet	$\Rightarrow$	$x = 2, \dots$

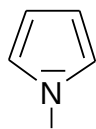
Lorsque le nombre de doublets π ou n est pair, on dit que ces systèmes sont anti-aromatiques ou non-aromatiques.

Exemples de systèmes aromatiques $(4x + 2)$ électrons :

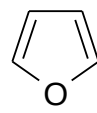
$X = 1 \Rightarrow 3$ doublets



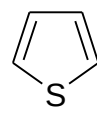
Benzène



Pyrrole

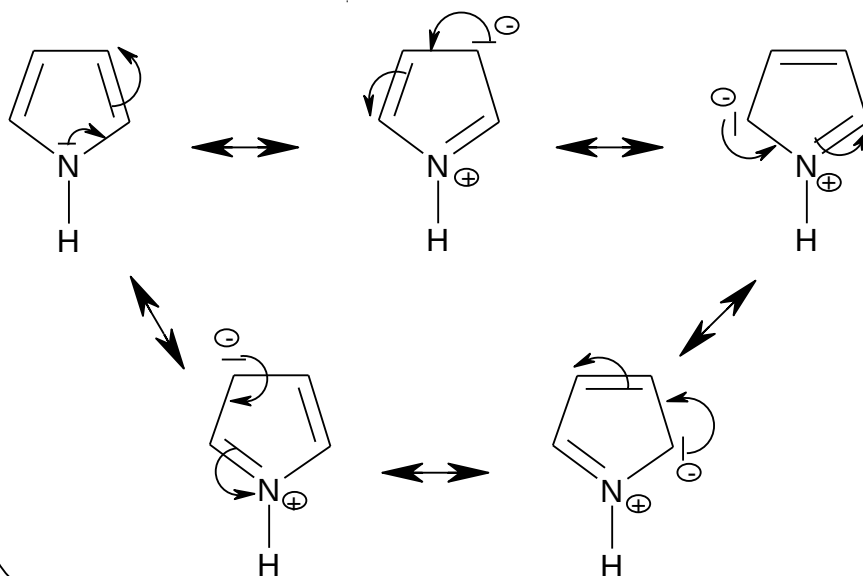


Furane

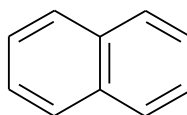


Thiophène

Conjugaison du pyrrole



$X = 2 \Rightarrow 5$ doublets



Naphtalène

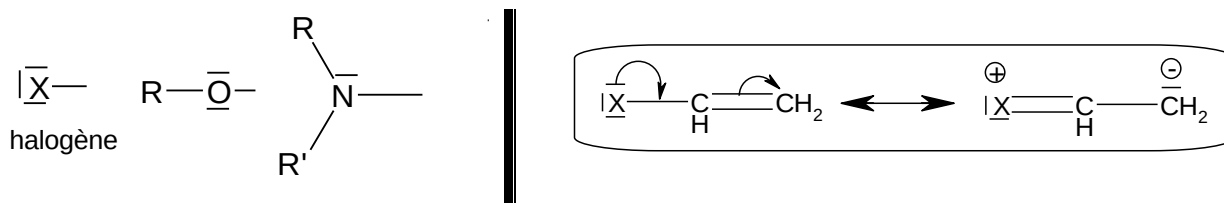
1-c Effet mésomère

L'effet d'un substituant qui provoque une délocalisation des électrons π ou n s'appelle l'effet mésomère.

Il y a deux types d'effet mésomères : (+ M) et (- M).

1-c-1- Groupements donneurs (effet +M)

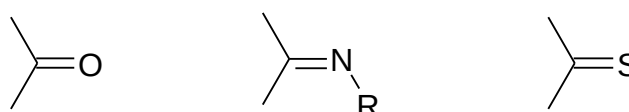
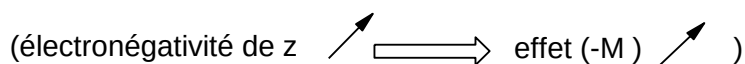
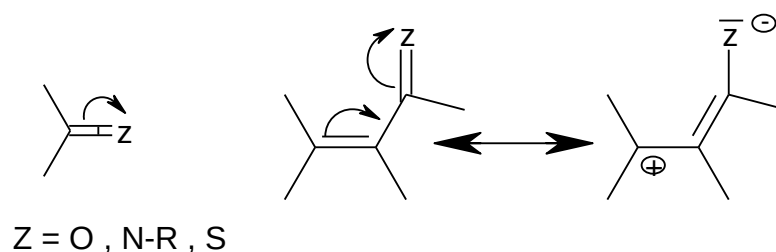
Les groupements saturés possédant un doublet libre sont généralement des donneurs.

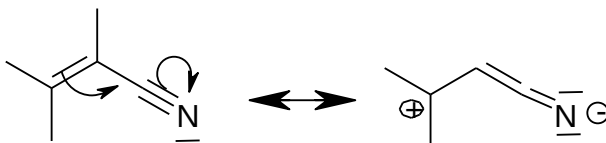
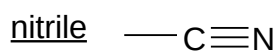
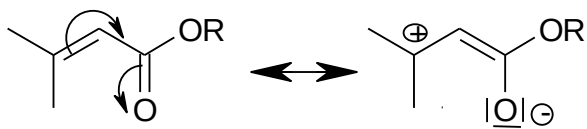
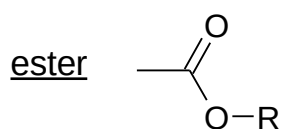
Exemples :

Plus l'élément donneur est électronégatif, plus la tendance à donner le doublet diminue, plus l'effet mésomère (+M) diminue (un élément très électronégatif attire les électrons par conséquent il les donne plus difficilement).

**Exemple :** Effet mésomère de l'oxygène**1-c-2- Groupements accepteurs (effet -M)**

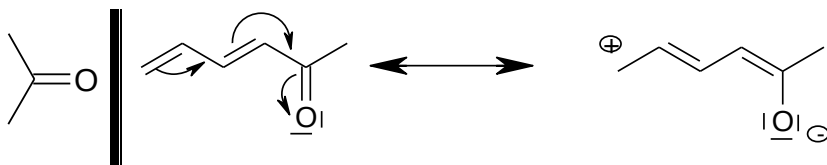
Les groupements accepteurs possèdent généralement des insaturations.

Exemples de groupements accepteurs :



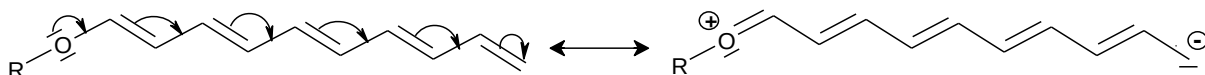
Exemples d'effet (-M) :

Effet (-M) du
groupement



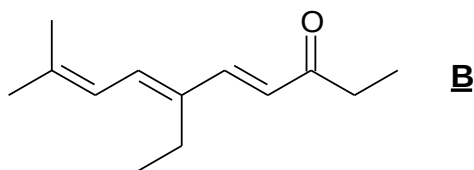
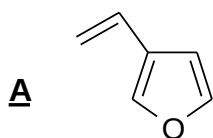
L'effet mésomère se propage sans s'affaiblir le long d'une chaîne conjuguée.

Exemple :

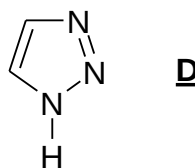
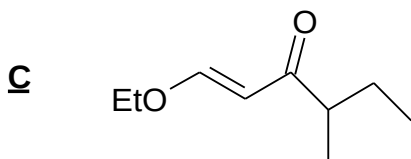


EXERCICES

- 1) a) Trouver les formes limites des composés A et B.
b) Les composés A et B sont-ils aromatiques ? Expliquer.



- 2) Donnez les formes limites des composés C et D. Expliquez en quelques lignes si ces produits sont aromatiques ou non.

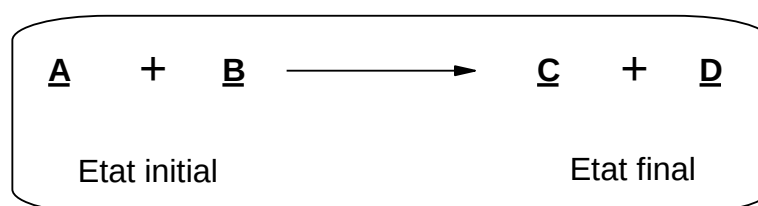


Chapitre 4

Mécanismes Réactionnels

I- INTERMEDIAIRES REACTIONNELS

Schéma de réaction



Comment A et B peuvent donner C et D ?

La réponse est donnée par le **mécanisme réactionnel**.

Définition :

Un **mécanisme réactionnel** est la façon dont se déroule une réaction.

Il nous renseigne sur :

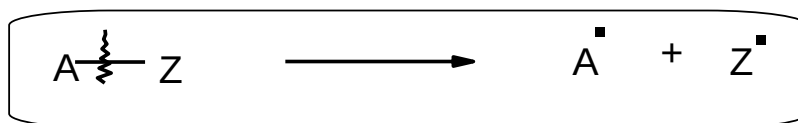
- Les intermédiaires de la réaction
- Les étapes de la réaction

1- Rupture des liaisons

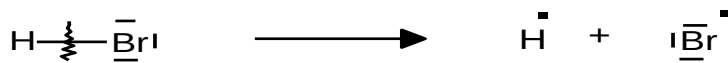
La rupture d'une liaison peut se faire de deux manières :

- coupure homolytique
- coupure hétérolytique

1-a- Coupure homolytique : formation des radicaux libres



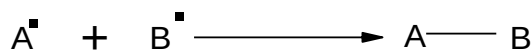
Exemple :



$\text{A}^{\cdot}$ et $\text{Z}^{\cdot}$ sont des **radicaux libres** électriquement neutres. (Ils ne portent pas de charge électrique).

- La formation des radicaux libres se fait sous l'influence de la chaleur (**réaction thermique**) ou sous l'influence du rayonnement (**réaction photochimique**).

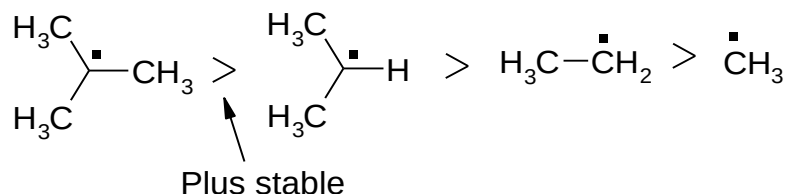
Deux radicaux libres peuvent se combiner pour former une liaison :



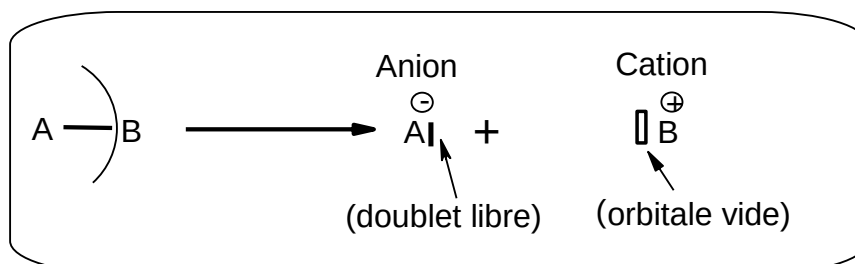
- Un radical est stabilisé par un encombrement stérique ou par délocalisation de l'électron non apparié.

Exemple :

Stabilisation par effet stérique

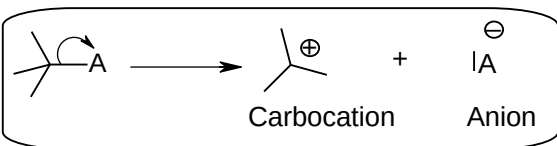
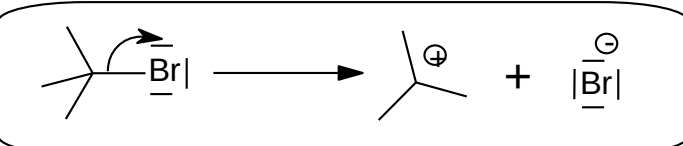
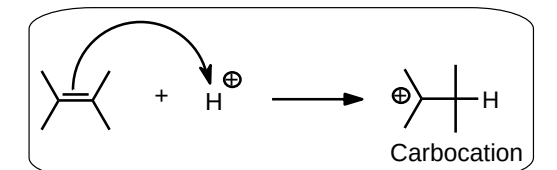
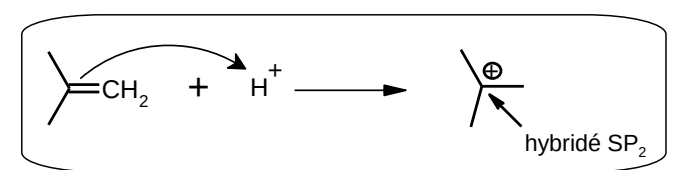


1-b- Coupure hétérolytique : formation des ions



1-b-1- Les carbocations

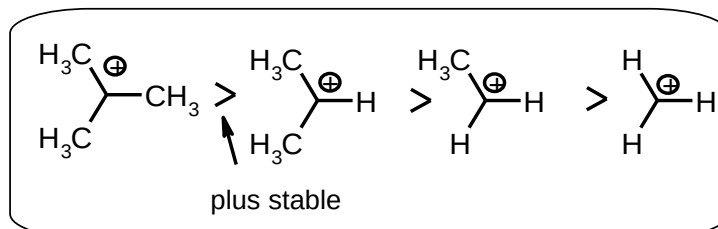
Les carbocations peuvent être obtenus selon les schémas suivants :

Schéma général	Exemple
 Carbocation Anion	
 Carbocation	 hybridé sp_2

- Un **carbocation est plan** (théorie de GILLESPIE).
- Les carbocations sont **stabilisés** par les **effets inductifs (+I)** et **stériques** ou par **délocalisation**.

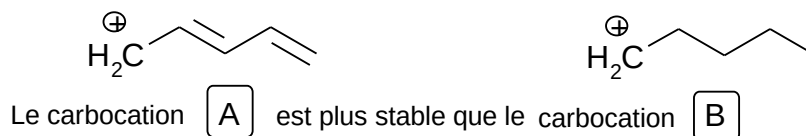
Exemple 1 :

Stabilisation par **effet inductif +I et stérique**

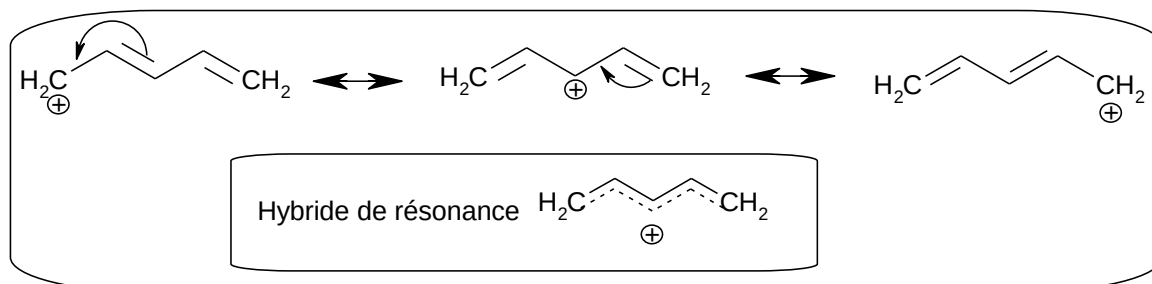


Exemple 2 :

Stabilisation par **délocalisation**



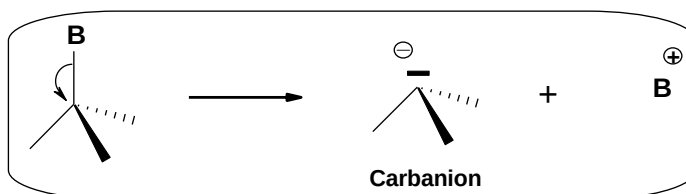
La **délocalisation stabilise le carbocation A** :



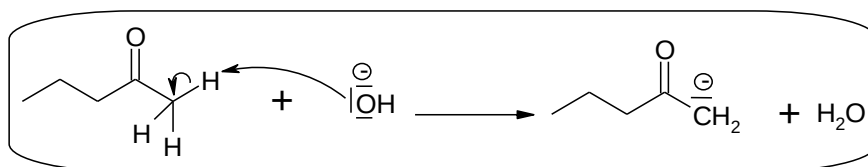
La stabilité d'un ion augmente à chaque fois que l'on peut disperser sa charge sur plusieurs atomes.

1-b-2- Les carbanions

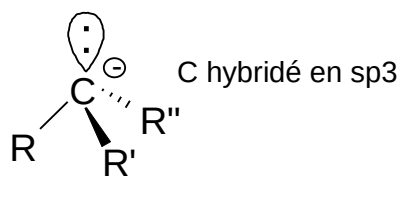
- Les carbonions peuvent être obtenus selon le schéma suivant :



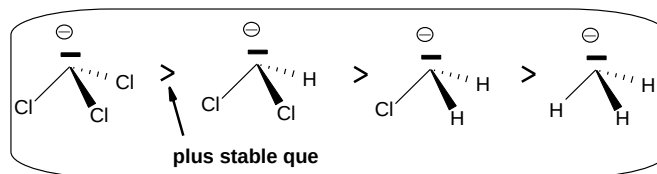
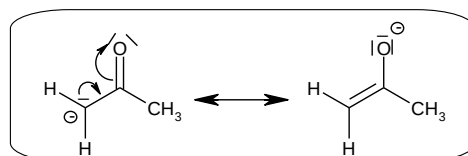
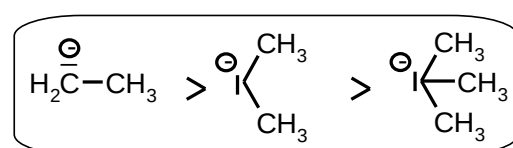
Exemple :



- Les carbanions sont pyramidaux



- Les carbanions sont **stabilisés** par les groupements attractifs (**effet -I**) ou par l'**effet mésomère** (ces effets dispersent la charge négative).

Exemple 1:Stabilisation par **effet inductif -I****Exemple 2:**Stabilisation par **effet mésomère****Exemple 3:**L'effet (+I) **déstabilise** les carbanions

2- la réaction en chimie organique

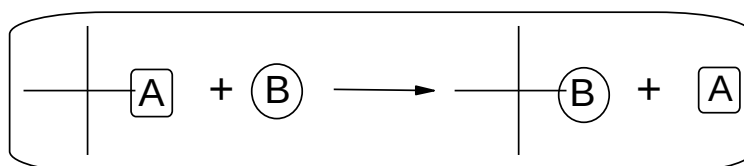
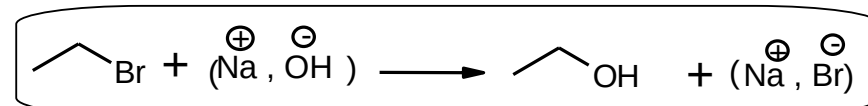
Les réactions organiques peuvent être classées selon le bilan de la réaction :

(Etat initial → Etat final)

Les réactions élémentaires les plus simples sont de trois types : les **substitutions**, les **additions** et les **éliminations**.

2-a- Les substitutions

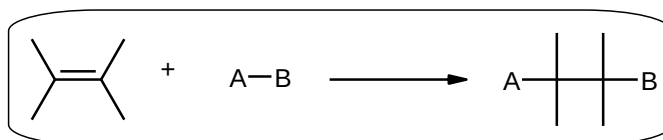
On substitue (remplace) A par B

**Exemple :**

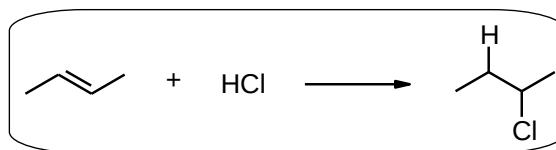
On substitue Br par OH

2-b- Les additions

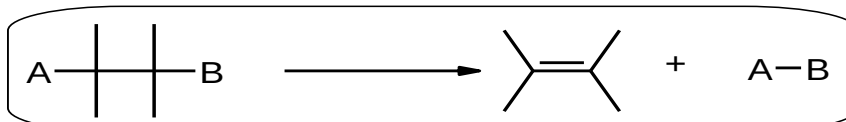
Deux molécules s'unissent pour former une seule molécule. Souvent les additions se font sur les liaisons doubles ou triples.



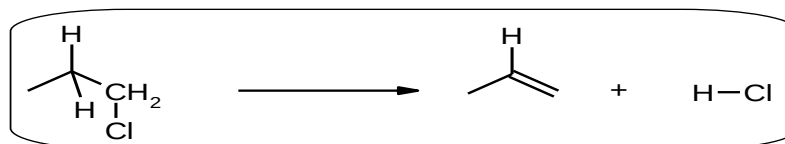
Exemple :



2-b- Les éliminations



Exemple :



3- Les réactifs électrophiles et nucléophiles

- Un **acide de Lewis** est un accepteur de doublet d'électrons.
- Une **base de Lewis** est un donneur de doublet d'électrons.

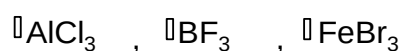
Une réaction ionique se fait entre un site électrophile et un site nucléophile

3-a- Sites électrophiles

Un **acide de Lewis** est un réactif **électrophile** qui réagit avec les groupements donneurs de doublet d'électrons (c'est-à-dire les nucléophiles).

Exemples de sites électrophiles

- Molécules neutres possédant une orbitale atomique vide.



Cations.	$\oplus \text{H}$, $\oplus \text{Br}$, $\begin{array}{c} \text{R}'' \\ \\ \text{C}^+ \\ \\ \text{R}' \end{array} \text{R}$ Site électrophile
Molécules neutres portant une charge partielle positive.	$\begin{array}{c} \delta^+ \quad \delta^- \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \end{array}$, $\begin{array}{c} \delta^+ \quad \delta^- \\ \quad \\ \text{---} \text{C} \text{---} \text{Br} \end{array}$ Sites électrophiles

3-b- Sites nucléophiles

Une **base de Lewis** est un réactif **nucléophile** qui réagit avec les électrophiles.

Exemples de sites nucléophiles

Molécules neutres contenant un hétéroatome possédant un doublet libre	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{O} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$, $\text{R}-\bar{\text{N}}\text{H}_2$, $\text{R}-\bar{\text{O}}-\text{H}$
Anions	$\text{R}-\bar{\text{O}}^-$, $ \bar{\text{Cl}}^- $, $\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{C}^- \\ \\ \text{Cl} \end{array}$
Molécules neutres possédant une charge partielle négative	$\begin{array}{c} \\ \\ \text{---} \text{C} \text{---} \text{MgX} \end{array}$ site nucléophile