

2021

UNIVERSITE BADJI  
MOKHTAR-ANNABA

*DR.N. BRAIA*

# [COURS DE CHIMIE ORGANIQUE I]

*Destiné aux étudiants de 2ème année Licence*

Ce manuscrit de cours de chimie organique générale est destiné aux étudiants de deuxième année Licence du domaine Sciences de la Matière, filière Chimie.

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 règles de l'IUPAC.

Le troisième chapitre aborde une initiation aux effets électroniques et leur influence sur la force d'acidité et de la basicité des molécules.

Le quatrième chapitre traite l'isomérisation des molécules organiques.

Et le dernier chapitre est consacré à l'étude des mécanismes de quelques réactions de base en chimie organique.

# SOMMAIRE

Page

## *Chapitre I : La liaison chimique*

<b>I. Différents types de liaisons</b>	1
<b>I.1. Liaisons fortes</b>	1
a) Liaison ionique	1
b) Liaison covalente et de coordinence	1
c) Liaison métallique	2
d) Liaison covalente polaire dans un composé A-B	3
<b>I-2 Liaisons faibles</b>	4
a) Force de Keesom	4
b) Interaction entre un dipôle permanent et un dipôle induit	4
c) Interaction dipôle instantané « force de london »	5
d) Liaison hydrogène	5
<b>II. Géométrie des molécules : Principe de la méthode VSEPR</b>	6
<b>II-1-Détermination de la géométrie moléculaire</b>	6
<b>II.2. Hybridation des orbitales atomiques</b>	9
a) Hybridation $sp^3$	9
b) Hybridation $sp^2$	9
c) Hybridation $sp$	10
<b>II.3. Les liaisons covalentes et le recouvrement orbitalaire</b>	10
<b>II.3.1 Les liaisons covalentes par recouvrement orbitalaire axial</b>	10
<b>II.3.2 Les liaisons covalentes par recouvrement orbitalaire latéral</b>	11

## *Chapitre II : Les composés organiques*

<b>I. Ecriture des formules chimiques des composés organiques</b>	12
<b>I-1. La formule empirique</b>	12
<b>I-2. La formule moléculaire</b>	12
<b>I-3. Les formules de structure :</b>	12
a. La formule développée plane	12
b. La formule semi-développée	13
c. La formule topologique	13
d. La formule stéréochimique	13
<b>II. Nomenclature en chimie organique</b>	14

<b>II-1. Nomenclature Hydrocarbures (HC)</b>	14
a. Hydrocarbures saturés Les alcanes	14
b. Hydrocarbures saturés ramifiés acycliques	15
c. Les halogénoalcanes	17
<b>II-2. Nomenclature des hydrocarbures insaturés</b>	17
a. Les alcènes	17
b. Les alcynes	18
<b>II-3. Nomenclature des composés aromatiques carbonés</b>	19
<b>II-4. Détermination du nom d'une molécule fonctionnalisée</b>	20
a. Alcools R-OH (alcanols):	21
b. Les aldéhydes RCHO :	22
c. Les cétones RCOR'	22
d. Les acides carboxyliques RCOOH:	23
e. Les Anhydrides d'acides RCOOOCR'	23
f. Les esters RCOOR'	23
g. Les amines R-NH <sub>2</sub>	24
h. Les amides RCONH <sub>2</sub>	25
i. Les nitriles R-C≡N	25

### *Chapitre III : Les effets structuraux*

<b>Introduction</b>	26
<b>I. Effets inductifs</b>	27
<b>I.1. Impacts concret de l'effet inductif</b>	28
a. L'acidité des composés organiques	28
• L'électronégativité de l'atome générant l'effet inductif	29
• Son éloignement de la fonction organique	29
• Le nombre d'atomes impliqués	30
b. La basicité des composés organiques	30
<b>II. Effets mésomères</b>	30
<b>II.1. charge positive, simple liaison, liaison multiple (<math>\pi</math>-<math>\sigma</math>-<math>\pi</math>) : 1er cas</b>	30
• Conjugaison des électrons $\pi$ avec une liaison covalente non polaire	30
• Conjugaison des électrons $\pi$ avec une liaison covalente polaire	30
<b>II.2 charge positive, simple liaison, liaison multiple (+ -<math>\sigma</math>-<math>\pi</math>) : 2eme cas</b>	31
<b>II.3. doublet d'électrons libre, simple liaison, liaison multiple (n-<math>\sigma</math>-<math>\pi</math>) 3eme cas</b>	31

## *Chapitre IV : Isoméries*

<b>I. Isoméries</b>	34
<b>I.1. Isomères de constitution</b>	34
<b>I.1.1. Isomères de chaîne (squelette)</b>	34
<b>I.1.2. Isomères de fonction</b>	35
<b>I.1.3. Isomères de position</b>	35
<b>I.1.4. La tautomérie</b>	35
<b>II. Modes de représentation des structures spatiales</b>	38
<b>II.1. Représentation en perspective cavalière</b>	38
<b>II.2. La projection de Cram</b>	38
<b>II.3. la projection de Newman</b>	39
<b>II.4. Représentation de Fischer</b>	40
<b>III- Stéréoisomérisation</b>	40
<b>III.1. Isomérisation de Conformation</b>	41
<b>III.2. Isomères de configuration</b>	44
<b>III.2.1. Les énantiomères</b>	44
• Définition des énantiomères	45
• Définition d'un centre stéréogénique (asymétrique)	46
• Configuration absolue d'un carbone asymétrique	46
• Configurations absolues des molécules représentées selon Fischer	47
• Activité optique des énantiomères	48
• Pouvoir rotatoire (expérience de Biot)	48
<b>III.2.2. Diastéréoisomères</b>	50

## *Chapitre V : Étude des mécanismes réactionnels*

<b>I. Aspect énergétique des réactions</b>	55
<b>I.1. Déroulement d'une réaction à l'échelle moléculaire</b>	55
<b>I.3. Réaction complexe</b>	55
<b>I.2. Réaction élémentaire</b>	55
<b>II. Aspect électronique. « intermédiaires réactionnels »</b>	56
<b>II.1. Coupure de liaisons</b>	56
<b>III. Intermédiaires réactionnels</b>	56
<b>IV. Règles d'écriture des mécanismes</b>	58
<b>V. Réactifs électrophiles et nucléophiles</b>	59

<b>a) Les électrophiles</b>	59
<b>b) Les nucléophiles</b>	59
<b>VI. Solvants organiques</b>	60
<b>VII. Types de réactions chimiques</b>	61
<b>VII.1. Réactions d'addition :</b>	61
<b>VII.1.1. Additions électrophiles</b>	61
a) Addition de HX « réaction d'hydrohalogénéation »	61
b) Addition de H <sub>2</sub> O : réaction d'hydratation	63
c) Addition de X <sub>2</sub>	63
<b>VII.1.2. Additions nucléophiles</b>	63
<b>VII.2. Réactions d'élimination</b>	64
<b>VII.2.1. Élimination d'ordre 1</b>	64
<b>VII.2.2. Élimination d'ordre 2</b>	65
<b>VII.3. Réactions de substitution</b>	66
<b>VII.3.1. Substitution nucléophile d'ordre 1</b>	66
<b>VII.3.2. Substitution nucléophile d'ordre 2</b>	67
<b>VII.4. Transpositions (ou réarrangements)</b>	68
<b>VII.5. Réactions d'oxydation</b>	68
<b>VII.6. Réactions de réduction</b>	68

## I. Différents types de liaisons :

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.

### 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 a 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. Exemple :

Le chlorure de sodium NaCl (Sel de cuisine) :

#### b) Liaison covalente et de coordinence :

##### ✓ Liaison covalente

Ce type de liaison se produit entre deux atomes du même élément ou d'éléments proches l'un de l'autre dans le tableau périodique.

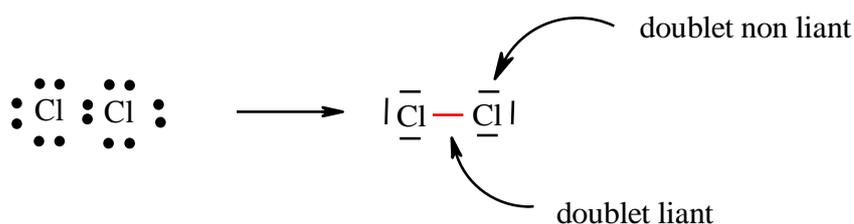
Une liaison covalente est une liaison dans laquelle chacun des atomes liés met en commun un électron d'une de ses couches externes (e- de valence) afin de former un doublet d'électrons liant les atomes. On symbolise ce type de liaison par un tiret. Schéma de Lewis



La représentation de Lewis consiste à représenter par un tiret tous les doublets d'électrons de valence pour une molécule qu'ils soient liants ou non liants.

#### Exemples.

Formation de la molécule de dichlore  $\text{Cl}_2$  :  ${}_{17}\text{Cl} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$  7 électrons de valence



✓ **Liaisons covalentes multiples**

Il arrive qu'il faille établir des liaisons double ou triple entre certains atomes pour que la règle de l'octet soit satisfaite. **Exemples** :  $\text{N}=\text{N}$ ,  $\text{O}=\text{O}$  ;  $\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$

✓ **Liaison covalente dative.**

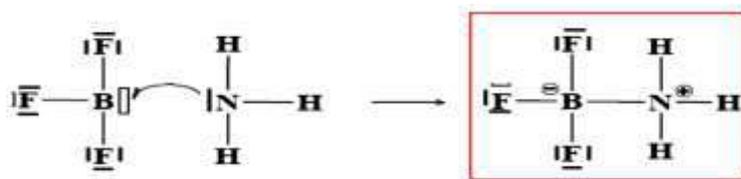
C'est une mise en commun d'électrons entre un atome B qui possède un doublet libre (non liant) et un autre atome A qui comporte une lacune électronique :



Symbole : Flèche du donneur vers l'accepteur

**Exemples** : le trifluorure de bore  $\text{BF}_3$  et l'ammoniac  $\text{NH}_3$  forment un composé d'addition.

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



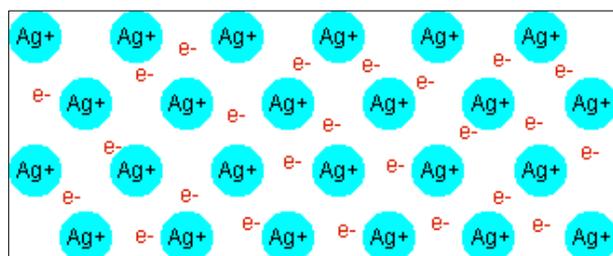
**c) Liaison métallique :**

S'établit entre atomes d'électronégativités faibles et possédant peu d'électrons sur leur couche externe (1, 2 ou 3 électrons).

Mise en commun d'électrons non pas sur 2 atomes mais sur un nombre illimité d'atomes:

Phénomène de délocalisation des électrons dans tout l'échantillon.

Un métal peut être décrit comme un assemblage d'ions positifs baignant dans un nuage (ou mer) électronique faible et dont les électrons sont facilement mobiles, d'où la grande conductibilité électrique des métaux.



Les métaux sont connus pour leur conductibilité thermique qui est très importante. Si le métal est chauffé en un point, la délocalisation des électrons permet un transfert de l'énergie

thermique par leur agitation. D'où une propagation de la chaleur dans tout le métal provoquant ainsi une élévation de la température du solide dans sa totalité.

Les métaux sont aussi de bons conducteurs électriques. Sous l'effet d'un champ électrique, même faible, on assiste au passage d'un courant. Ceci est lié à la facilité qu'ont les électrons à se déplacer dans le solide.

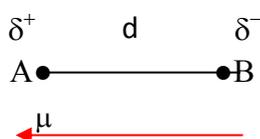
#### d) Liaison covalente polaire dans un composé A-B :

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 (- $\delta$ ) 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  $\mu$  est orienté de la charge **négative vers la charge positive**.

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

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

**Si la liaison est purement IONIQUE** :  $\Rightarrow \delta = 1$  ; et  $\mu_i = |e| \cdot d$  (moment dipolaire ionique) ou moment dipolaire théorique noté  $\mu_{th}$

L'unité du moment dipolaire est le Debye or  $1 \text{Debye} = 3,33 \cdot 10^{-30} \text{C.m}$

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

Le pourcentage de caractère ionique (% i) d'une liaison A-B est lié à la valeur de  $\delta$ :

- si  $\delta = 0$  : la liaison est covalente à 100 %  $\Rightarrow$  (% i) = 100  $\delta = 0$  %

- si  $\delta = 1$  : la liaison est ionique à 100 %  $\Rightarrow$  (% i) = 100  $\delta = 100$  %

Comme :  $\mu_{exp} = | e \cdot \delta | \cdot d$  on en déduit que :  $\delta = \frac{\mu_{exp}}{e \cdot d} = \frac{\mu_{exp}}{\mu_i}$  ou bien  $\delta = \frac{\mu_{exp}}{\mu_{th}}$

$$\Rightarrow (\% i) = 100 \delta = \frac{\mu_{exp}}{\mu_{th}} \times 100$$

**Exemple:** calculer le caractère du pourcentage ionique (% i) de la molécule H-F sachant que :

$$\mu_{exp} = 1,98 \text{ D} = 6,60 \cdot 10^{-30} \text{C.m} \quad ; \quad d = 0,92 \text{ \AA} = 0,92 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

$$\mu_{th} = |e|.d = 1,6 \cdot 10^{-19} \cdot 0,92 \cdot 10^{-10} = 14,72 \cdot 10^{-30} \text{ C.m}$$

$$(\% i) = \frac{\mu_{exp}}{e.d} \times 100 = \frac{6,60 \cdot 10^{-30}}{14,72 \cdot 10^{-30}} \times 100 = 45\% \quad \delta = 0,45$$

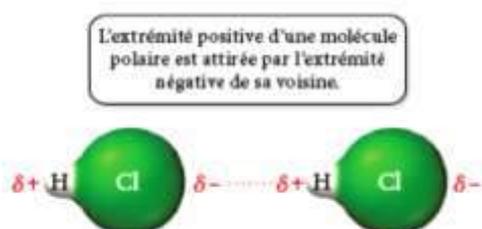
## I-2 Liaisons faibles :

Contrairement aux liaisons de forte énergie que sont les liaisons covalentes et ioniques dont l'énergie est de plusieurs centaines de kilojoules, il existe entre molécules des liaisons dites de faible énergie, de l'ordre de quelques centaines de joules.

Ces liaisons de faible énergie permettent d'expliquer un certain nombre de propriétés physico-chimiques de différentes familles de composés chimiques. Elles sont de deux sortes : les forces de van der Waals et la liaison hydrogène.

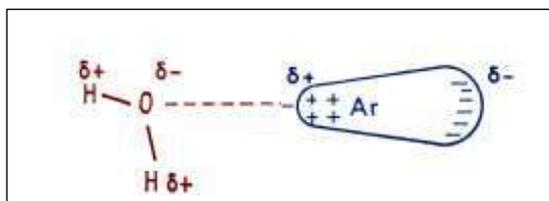
### a)-Force de Keesom :

Il s'agit d'une interaction dipôle permanent-dipôle permanent. Elle intervient donc dans le cas des molécules polaires, comme par exemple les alcools. C'est la raison pour laquelle les molécules polaires ont en général des températures de changement d'état (point de fusion, point d'ébullition) plus élevées que des molécules analogues non polaires.



### b) Interaction entre un dipôle permanent et un dipôle induit « Force de Debye » :

Il s'agit d'une interaction dipôle permanent-dipôle induit. Elle a lieu entre une molécule polaire et une molécule apolaire qui se polarise sous l'effet du champ électrique créé par la molécule polaire.



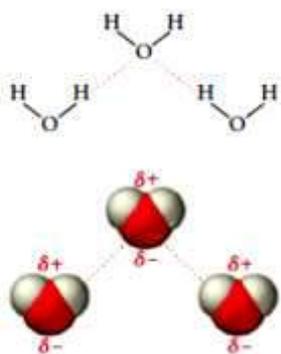
**c) Interaction dipôle instantané « force de london » :**

Il s'agit d'une interaction dipôle instantané-dipôle induit ou dipôle instantané-dipôle instantané. Elle a lieu entre deux molécules apolaires. Bien qu'une molécule apolaire ait un moment dipolaire moyen nul, à tout instant, du fait du mouvement des électrons, elle a un moment dipolaire non nul. Elle a donc une interaction avec une autre molécule apolaire qui présente un moment dipolaire instantané ou avec une molécule sur laquelle elle induit un moment dipolaire.

**d)-Liaison hydrogène :**

Il s'agit de la liaison entre un atome d'hydrogène porté par un atome électronégatif (le plus souvent N ou O) avec le doublet électronique non liant porté par un atome électronégatif (le plus souvent N ou O). La liaison hydrogène peut être intramoléculaire (entre deux parties d'une même molécule) ou intermoléculaire (entre deux molécules).

La présence de liaisons hydrogène explique le point d'ébullition exceptionnellement élevé de l'eau. La molécule  $H_2O$  est une petite molécule ( $M = 18 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). Son point d'ébullition de  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  n'a rien à voir avec celui du méthane  $CH_4$  ( $M = 16 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ): qui est de  $-162 \text{ }^\circ\text{C}$ . L'eau forme par l'intermédiaire de liaisons hydrogène un réseau dans lequel les atomes d'oxygène sont liés à quatre atomes d'hydrogène (deux par des liaisons covalentes O-H et deux par des liaisons hydrogène).



Liaison hydrogène dans l'eau.



Liaison hydrogène dans l'éthanol

**Remarque :**

- ✚ Les liaisons **intramoléculaires**, qu'elle soit covalente ou ionique, assure la cohésion des atomes au sein des molécules.
- ✚ Les liaisons **intermoléculaires** sont des forces qui se manifeste entre les molécules, elles sont essentiellement de nature électrostatique (liaisons faibles).

**II. Géométrie des molécules : Principe de la méthode VSEPR :**

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

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

La méthode V.S.E.P.R consiste donc à déterminer la position relative des doublets entourant l'atome central.

**II-1-Détermination de la géométrie moléculaire :**

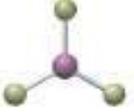
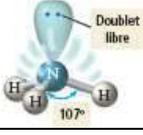
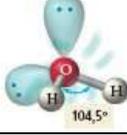
On notera l'atome central de la molécule étudiée A :

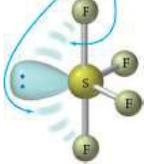
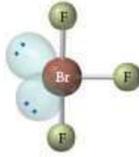
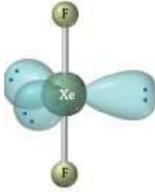
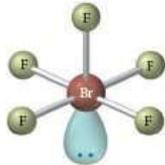
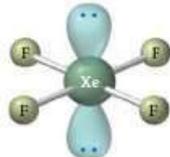
- Les doublets liants (les paires d'électrons liant l'atome central A aux autres atomes de la molécule) seront notés X. Le nombre de liaison  $\sigma$  sera noté m.
- Les doublets non liants (les paires d'électrons appartenant à l'atome central A et n'étant pas impliqués dans des liaisons) seront notés E. Le nombre de doublets non liants sera noté n.

Les molécules simples, dont la géométrie est facilement définissable grâce à la méthode VSEPR sont donc de la forme : **AX<sub>m</sub>En**

Cette écriture signifie que l'atome **A** est lié à m atomes **X** et possède **n** doublets d'électrons. C'est l'expression de AX<sub>m</sub>En qui détermine la géométrie de la molécule et plus particulièrement la valeur de **n + m** :

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

<b>m+n</b>	<b>m</b>	<b>n</b>	<b>Type de molécule <math>AX_mE_n</math></b>	<b>hybridation</b>	<b>géométrie</b>	<b>exemple</b>
2	2	0	$AX_2$	$sp$	Linéaire ( $\alpha = 180^\circ$ ) 	$CO_2$ , $HCN$ , $BeCl_2$
3	3	0	$AX_3$	$sp^2$	Triangulaire ( $\alpha = 120^\circ$ ) 	$BF_3$ , $BCl_3$ , $COF_2$
3	2	1	$AX_2E_1$	$sp^2$	Coudée forme en V ( $\alpha = 109,5^\circ$ ) 	$SO_2$ , $O_3$ , $SnCl_2$
4	4	0	$AX_4$	$sp^3$	Tétraédrique 	$CH_4$ , $CHCl_3$ , $NH_4^+$
4	3	1	$AX_3E_1$	$sp^3$	Pyramide 	$NH_3$ , $H_3O^+$ , $PCl_3$
4	2	2	$AX_2E_2$	$sp^3$	Coudée forme en V 	$H_2O$ , $SCl_2$

5		$AX_5$	$sp^3d$ ou $dsp^3$	Bipyramide à base triangulaire		$PCl_5$
		$AX_4E_1$		Tétraèdre régulier ( <i>papillon</i> )		$SF_4$
		$AX_3E_2$		Forme en T		$BrF_3$
		$AX_2E_3$		Linéaire		$XeF_2$
6		$AX_6$	$sp^3d^2$ ou $d^2sp^3$	Octaèdre		$SF_6$
		$AX_5E_1$		Pyramide à base carré		$BrF_5$
		$AX_4E_2$		Carrée plane		$XeF_4$

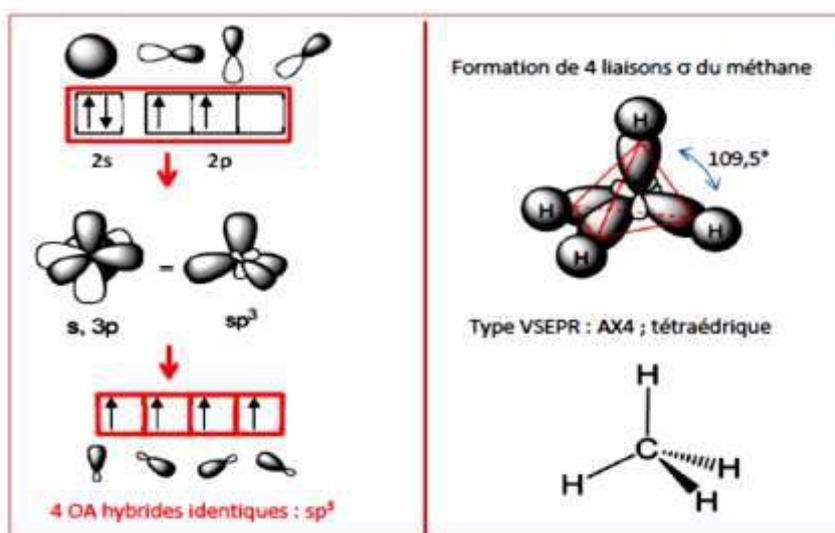
## II.2. Hybridation des orbitales atomiques :

Le modèle des orbitales hybrides permet de simuler la déformation des orbitales. Il consiste à exprimer les orbitales atomiques déformées comme des combinaisons linéaires des orbitales atomiques de valence appartenant à des sous-couches différentes (pour un même atome). Les nouvelles orbitales sont à ce titre appelées orbitales hybrides. Ce mélange d'orbitales de symétries différentes mais **appartenant à la même couche électronique** permet de modifier l'orientation des nouvelles orbitales afin de mieux décrire qualitativement les liaisons entre atomes.

### a) Hybridation $sp^3$

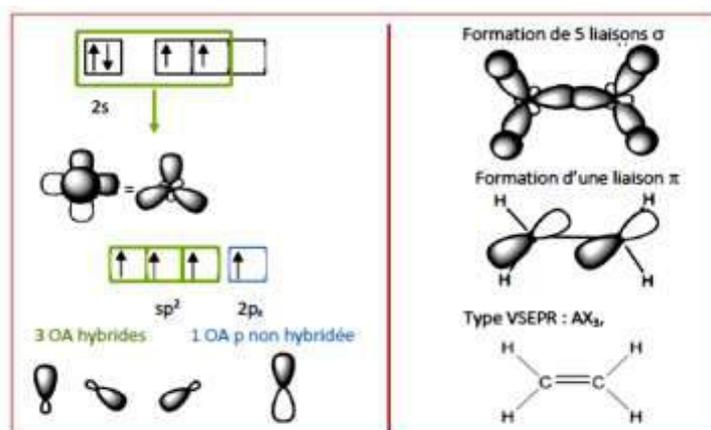
Elle résulte de l'hybridation (combinaison) de 1 OA  $s$  et de 3 OA  $p$

*Exemple : CH<sub>4</sub> ;  ${}_6\text{C } 1s^2 2s^2 2p^2$*



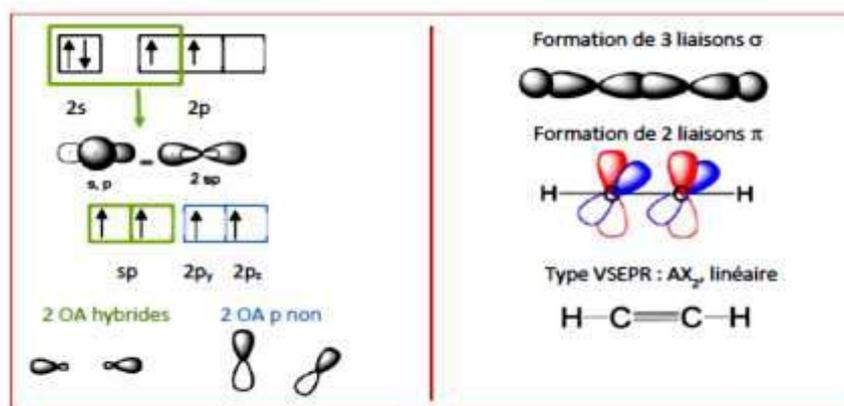
### b) Hybridation $sp^2$ :

Elle résulte de la combinaison linéaire d'une orbitale  $s$  avec 2 orbitales  $p$  d'un même atome. Pour décrire une molécule trigonale telle que BH<sub>3</sub> ; l'autre orbitale  $p$  est inchangée et sera à l'origine de la liaison  $\pi$  de l'éthylène. *Exemple : C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>*



**c) Hybridation  $sp$  :**

Elle résulte de la combinaison linéaire d'une orbitale s avec une orbitale p d'un même atome. Pour décrire une molécule linéaire telle que  $\text{BeH}_2$  ; les deux autres orbitales p sont inchangées et seront à l'origine, par exemple, des deux liaisons  $\pi$  dans l'acétylène. Exemple :  $\text{C}_2\text{H}_2$



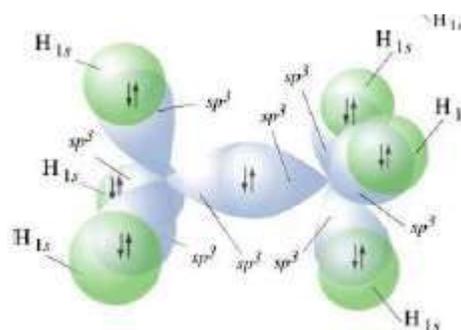
**II.3. Les liaisons covalentes et le recouvrement orbitalaire :**

Une liaison covalente se fait par le partage de deux électrons célibataires provenant de deux atomes différents. Ce partage des électrons se fait par le recouvrement des deux orbitales des 2 atomes. Il existe deux types de recouvrement orbitalaires : Le recouvrement axial et latérale.

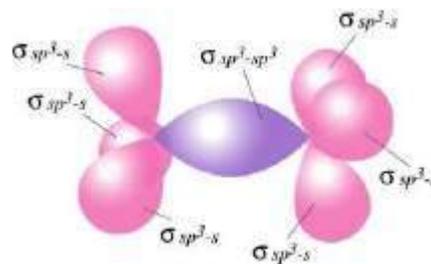
**II.3.1 Les liaisons covalentes par recouvrement orbitalaire axial :**

On appelle la liaison formée par recouvrement orbitalaire axial, une liaison s (sigma). Le recouvrement axial peut impliquer 2 orbitales de même type, par exemple s et s ou deux orbitales de type différent, s et  $sp^3$  par exemple.

Ainsi, les liaisons covalentes dans l'éthane,  $\text{CH}_3\text{CH}_3$ , sont formées par les recouvrements orbitalaires axiaux



de type  $sp^3-sp^3$  entre les 2 carbones de la molécule :



### II.3.2 Les liaisons covalentes par recouvrement orbitalaire latéral :

On appelle la liaison formée par recouvrement orbitalaire latéral, une liaison  $\pi$ .

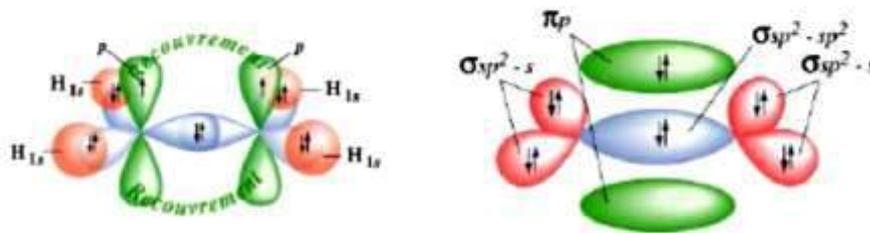
Le recouvrement latéral se retrouve dans les liaisons multiples. En chimie organique, on observe la formation de liaisons covalentes par recouvrement latérale, soit des liaisons  $\pi$  dans les alcènes, les alcynes et les groupements carbonyle. Les liaisons  $\pi$  sont formées par les orbitales  $p$  non hybridées.

#### Exemples

##### ✚ L'éthylène (éthène) :

Les liaisons carbone-hydrogène sont toutes formées par recouvrements orbitaux axiaux de type  $s-sp^2$ , ce sont donc des liaisons  $\sigma$ .

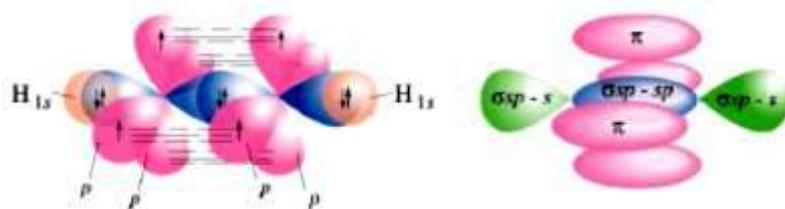
La double liaison entre les carbones est composée d'une liaison  $\sigma$  obtenue par le recouvrement des 2 orbitales  $sp^2$  et d'une liaison  $\pi$  obtenue par le recouvrement latéral des 2 orbitales  $p$  non hybridées.



##### ✚ L'acétylène (éthyle) :

Les liaisons carbone-hydrogène sont toutes formées par recouvrements orbitaux axiaux de type  $s-sp$ , ce sont donc des liaisons  $\sigma$ .

Les doubles liaisons entre les carbones sont composées d'une liaison  $\sigma$  obtenue par le recouvrement des 2 orbitales  $sp$ , et de 2 liaisons  $\pi$  obtenues par le recouvrement latéral des 4 orbitales  $p$  (2 par 2) non hybridées.



## I- Ecriture des formules chimiques des composés organiques :

### I-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 correspondant 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:  $C_8H_{10}N_4O_2$ )

### I-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.

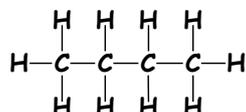
On utilise parfois une autre notation, afin de mettre en évidence certaines fonctions ; c'est ainsi qu'au lieu de noter la formule de l'éthanol sous la forme attendue, soit  $C_2H_6O$ , on l'écrira  $C_2H_5OH$ , pour mettre en évidence la présence d'une fonction alcool.

### I-3. Les formules de structure :

Plusieurs composés organiques peuvent partager la même formule moléculaire ; le butanol et l'éther diéthylique, deux produits de propriétés physicochimique différentes, possèdent la même formule moléculaire  $C_4H_{10}O$  ; pour les distinguer on utilise les formules de structure, il existe quatre types :

#### a. La formule développée plane :

La formule développée indique la nature des liaisons interatomiques, ce qui permet de connaître le squelette carboné, les différentes fonctions par exemple, la formule développée plane de butane.



**b. La formule semi-développée :**

Une formule semi-développée est une simplification d'une formule développée plane, dans laquelle on ne représente pas les liaisons carbone-hydrogène.

Le principe de représentation des atomes est le même : une lettre, issue du tableau périodique des éléments, et un trait par liaison (ou plusieurs si la liaison est double ou triple).

Ce mode d'écriture des formules permet de mettre en évidence les fonctions présentes dans la molécule. par exemple, la formule semi-développée de l'éther diéthylique est :



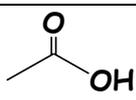
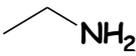
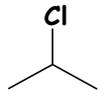
**c. La formule topologique :**

La formule topologique est une représentation moléculaire utilisée en chimie organique.

En effet, les composés organiques étant constitués principalement de nombreux atomes de carbone et d'hydrogène, les représentations moléculaires classiques deviennent rapidement illisibles. Dans un souci de simplification, les chimistes ont pris l'habitude de représenter les molécules qu'ils manipulent sans faire figurer les atomes de carbone et d'hydrogène.

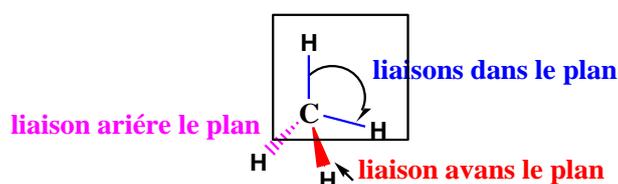
Exemple : la formule topologique de **4-méthyloctane**

On ne représente en fait les atomes de carbone et d'hydrogène que quand on dessine une formule développée, ou quand ceux-ci sont importants.

Formule semi-développée	Formule topologique
$\text{CH}_3\text{-COOH}$	
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-NH}_2$	
$\text{CH}_3\text{-CHCl-CH}_3$	

**d. La formule stéréochimique :**

Cette formule admette a représenté la structure tridimensionnel d'un composé organique ; par convention, les différentes orientations des liaisons sont représentées comme suit :



## II. Nomenclature en chimie organique :

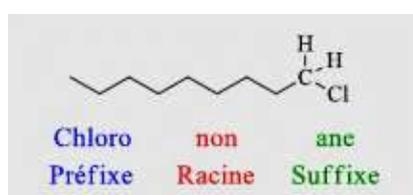
Afin de nommer les molécules, des règles très précises ont été élaborées par un organisme international appelé IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry).

La nomenclature permet de :

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

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

**préfixe**-chaîne principale(**racine**)-**suffixe**



### II-1. Nomenclature Hydrocarbures (HC):

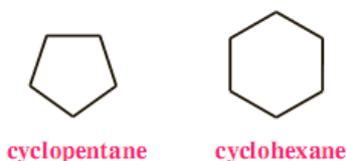
Ce sont des composés qui ne contiennent que du carbone et de l'hydrogène. Ils ont par conséquent une formule brute du type  $C_xH_y$ . Dans ces composés on distingue :

- Hydrocarbures saturés Les 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.

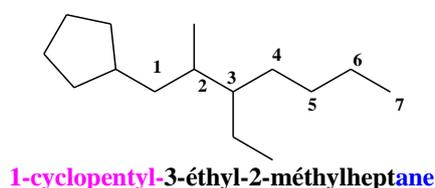
Les premiers termes des alcanes linéaires portent les noms suivants :

Nom	Nbre de C	Formule Semi-développée
Méthane	1	$CH_4$
Ethane	2	$CH_3-CH_3$
Propane	3	$CH_3-CH_2-CH_3$
Butane	4	$CH_3-(CH_2)_2-CH_3$
Pentane	5	$CH_3-(CH_2)_3-CH_3$
Hexane	6	$CH_3-(CH_2)_4-CH_3$
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	$CH_3-(CH_2)_8-CH_3$

Les cyclanes peuvent porter le même nom que l'alcane linéaire correspondant au même nombre d'atomes de carbone précédé du **préfixe** cyclo. Exemples :



La chaîne non cyclique deviendra la chaîne principale si elle porte plus de carbones que le cycle, par exemple :



### b. Hydrocarbures saturés ramifiés acycliques :

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

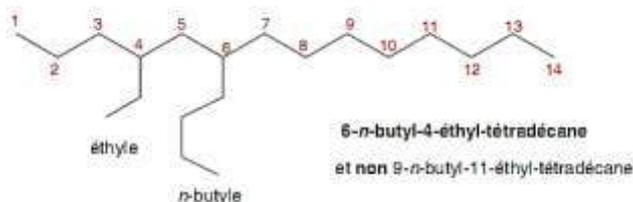
**Exemple :**

Nom	Nbre de C	Formule Semi-développée
Méthyle	1	CH <sub>3</sub> -
Ethyle	2	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -
Propyle	3	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -
Butyle	4	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -
Pentyle	5	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -
Hexyle	6	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -CH <sub>2</sub> -
Heptyle	7	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -CH <sub>2</sub> -
Octyle	8	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> -CH <sub>2</sub> -
Nonyle	9	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> -CH <sub>2</sub> -
Décyle	10	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> -CH <sub>2</sub> -

➤ **Numérotation de la chaîne :**

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

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



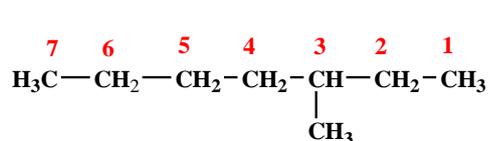
- ✚ S'il y a plusieurs indices qui se rapportent à la même partie, ils sont séparés par une virgule. Dans le nom, les substituants ne prennent pas de e ; terminaison « **yl** »
- ✚ Les substituants sont placés avant le groupe principal.
- ✚ S'il y a plusieurs groupes substituants, ils sont placés par ordre alphabétique (sans les préfixes multiplicateurs).
- ✚ S'il y a plusieurs fois le même groupe dans la molécule, on utilise un préfixe :

nb de substituants identiques	Préfixe
<b>2</b>	di
<b>3</b>	tri
<b>4</b>	tétra

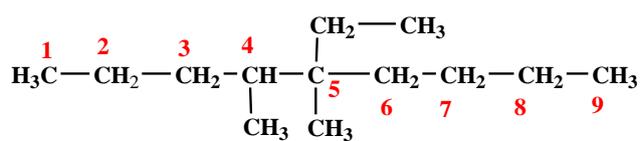
➤ **Indices et signes**

Règles générales (valables pour tous les composés) :

- Les indices de position sont placés immédiatement avant la partie du nom à laquelle ils se réfèrent.
- Les indices sont reliés à la fonction par un tiret.
- S'il y a plusieurs indices qui se rapportent à la même partie, ils sont séparés par une virgule.

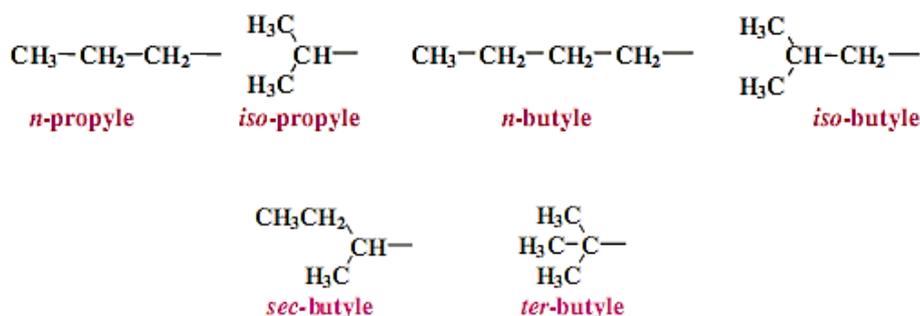


**3-méthylheptane**



**5-éthyl-4,5-diméthylnonane**

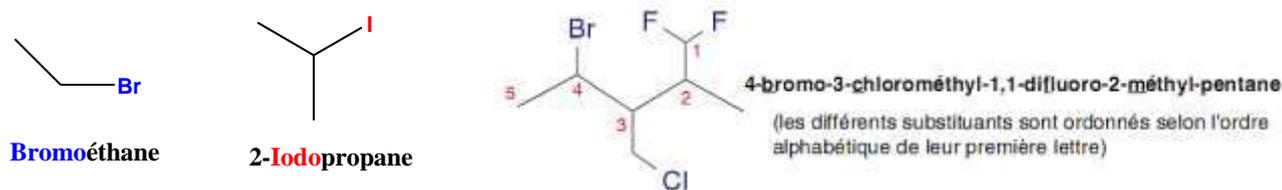
La figure suivante présente quelques ramifications avec une nomenclature particulière :



### c. Les halogénoalcanes :

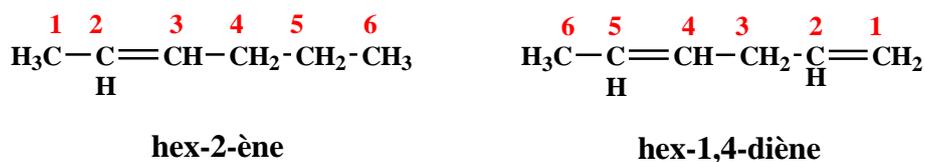
Les halogénoalcanes résultent de la substitution des hydrogènes d'un alcane par des halogènes. Ils ont le Symbole RX où X= atome d'halogène (F, Cl, Br, I). Les composés halogénés sont désignés par le suffixe « **halogéno** ».

La nomenclature des dérivés halogénés est la suivante : Indices de position (1, 2, 3, etc...) + préfixes multiplicateurs (di, tri, tétra, etc...) + préfixes fluoro, chloro, bromo, iodo + nom de l'hydrocarbure.



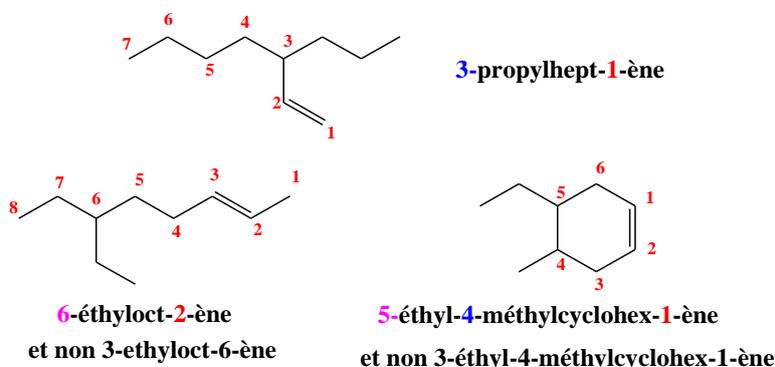
## II-2. Nomenclature des hydrocarbures insaturés :

- a. **Les alcènes** : Le nom d'un hydrocarbure insaturé ( $\text{C}_n\text{H}_{2n}$ ) avec double liaison est formé par le préfixe de l'hydrocarbure saturé correspondant. La terminaison **ane** devient **ène**.



- ✚ Dans le cas des composés insaturés, la chaîne principale n'est pas forcément la plus longue mais celle qui contient le plus d'insaturations.

Terminaison : ényle (ényl dans le nom)

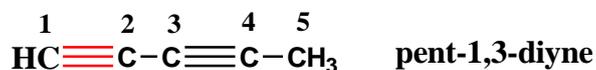
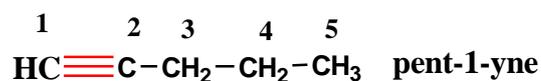


### b. Les alcynes :

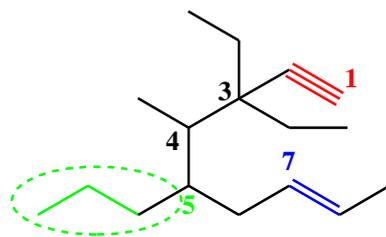
Les alcynes sont des hydrocarbures insaturés constitués seulement d'atomes de carbones et d'hydrogènes, de formule générale  $C_nH_{2n-2}$ .

Pour nommer ces composés organiques nous adoptons les règles suivantes :

- ✚ On ajoute le suffixe « **yne** » au nom de la chaîne carbonée.
- ✚ La chaîne principale doit être la plus longue tout en incluant le maximum de triples liaisons.
- ✚ La numérotation de la chaîne principale est réalisée en donnant les plus petits indices aux triples liaisons  $C\equiv C$  puis aux ramifications.

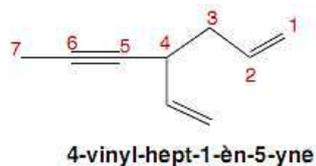
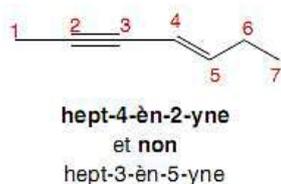


- ✚ Lorsque des liaisons doubles et triples figurent dans la même molécule, il faut leur accorder la même priorité et leur attribuer les plus petits indices, et la chaîne principale s'écrit de la façon suivante : **-én** suivi de **-yne**.



**3,3-diéthyl-4-méthyl-5-propyl-7-én-1-yne**

- ✚ Les doubles et triples liaisons ont la même priorité, s'il existe dans une même molécule, sauf dans le cas où la double et la triple liaison peut obtenir le même indice de position, on donne le plus petit indice à la double liaison (-én arrive en premier dans l'ordre alphabétique par rapport au -yne)

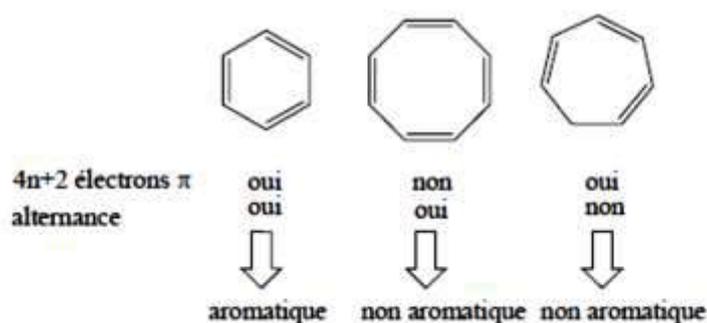


### II-3. Nomenclature des composés aromatiques carbonés :

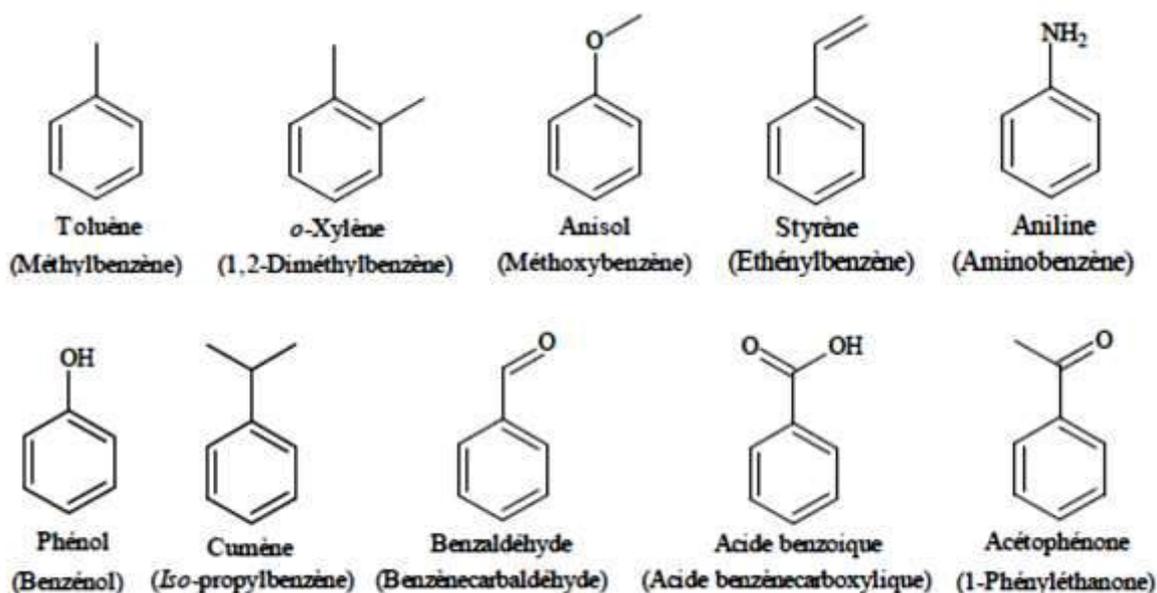
Un composé mono- ou polycyclique est aromatique lorsque :

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

Ex.

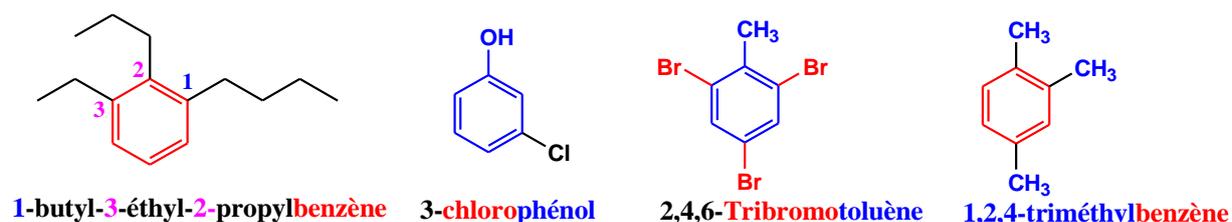


Les noms des composés suivants sont utilisés fréquemment à la place de leur nom systématique.



- ✚ Lorsque les composés aromatiques possèdent deux substituants, on ajoute au nom trivial du composé le nom du radical avec l'indice de position adéquat.
- ✚ S'il y a plus de deux substituants sur le cycle et qu'il n'attribuent pas de nom trivial, la chaîne principale porte le nom de **Benzène**.
- ✚ Par contre, si un seul substituant confère un nom trivial au composé, ce nom constitue la chaîne principale.

➤ Exemple :



#### II-4. Détermination du nom d'une molécule fonctionnalisée :

##### Groupes fonctionnels principaux

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

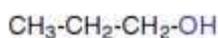
Groupe	Formule	Préfixe : groupe secondaire	Suffixe : groupe principal
Acide carboxylique	-COOH	Carboxy-	Acide ...oïque Acide ...carboxylique (*)
Acide sulfonique	-SO <sub>3</sub> H	Sulfo-	Acide ...sulfonique
Anhydride d'acide	R-CO-O-OC-R'	-	Anhydride d'acide ...
Ester	-COOR	R-oxy-carbonyl-	...oate de R ...carboxylate de R (*)
Halogénure d'alcyle	-CO-halogène	Halogénoformyl-	Halogénure de ...carbonyle Halogénure de ...oyile
Amide	-CO-NH <sub>2</sub>	Carbamoyl-	-amide -carboxamide (*)
Amidine	-C(=NH)-NH <sub>2</sub>	Amidino-	-amidine -carboxamidine (*)
Nitrile	-C≡N	Cyano-	-nitrile -carbonitrile (*)
Aldéhyde	-CHO	Formyl-	-al -carbaldéhyde (*)
Cétone	R - CO - R'	Oxo-	-one
Alcool	R-OH	Hydroxy-	-ol
Phénol	(phényl)-OH	Hydroxy-	-
Thiol	-SH	Mercapto-	-thiol
Hydroperoxyde	-O-OH	Hydroperoxy-	-
Amine	-NH <sub>2</sub>	Amino-	-amine
Imine	=NHH	Imino-	-imine
Ether	-OR	R-oxy-	-
Sulfure	-SR	R-thio-	-
Peroxyde	-O-OR	R-dioxy-	-
Composés halogénés	R-X (R ≠ H ; X = halogène)	haloR	-

(\*) : fonction protégée par un cycle

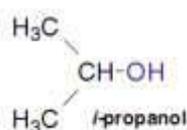
### a. Alcools R-OH (alcanols):

Les alcools ont priorité sur les alcènes, les alcynes, les dérivés halogénés et les composés aromatiques, l'indice de position le plus faible doit donc être attribué au carbone fonctionnel portant le groupement **-OH**, Les alcools sont désignés par le suffixe « **ol** ».

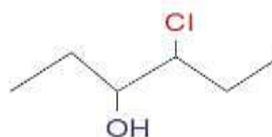
Exemple :



n-propanol



i-propanol

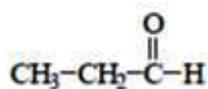


4-chloro-hexan-3-ol

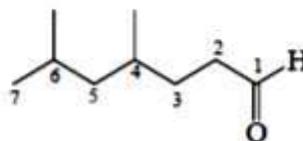
### b. Les aldéhydes RCHO :

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 chaîne principale s'effectue à partir du carbone de la fonction aldéhyde.

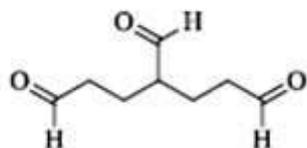


propanal

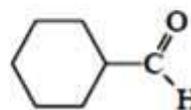


4,6-diméthylheptanal

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



pentane-1,3,5-tricarbaldehyde

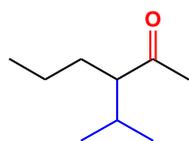


cyclohexanecarbaldehyde

### c. Les cétones RCOR' :

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-isopropylhexa-2-one



acétone  
ou propanone



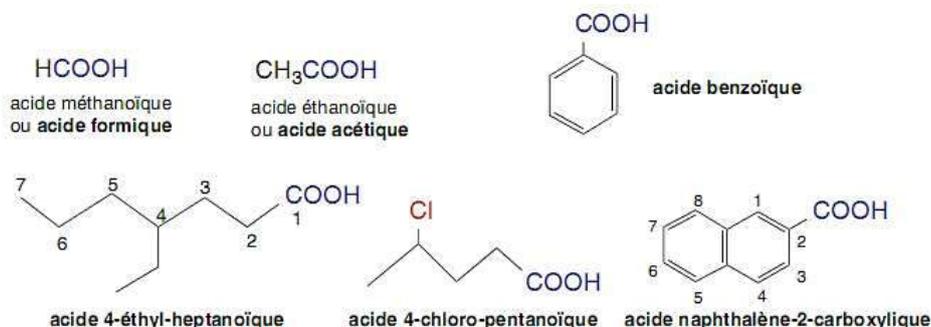
éthylpropylcétone  
hexan-3-one

### d. Les acides carboxyliques RCOOH:

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

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

➤ Exemple :

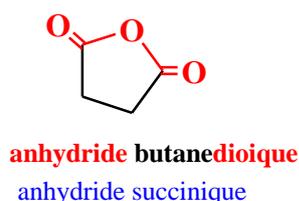
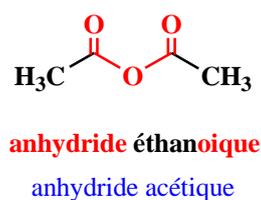


Des noms triviaux sont utilisés pour de nombreux acides **Exemples :**



#### e. Les Anhydrides d'acides $\text{RCOOOCR}'$ :

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.

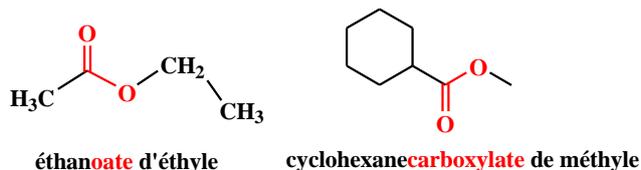


#### f. Les esters $\text{RCOOR}'$ :

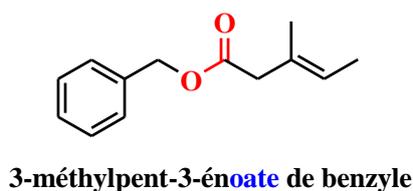
Ils seront nommés en remplaçant le suffixe oïque des acides dont ils dérivent par le suffixe "oate " suivi du nom du groupe R présent dans l'alcool lors de la formation de l'ester

**Exemple :**





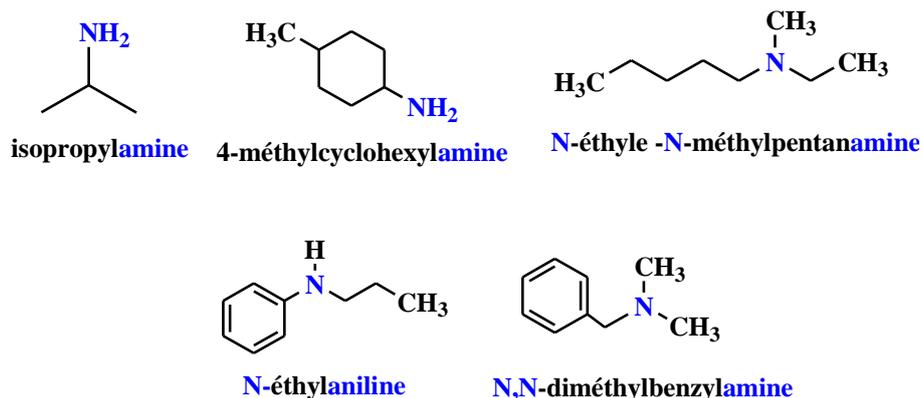
Si la chaîne principale comporte des groupes ou des insaturations, elle est numérotée en partant du carbone fonctionnel.



### g. Les amines R-NH<sub>2</sub>:

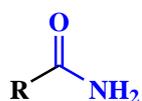
On appelle amines les composés de formule générale N(R<sub>1</sub>)(R<sub>2</sub>)(R<sub>3</sub>), dans lesquels les groupes R, sont soit un atome d'hydrogène, soit un groupe lié à l'atome d'azote par un atome de carbone.

Les amines sont nommées en ajoutant le suffixe « amine » au nom de l'alkyle correspondant. Pour les amines (II) et (III) le groupement ayant la chaîne la plus longue est choisi comme chaîne principale et les autres groupes sont considérés comme des substituants de l'azote, sont précédé de la lettre « N »

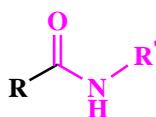


### h. Les amides RCONH<sub>2</sub> :

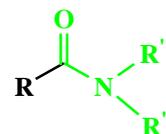
On appelle amides les composés contenant un, deux ou trois groupes alcoyles R-CO- reliés à un atome d'azote.



Amide primaire

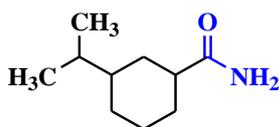


Amide secondaire

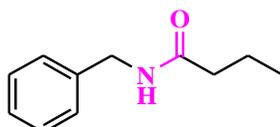


Amide tertiaire

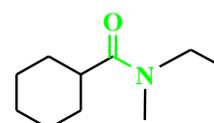
1. Les amides primaires sont nommés en ajoutant « **amide** » au nom de l'alcane.
2. Les amides secondaires et tertiaires sont nommés en identifiant d'abord les substituants de l'atome d'azote, puis en indiquant le nom de l'amide.
3. Si la fonction amide est portée par un cycle on remplace le suffixe « amide » par le suffixe « **carboxamide** ».



4-isopropylcyclohexane carboxamide



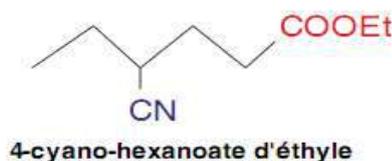
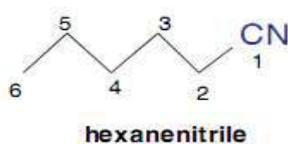
N-benzylbutanamide



N-éthyl-N-méthylcyclohexanecarboxamide

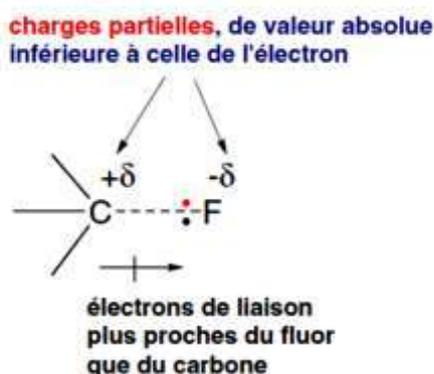
### i. Les nitriles R-C≡N:

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 :



**Introduction:**➤ **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. 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.



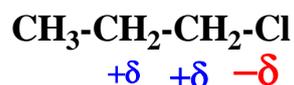
la liaison C-F est toujours polarisée, le fluor porte une charge partielle négative et le carbone une charge positive, de même valeur absolue.

- **La polarisation induite :** résulte d'effets extérieurs à la molécule. **Par exemple**, la liaison qui unit deux atomes de brome est a priori non 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  $\text{Br}_2$  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 dipole, avec un moment **dipolaire induit**.



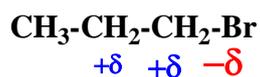
## I. Effets inductifs :

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



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) :**



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

**Exemple d'effet donneur (+I) :**



Ici, le groupe 'MgBr' est donneur d'électrons, ainsi le groupe butyle 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.

✚ Groupements à effets inductifs :

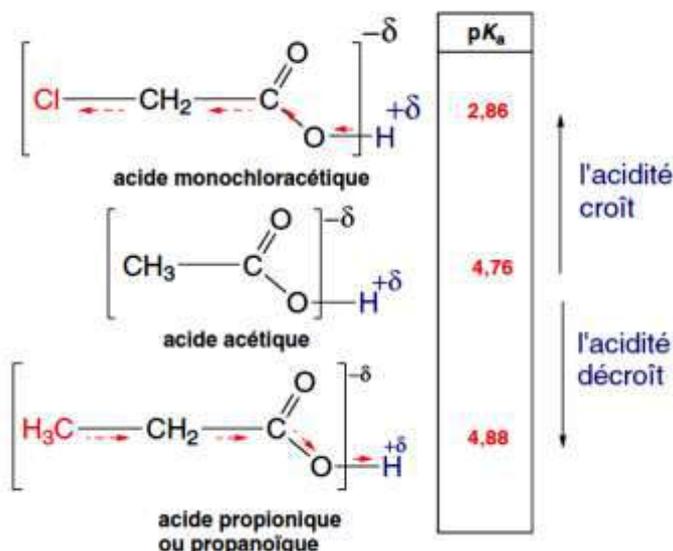
SUBSTITUANTS ATTRACTEURS (-I)	SUBSTITUANTS DONNEURS (+I)
$\rightarrow \overset{\oplus}{\text{NR}}_3 > \rightarrow \overset{\oplus}{\text{PR}}_3 > \rightarrow \overset{\oplus}{\text{OR}}_2 > \rightarrow \overset{\oplus}{\text{SR}}_2$ $\rightarrow \overset{\oplus}{\text{OR}}_2 > \rightarrow \text{OH} > \rightarrow \text{OR}$ $\rightarrow \text{F} > \rightarrow \text{OR} > \rightarrow \text{NR}_2$ $\rightarrow \text{F} > \rightarrow \text{Cl} > \rightarrow \text{Br} > \rightarrow \text{I}$ $\rightarrow \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\   \\ \text{H} \end{array} > \rightarrow \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\   \\ \text{R} \end{array} > \rightarrow \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\   \\ \text{OR} \end{array}$ $\rightarrow \text{OR} > \rightarrow \text{SR}$ $\rightarrow \text{C} \equiv \text{C} - \text{R} > \rightarrow \text{RC} = \text{CR}_2$ $\rightarrow \text{NO}_2 > \rightarrow \text{CN}$	<p>Métal</p> $\begin{array}{c} \text{R} \\   \\ \text{R}-\text{C} \\   \\ \text{R} \end{array} > \begin{array}{c} \text{R} \\   \\ \text{R}-\text{CH} \\   \\ \text{R} \end{array} > \text{R}-\text{CH}_2 > \text{CH}_3$

**I.1. Impacts concret de l'effet inductif :**

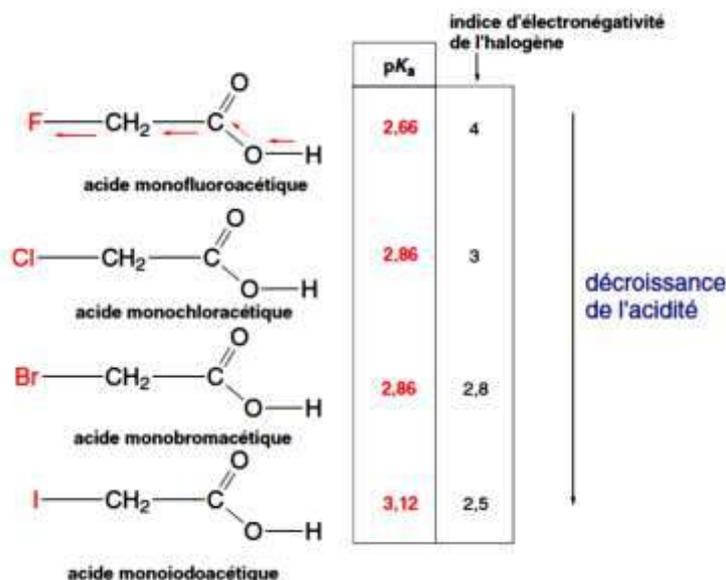
Trois propriétés chimiques des composés organiques sont influencées par l'effet inductif : l'acidité, la basicité et la stabilité des intermédiaires réactionnels. Cette dernière sera étudiée dans le dernier chapitre sur la réactivité chimique.

**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,  $\text{H}_3\text{O}^+$ , à côté de l'anion carboxylate,  $\text{RCOO}^-$ , pour un acide organique.

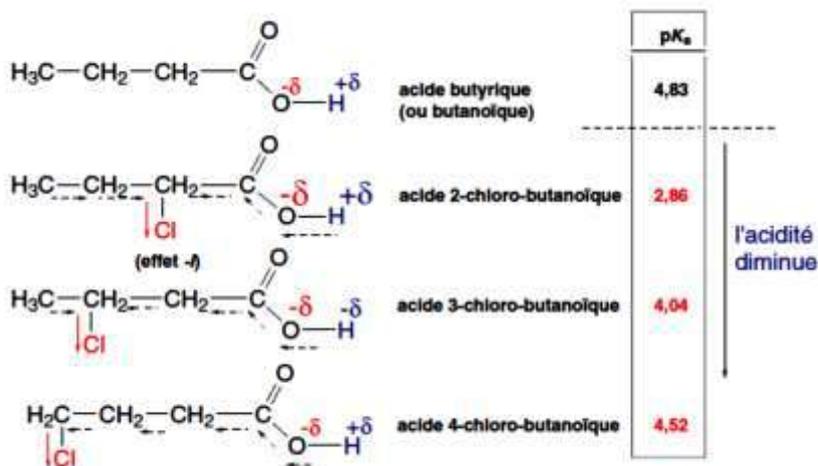


Parmi les quatre acides monohalogénés dérivés de l'acide acétique, et en fonction de leurs pKa, on observe le classement suivant des effets inducteurs (– I):  $F > Cl = Br > I$ , en rapport avec les indices d'électronégativités de ces atomes fournis dans ce tableau :



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

- 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.
- 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 :

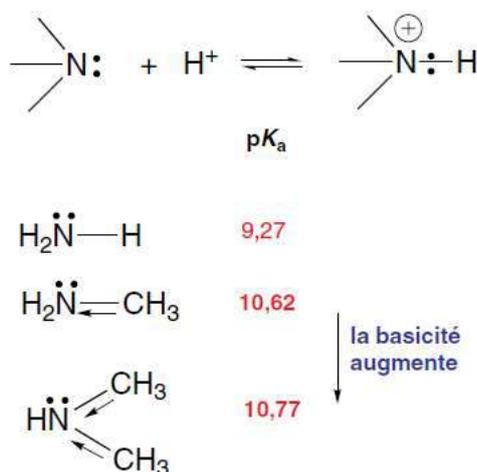


**3. Le nombre d'atomes impliqués :** L'effet inductif est amplifié par le nombre d'atomes électroattracteur ou électrodonneur, par exemple :

	$pK_a$	
$\text{CH}_2\text{Cl}-\text{COOH}$	2,86	croissance de l'acidité
$\text{CHCl}_2-\text{COOH}$	1,29	
$\text{CCl}_3-\text{COOH}$	0,65	
-----		
$(\text{CH}_3)_2-\text{CH}-\text{COOH}$	4,86	décroissance de l'acidité
$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{COOH}$	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.



## II. Effets mésomères

Les effets mésomères sont dus à la délocalisation des électrons  $\pi$  les doublets non partagés (doublets libres n), qui ne sont séparés que par une liaison  $\sigma$  (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 ( $\longleftrightarrow$ )

Les mouvements électroniques sont induits grâce à un phénomène dit de conjugaison ou de résonance entraînant une stabilisation de la molécule.

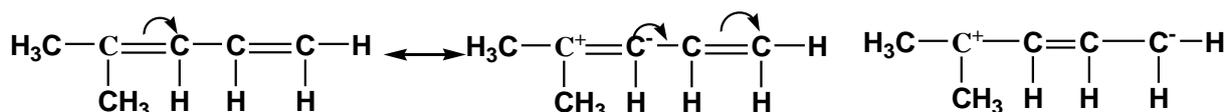
### II.1. Charge positive, simple liaison, liaison multiple ( $\pi$ - $\sigma$ - $\pi$ ) 1<sup>er</sup> cas :

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

#### ✓ Conjugaison des électrons $\pi$ 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.

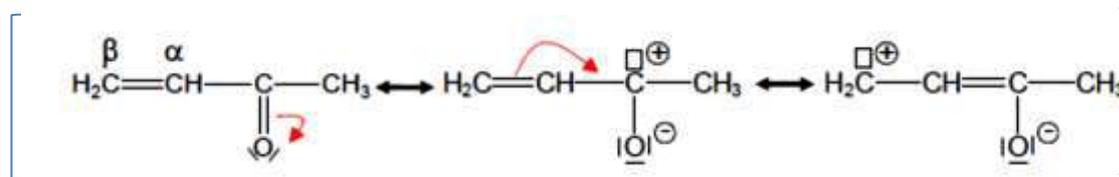
**Exemple: le penta-1,3-diène**



#### ✓ Conjugaison des électrons $\pi$ avec une liaison covalente polaire :

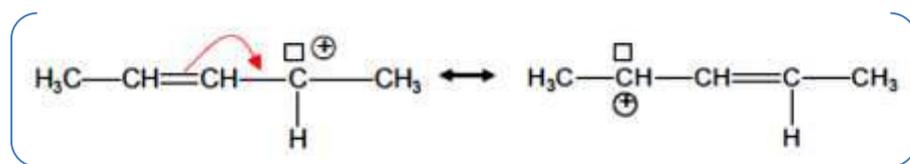
Pour déterminer les formes limites, il faut cibler la liaison la plus susceptible de se rompre c'est-à-dire la liaison la plus polaire, dans l'exemple suivant les électrons sont dirigés vers l'atome d'oxygène en raison de son électronégativité élevée :

**Exemple: cétone  $\alpha$ ,  $\beta$ -insaturée**



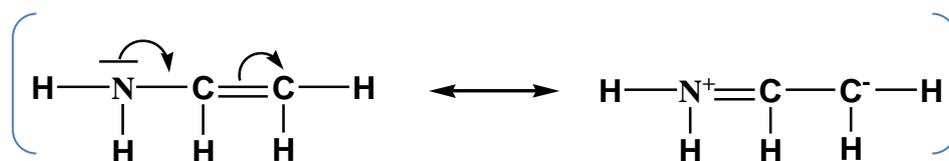
### II.2. Charge positive, simple liaison, liaison multiple ( $\pi$ - $\sigma$ - $\pi$ ) 2<sup>eme</sup> cas:

Dans le 2<sup>eme</sup> cas, une seule 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 :**



### II.3. Doublet d'électrons libre, simple liaison, liaison multiple (n-σ-π) 3eme cas:

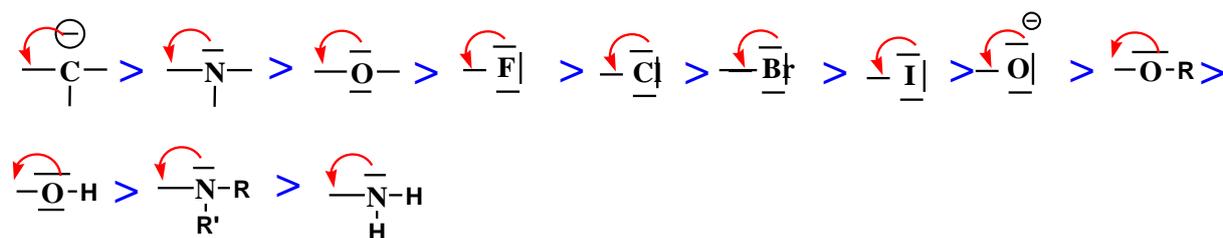
Dans le 3eme cas, la délocalisation des électrons débute par le doublet d'électrons libre, puis la répulsion électronique favorise le déplacement des électrons π, **exemple** :



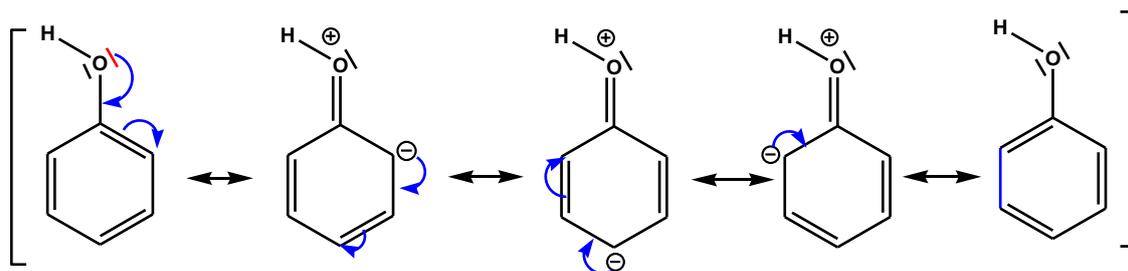
Comme pour l'effet inductif, le sens de l'effet mésomère d'un atome ou d'un groupe sera compté positif ou donneur (+M) s'il cède des électrons vers une liaison, négatif ou attracteur dans le cas contraire (-M). L'effet mésomère a une intensité et une influence beaucoup plus importantes que l'effet inductif.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

#### 🌈 Groupements à effet mésomère donneur (+M) :

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

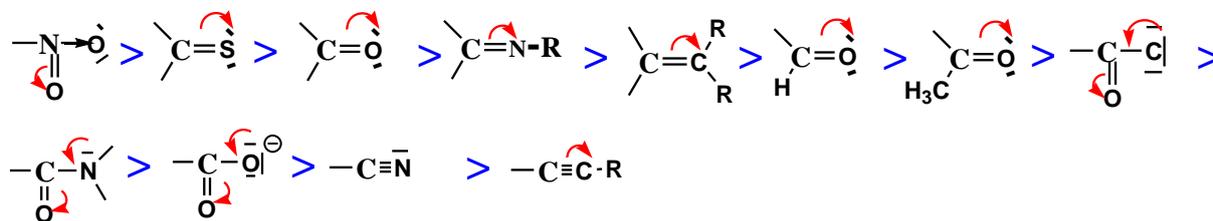


**Exemple :**

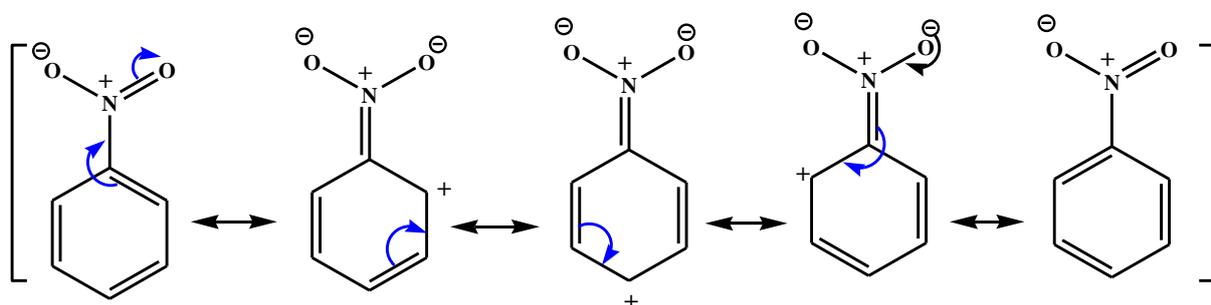


**Groupements à effet mésomère attracteur (-M) :**

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



**Exemple :**



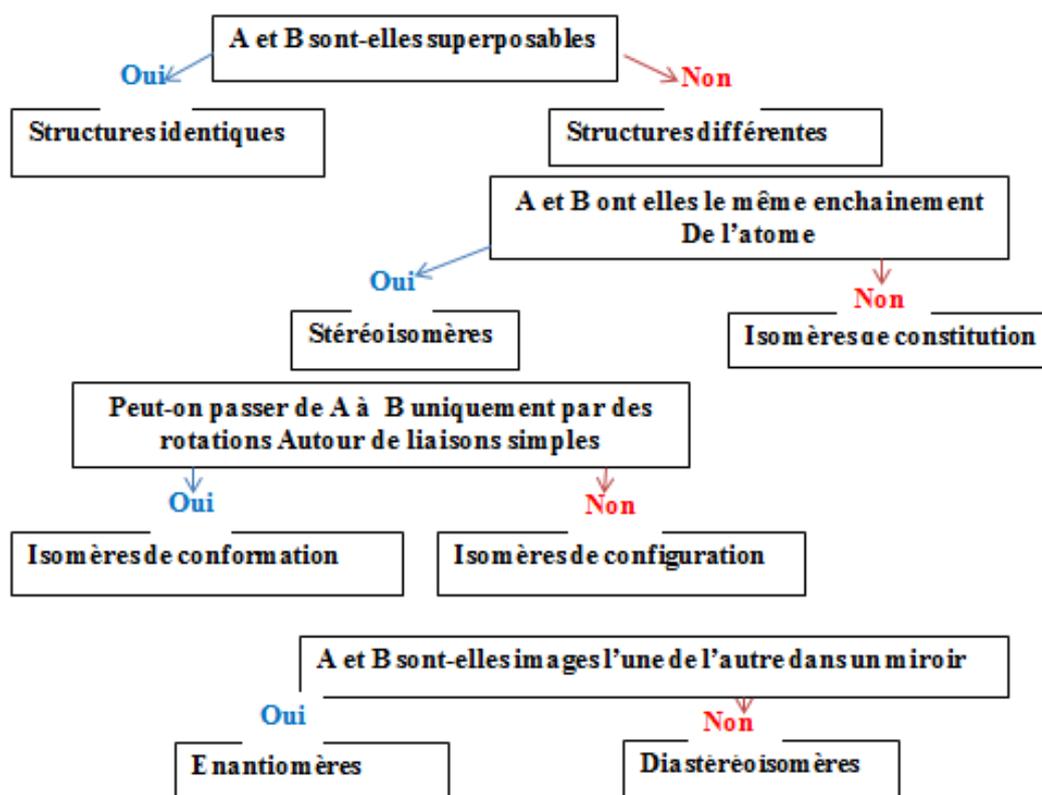
Chaque représentation est une forme mésomère limite de la molécule. Pour représenter ces formes il faut respecter certaines règles fondamentales :

- tenir compte de la règle de l'octet (pas plus de 8 électrons autour d'un atome)
- respecter dans la mesure du possible le caractère électro-négatif des atomes.
- Les excédents ou déficits électroniques qui apparaissent sur les atomes lors des déplacements d'électrons seront compensés par des charges de signe opposé.
- Il faudra veiller à ce qu'entre chaque forme mésomère limite, soit conservé en globalité, les atomes, les électrons et la charge globale.

## I. Isoméries :

Souvent une formule brute donnée correspond à plusieurs molécules possibles appelées **isomères**. On distingue deux types d'isomérisation.

- **L'isomérisation de constitution (ou de structure) :** Deux isomères de constitution ont même formule brute mais des formules planes différentes.
- **La stéréoisomérisation :** Deux stéréoisomères ont la même formule développée plane, mais diffèrent par l'arrangement **tridimensionnel** des atomes

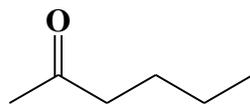


### I.1. Isomères de constitution :

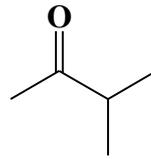
Deux isomères de constitution ou encore de structure ont même formule brute mais des formules planes différentes. Il y a 3 types d'isomérisation de constitution.

#### I.1.1. Isomères de chaîne (squelette) :

Les isomères de chaîne sont des composés qui partagent la même formule brute mais l'enchaînement des atomes de carbone est différent, par exemple :



pentan-2-one



3-méthyl butan-2-one

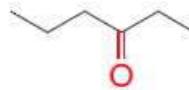
### I.1.2. Isomères de fonction :

Les isomères de fonction sont des composés qui partagent la même formule brute mais les groupements fonctionnels sont différents, par exemple :



hex-5-ène-1-ol

et



hexan-3-one



hexylidèneamine

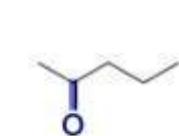
et



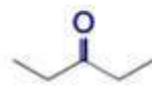
hex-3-énylamine

### I.1.3. Isomères de position :

Le déplacement d'une ou plusieurs fonctions sur une même chaîne carbonée conduit à des isomères de position. Les propriétés chimiques de ces isomères sont assez proches.



pentan-2-one



pentan-3-one

### I.1.4. La tautomérie :

Cette isomérisation est liée à un équilibre chimique entre deux structures. C'est-à-dire qu'en fonction des conditions physiques et chimiques comme la température, la pression, le milieu acide, neutre ou basique, une structure se transforme en une autre et vice-versa. Les formes tautomères sont en équilibre entre elles. Elles résultent souvent d'une prototropie (déplacement intramoléculaire d'un proton d'un atome à un autre). L'équilibre céto-énolique est représenté dans le schéma suivant.



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

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

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

$$\frac{100}{M_2} = \frac{84}{12 \times 6} \quad \text{: d'où } M_2 = 85,7 \text{ et non } 82 \text{ g.mol}^{-1}$$

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

$$\frac{100}{M_4} = \frac{84}{12 \times 14} \quad \text{d'où } M_4 = 200 \text{ et non } 190 \text{ g.mol}^{-1}$$

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 :

$$\frac{100}{M_5} = \frac{84}{12 \times 7} \quad \text{D'où } M_5 = 100 \text{ g.mol}^{-1}$$

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

$$\frac{100}{M_5} = \frac{16}{1 \times 16} \quad \text{d'où } M_5 = 100 \text{ g.mol}^{-1}$$

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

#### ✚ Détermination de l'indice d'insaturation:

- C'est un calcul qui permet d'avoir quelques indications sur la structure d'une molécule.
- Une molécule organique qui possède  $n$  C atomes de carbone est saturée lorsque-elle possède  $nH = (2n+2)$  atomes d'hydrogène, ce qui correspond à la formule brute  $C_nH_{2n+2}$  de l'alcane acyclique en  $C_n$ .
- Une molécule de formule  $C_nH_{2n}$  présente un déficit de 2 atomes H, soit une molécule de dihydrogène par rapport à la formule  $C_nH_{2n+2}$  : on dit qu'elle possède une insaturation.
- La présence d'une insaturation dans la molécule  $C_nH_{2n}$  indique que celle-ci possède une double liaison  $C=C$  ou qu'elle est cyclique, il peut aussi s'agir d'une double liaison  $C=O$  dans les composés contenant de l'oxygène.
- Alors l'indice d'insaturations est :

$$i = \frac{2n_C - n_H - n_{Cl} - n_N + 2}{2}$$

**Exemple :**

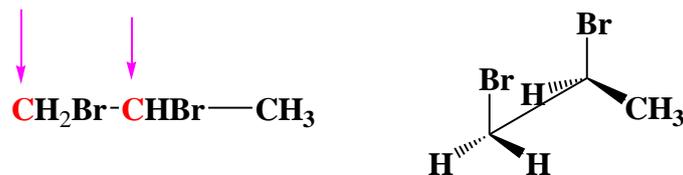
en appliquant cette formule, le composé de formule brute  $C_2H_5Br$  aura **zéro insaturation** ( $i=0$ ), le composé  $C_3H_5N$  deux ( $i=2$ ).

## II. Modes de représentation des structures spatiales « Stéréochimie » :

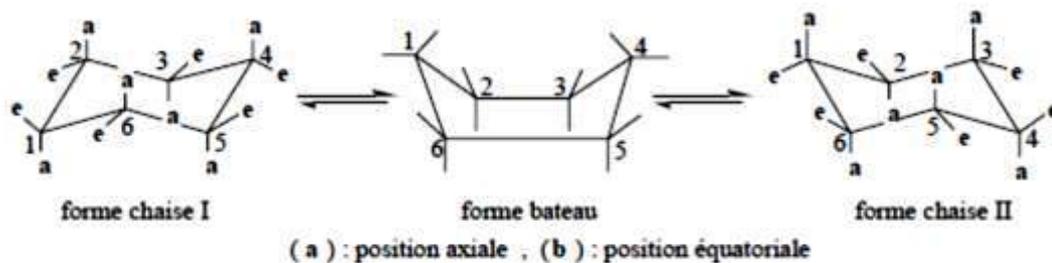
### a) Représentation en perspective cavalière :

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

*Exemple : 1,2-dibroopropane*



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

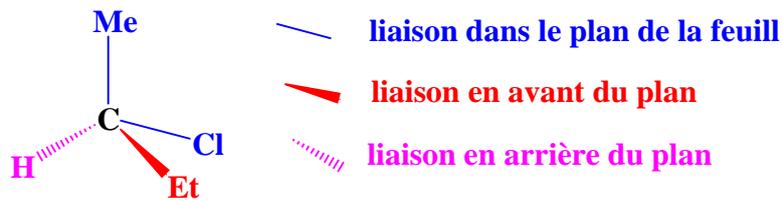


### b) La projection de Cram :

La **représentation de Cram** permet de représenter une molécule avec ces 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.

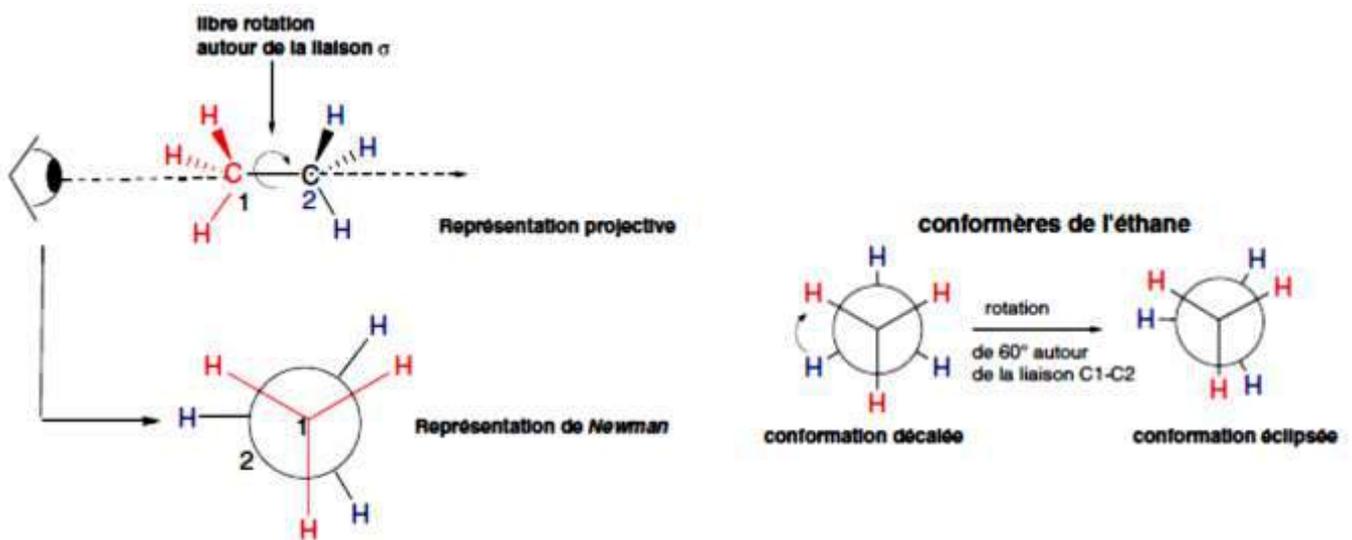
Exemple : 2-chlorobutane



c) la projection de Newman :

Le principe de la représentation de Newman consiste à projeter la molécule sur un plan perpendiculaire à une liaison carbone - carbone.

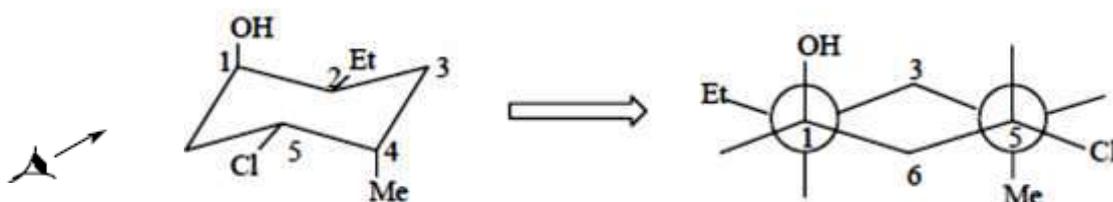
On suppose que la liaison simple centrale porte en son milieu un disque opaque dont elle est l'axe.



Dans le cas d'un cycle :

Exemple : 5-chloro-2-éthyl-4-méthylcyclohexanol

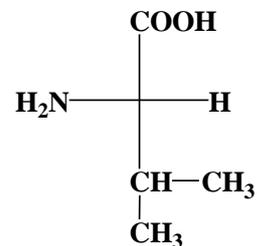
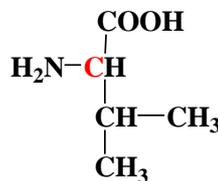
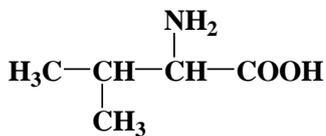
La projection de Newman met en évidence la position des substituants autour de deux liaisons C - C parallèles.



### d-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 pointent en avant du plan c'est-à-dire vers l'observateur.

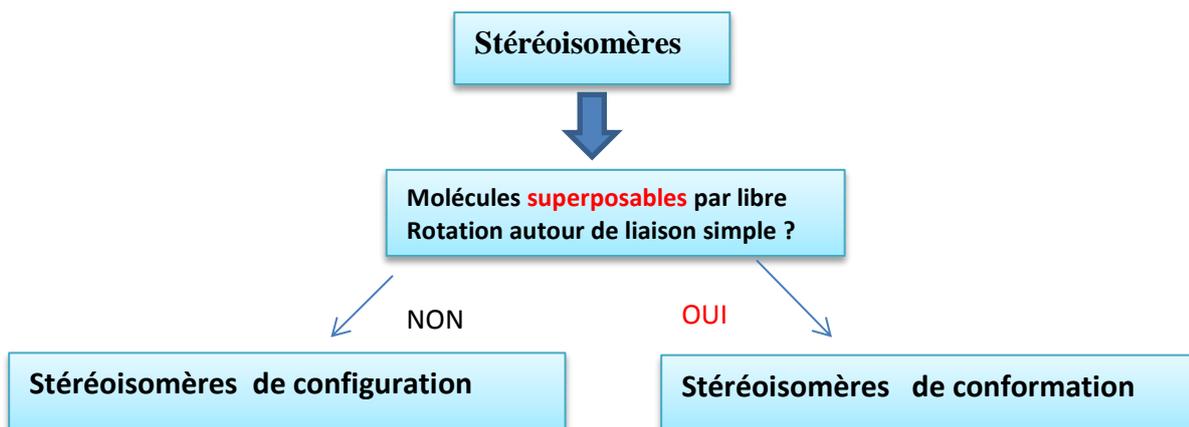


### III. Stéréoisomérisation :

Des stéréoisomères sont deux molécules:

\* ont la même formule semi-développée (ou développée)

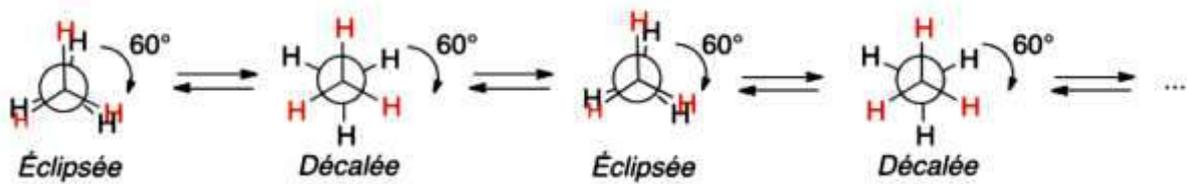
\* mais que leurs atomes occupent des positions différentes dans l'espace



#### III.1. Isomérisation de Conformation :

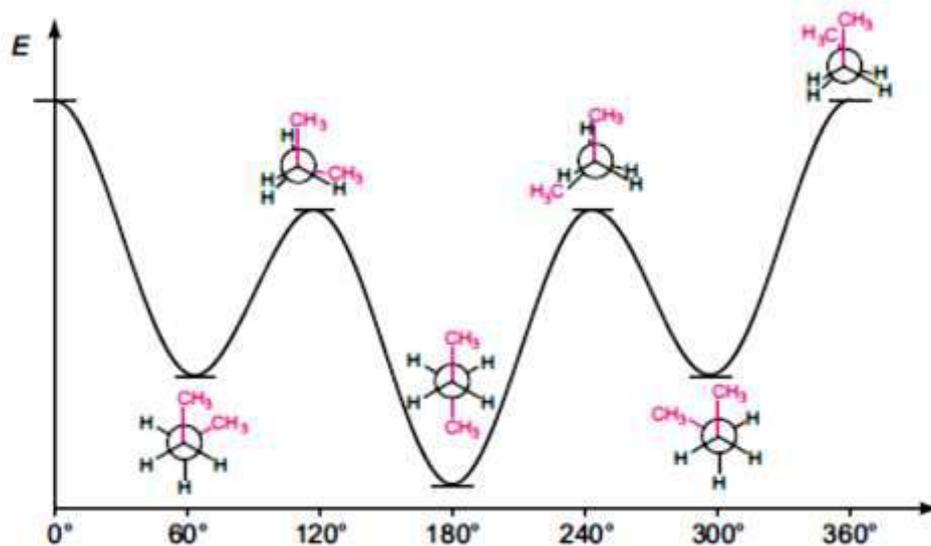
Le changement de l'angle de torsion  $\theta$  (dans la projection de *Newman*), par une libre rotation autour d'une liaison simple (ici C-C) entraîne une infinité de **conformations**. Une

conformation représente donc une des positions relatives de la molécule lors de sa rotation autour de l'axe C-C. Par exemple l'éthane :

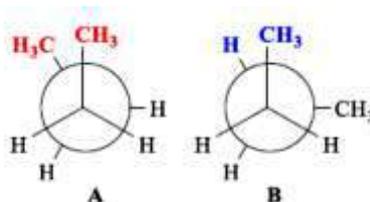


Les conformations éclipsées sont moins stables que les décalées.

Les répulsions électroniques entre les groupements des deux carbones de l'axe de liaison C-C portent le nom d'encombrement stérique ; lorsque ces répulsions se produisent entre deux groupement dont l'angle  $\theta=60^\circ$  ; on appellera cette forme « forme décalé gauche » et « forme décalé anti » si  $\theta=180^\circ$ , comme dans le cas du butane, ce dernier présente un diagramme énergétique différent à celui de l'éthane :

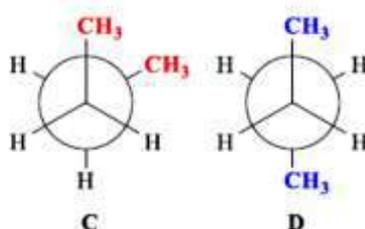


Selon ce diagramme, on remarque que la molécule de butane possède deux conformations éclipsées différentes :



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**.

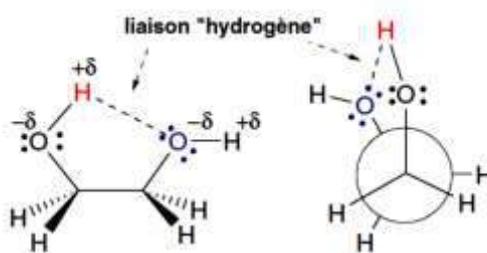
Également, cette molécule présente deux conformères décalés différents (gauche et anti) :



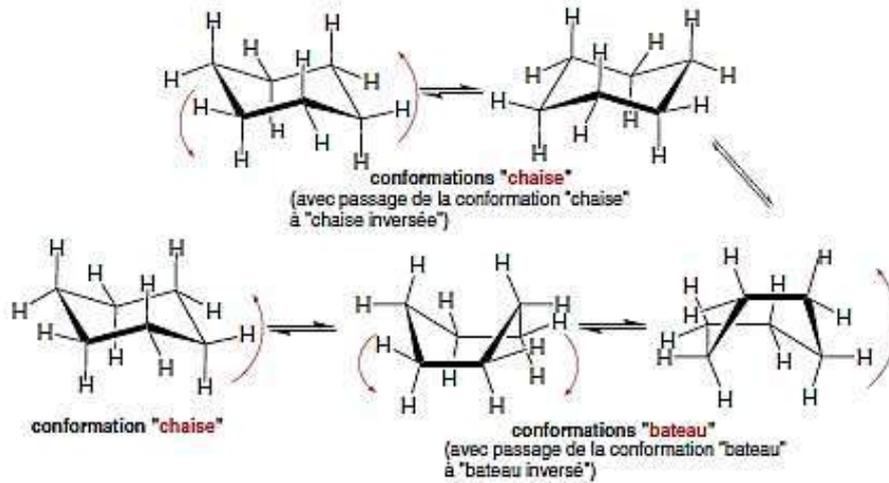
On observe que, l'énergie potentielle de la conformation décalée gauche **C** est supérieur à celle de la conformation anti **D** à cause de proximité des groupements méthyle ; par conséquent, la forme décalée gauche **C** est moins stable que la forme décalée anti **D**.

**Remarque :**

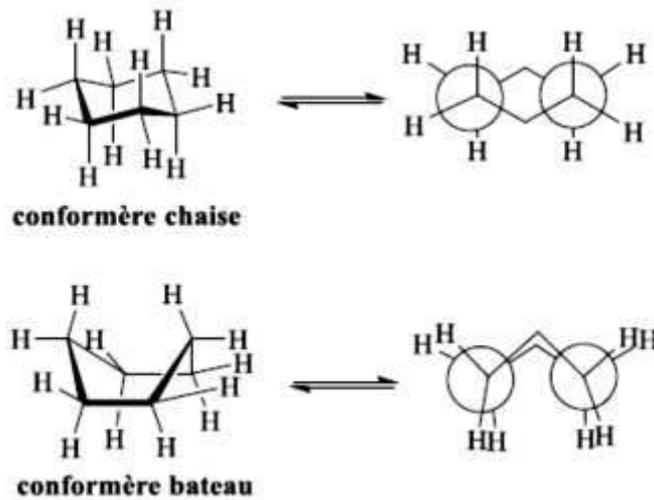
Les conformères éclipsés peuvent être stabilisé par des interactions intramoléculaires ; c'est le cas du glycol dont la conformation éclipsée est relativement stable en raison de la création d'une liaison hydrogène :



Le cyclohexane  $C_6H_{12}$  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. 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 :

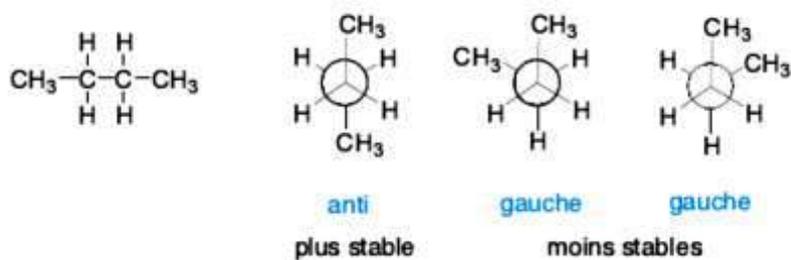


Ce conformère du cyclohexane est en équilibre avec l'autre conformation dans laquelle les H équatoriaux deviennent axiaux et vice versa.

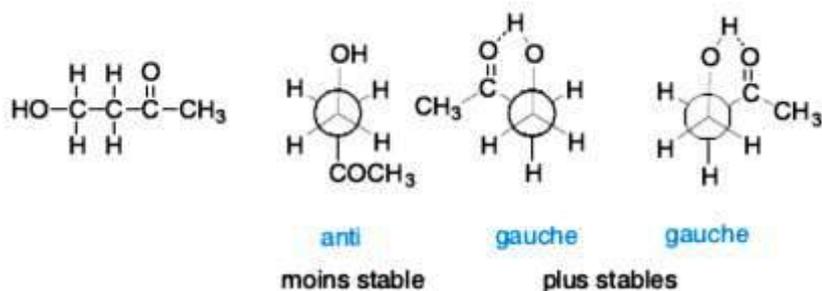


Exemple :

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



### 4-hydroxybutan-2-one



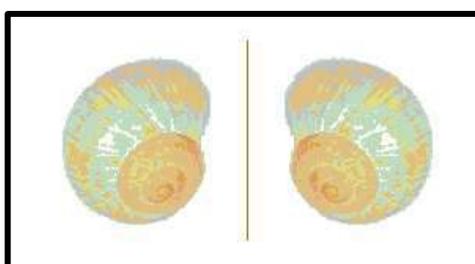
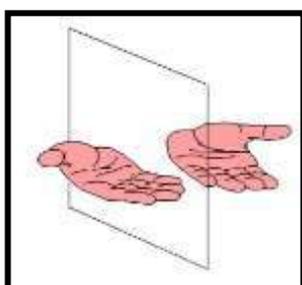
### II.2. Isomères de configuration:

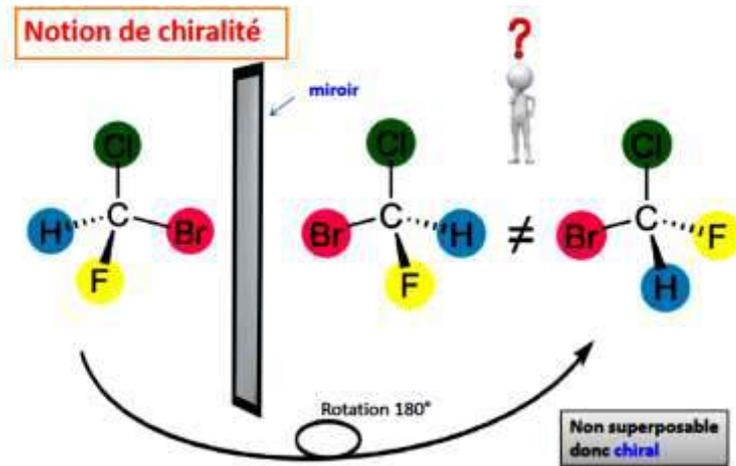
Ces isomères correspondent à des composés qui ne possèdent pas le même arrangement spatial des atomes au sein des molécules ; on passe d'un stéréoisomère de configuration à un autre par rupture/formation de liaison puisqu'il n'y a pas un équilibre entre eux comme dans le cas des stéréoisomères de conformation, Il s'agit donc des molécules différentes que l'on peut isoler. On distingue deux types : les isomères géométriques et les isomères optiques. Dans ce chapitre, nous aborderons que les isomères optiques, notamment les énantiomères.

#### III.2.1. Les énantiomères:

##### ✚ Définition de la Chiralité :

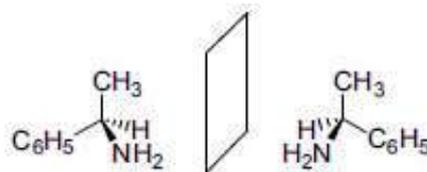
Plusieurs molécules comme plusieurs objets de la vie courante présentent une asymétrie que l'on appelle chiralité. Une molécule chirale ou un objet chiral (du grec *ceir* qui signifie main) est une molécule ou un objet qui n'est pas superposable à son image dans un miroir. La main droite et la main gauche sont images l'une de l'autre dans un miroir et ne sont pas superposables. De même, un escargot est chiral.



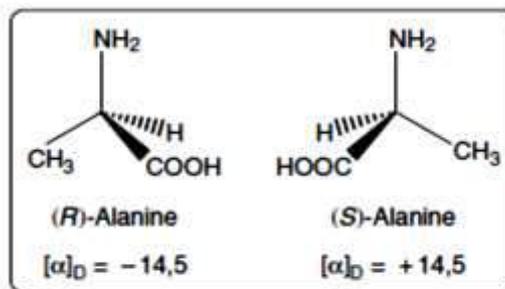


**✚ Définition des énantiomères :**

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 :

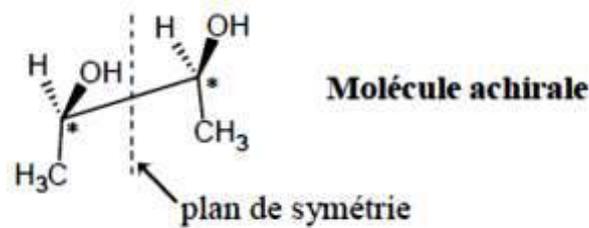


**✚ Définition d'un centre stéréogénique (asymétrique) :**

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  $C^*$ .

- 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

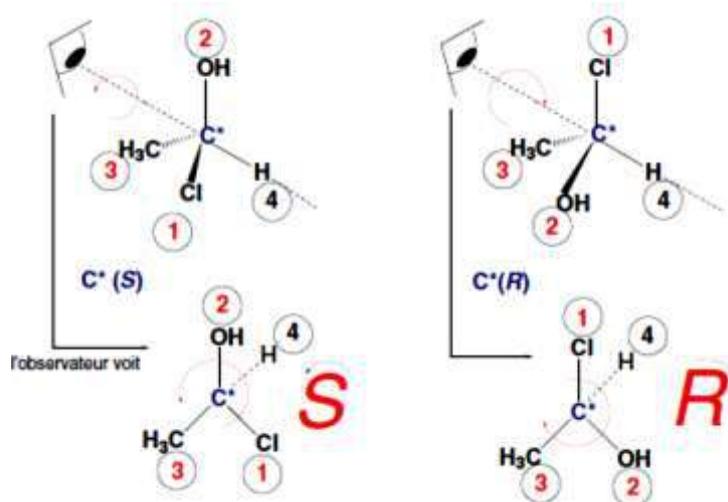


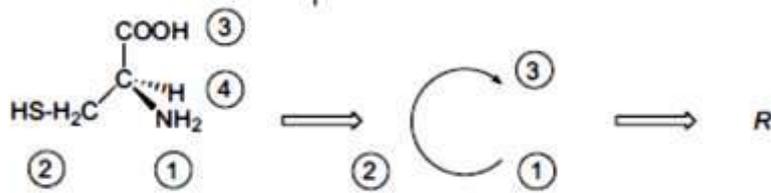
### ✚ Configuration absolue d'un carbone asymétrique :

L'arrangement spatial 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)** :

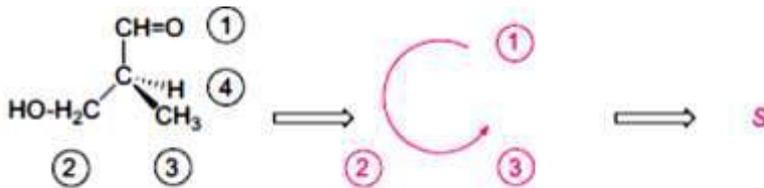
- Le classement des substituants est basé sur le numéro atomique (**Z**) des atomes liés au centre asymétrique. Il se fait par ordre décroissant du numéro atomique.
- On se place du côté opposé du substituant classé dernier (**4**), et on réalise une projection de Newman selon l'axe **C\*-C4**.
- On 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 :



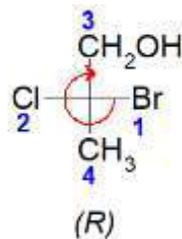


Dans le cas ci-dessus, le substituant  $-\text{CH}_2\text{SH}$  est prioritaire par rapport à  $-\text{COOH}$  car il comporte un atome de soufre qui est prioritaire par rapport aux atomes d'oxygène.

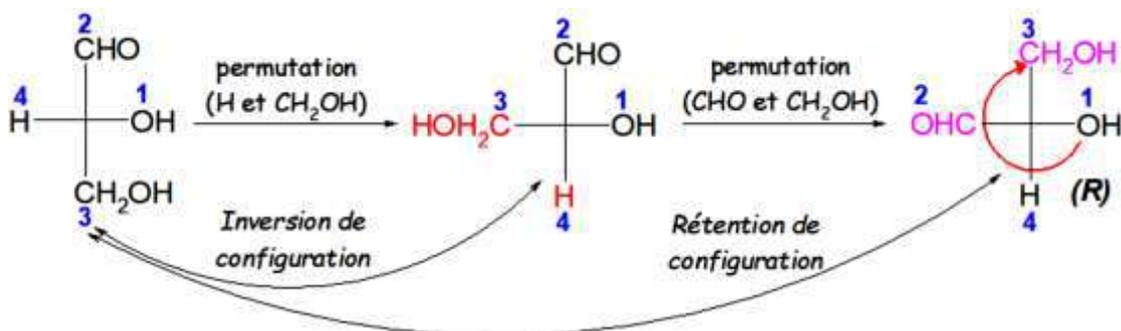


#### ⚡ Configurations absolues des molécules représentées selon Fischer :

Si le substituant de plus faible priorité est situé sur la verticale, on regarde le sens dans lequel défilent les trois autres substituants par priorité décroissante, exemple :



Si le substituant de plus faible priorité est situé sur l'horizontale, on effectue deux permutations successives des groupements de sorte que le groupe de priorité la plus faible se trouve à la verticale, par exemple :



#### ⚡ Activité optique des énantiomères :

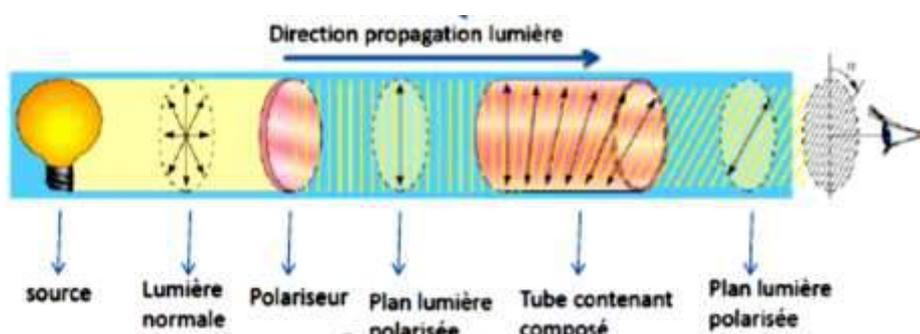
Deux énantiomères ont les mêmes propriétés physiques (point de fusion, température d'ébullition, indice de réfraction.....), et spectroscopiques (spectre **RMN**, **IR** et **UV identiques**). Ils ont également les mêmes propriétés chimiques. Ils diffèrent

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 traversée par la lumière polarisée. On dit qu'il est optiquement actif sur la lumière polarisée ou doué de pouvoir rotatoire. (Cette propriété est à l'origine de la nomenclature isométrie 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 :

$$[\alpha]_{\lambda}^T = \alpha / l \times c$$

$\alpha$  : Angle de rotation observé en degré (°).

$L$  : Longueur de la cellule en dm.

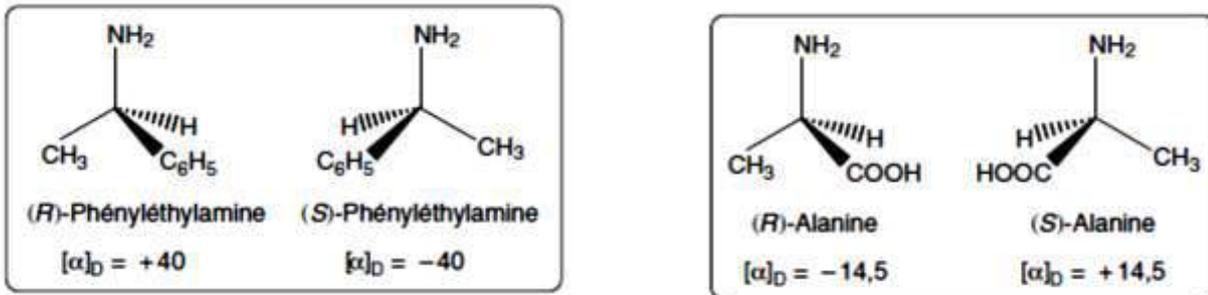
$C$  : Concentration de la substance en g par  $cm^3$ .

$T$  : Température de la solution en  $C^\circ$ .

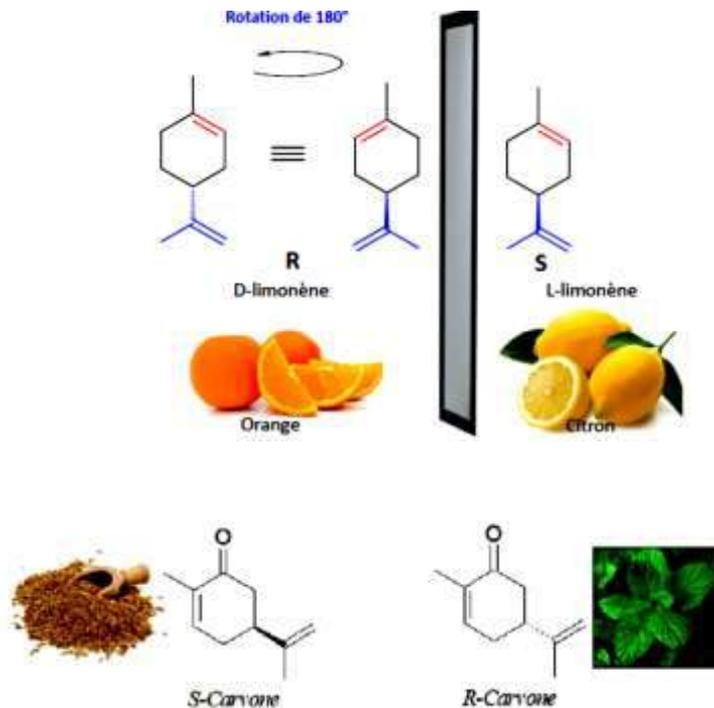
$\lambda$  : Longueur d'onde de la lumière polarisée.( généralement rai D du sodium)

**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 ( $[\alpha]_D > 0$ ) ou lévogyre ( $[\alpha]_D < 0$ ). 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).

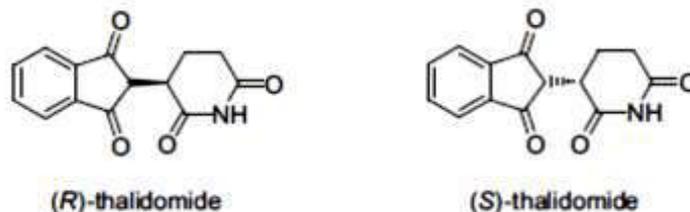


Le goût ou l'odeur d'une molécule peut également dépendre de l'énantiomère considéré. Ainsi, alors que la **(R)-carvone** a une odeur de menthe, la **(S)-carvone** a une odeur de cumin ; de même l'énantiomère **R** du limonène a l'odeur **d'orange** et l'énantiomère **S** a l'odeur de **citron**.



Le mélange équimolaire de deux énantiomères est appelé **mélange racémique**. Le pouvoir rotatoire spécifique d'un mélange racémique est **nul** ( $[\alpha]_D = 0$ ).

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.



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-nauséuses alors que l'énantiomère S de la thalidomide est tératogène. De sévères malformations ont ainsi été provoquées chez les nouveau-nés.

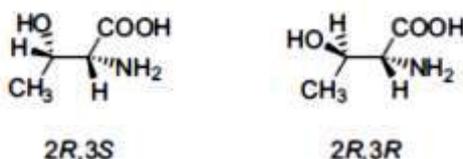
Dans d'autres cas, un seul énantiomère est actif alors que l'autre ne présente aucune activité. Même dans un tel cas, l'administration du médicament sous forme racémique est évitée car il n'est pas judicieux d'ingérer 50 % d'une substance inutile qui peut éventuellement avoir des effets secondaires. 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.

### III.2.2. Diastéréoisomères :

#### ✚ Définition des diastéréoisomères :

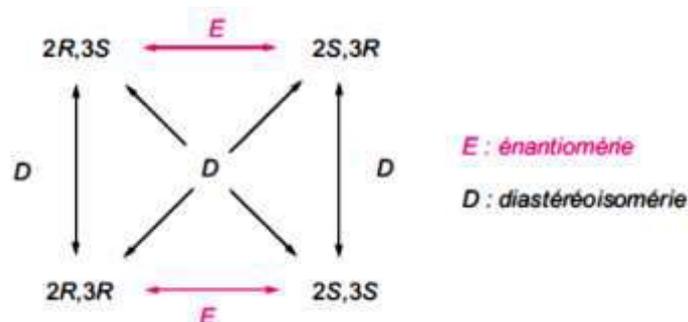
Deux stéréoisomères qui ne présentent pas entre eux la relation d'énantiomérisation sont appelés diastéréoisomères. Soit l'acide (2*R*,3*S*)-2-amino-3-hydroxybutanoïque et l'acide (2*R*,3*R*)-2-amino-3-hydroxybutanoïque représentés ci-dessous :

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.

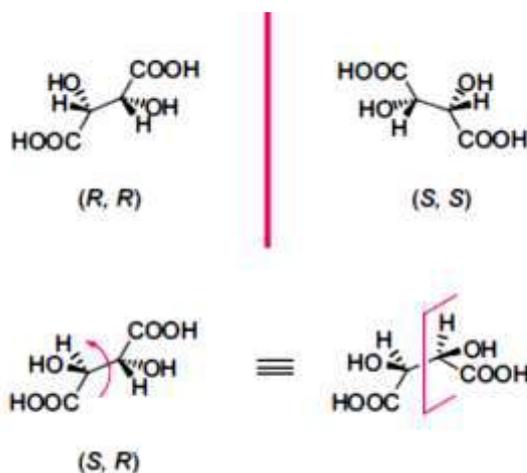


Pour que deux molécules comportant deux carbones asymétriques soient énantiomères, il faut qu'elles possèdent la configuration absolue inverse pour chacun des carbones asymétriques. Ainsi, l'énantiomère de l'acide (2*R*,3*S*)-2-amino-3-hydroxybutanoïque est l'acide (2*S*,3*R*)-2-amino-3-hydroxybutanoïque.

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



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



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  $180^\circ$  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 diastéréoisomérisie 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,

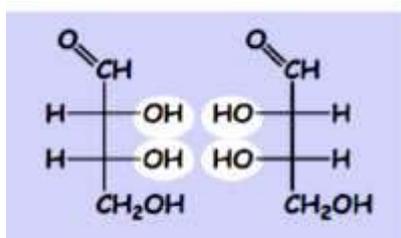
point de fusion, polarité...) de deux diastéréoisomères sont également différentes. Deux diastéréoisomères sont en général facilement séparables par les méthodes de séparation usuelles (distillation, recristallisation, chromatographie...).

✓ **Nomenclature erythro-thréo :**

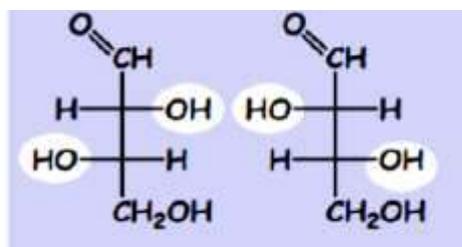
La nomenclature erythro-thréo des diastéréoisomères est facilement mise en évidence en projection de Fischer :

- ✓ L'isomère **érythro** a deux substituants identiques sur le **même côté**.
- ✓ L'isomère **thréo** : les deux **substituants** sont répartis des **deux côtés opposés**.

**Exemple**



**Erythro**



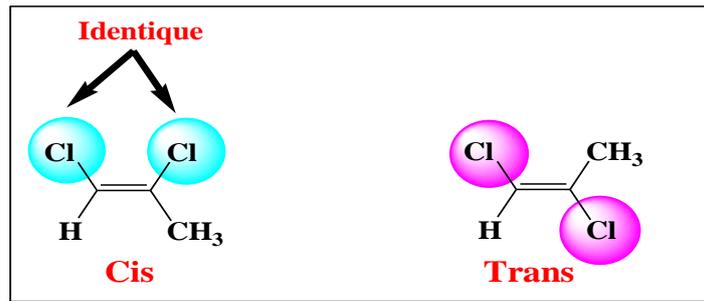
**Thréo**

✓ **Cas des doubles liaisons (isomérisie géométrique) :**

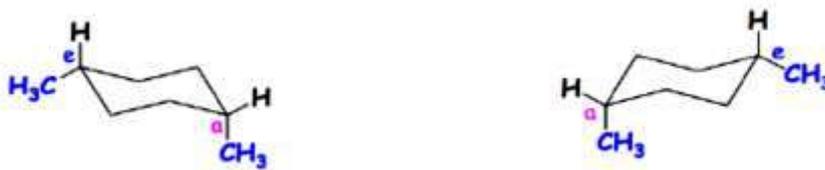
Dans les alcènes, l'existence de la double liaison  $\pi$  rend la molécule rigide. Nous avons un empêchement de libre rotation autour de la double liaison, il en découle que les alcènes existent sous forme de deux stéréoisomères plans (isomères géométriques) qui ne sont pas non superposables, ils sont 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 diastéréoisomères, qui ont par conséquent des propriétés physiques et chimiques différentes



diastéréoisomère Cis

Les 2 substituants se trouvent  
du même côté d'un plan définie  
par le cycle

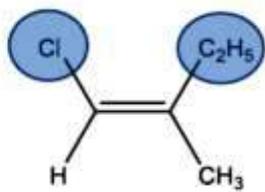
- **Isomères géométriques de type E / Z :**

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).

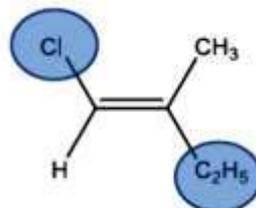
Les règles d'identification des groupements prioritaires selon leur numéro atomique sont identiques aux règles CIP de nomenclature R et S des centres asymétriques.

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 opposé).

Si les deux groupes dont la priorité est la plus élevée sont situés du même côté de la



Configuration: **Z**



**E**

## I. Aspect énergétique des réactions

**I.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.



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

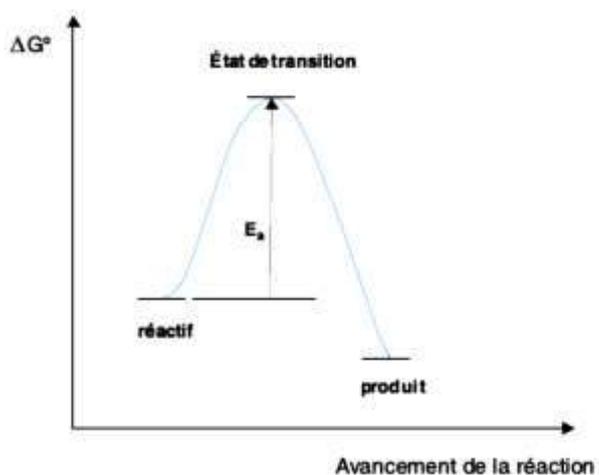
Un **réactif** : c'est l'agent chimique capable de provoquer une réaction.

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

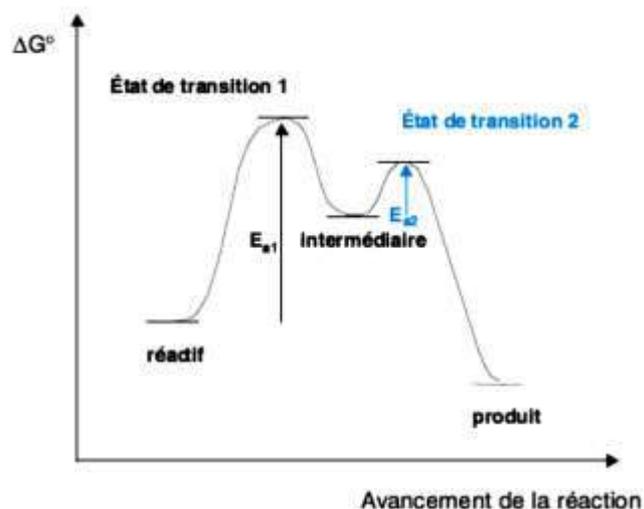
Si la réaction s'effectue : en une seule étape (un seul choc), il s'agit alors d'une **réaction élémentaire**, en deux étapes ou plusieurs étapes, c'est-à-dire par une succession de réactions élémentaires: **réaction complexe**.

**I.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.

**I.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

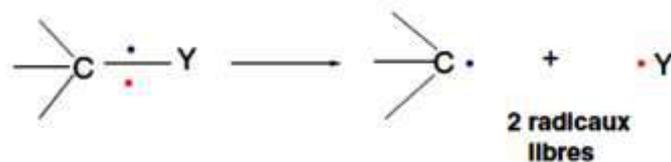


Réaction complexe

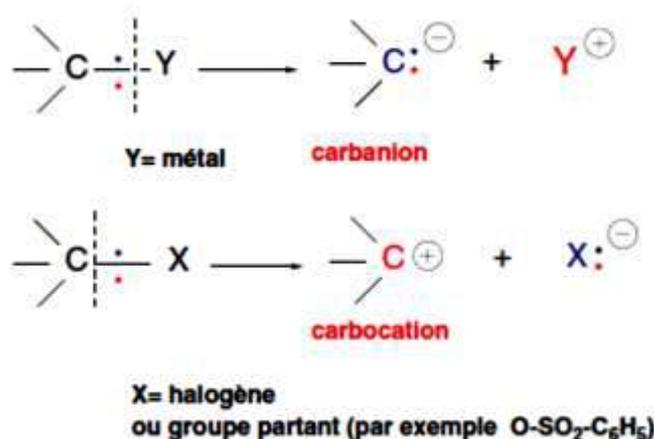
## II. Aspect électronique. « Intermédiaires réactionnels » :

**II.1. Coupure de liaisons** : il existe 2 types de mécanismes, selon les intermédiaires mis en jeu :

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



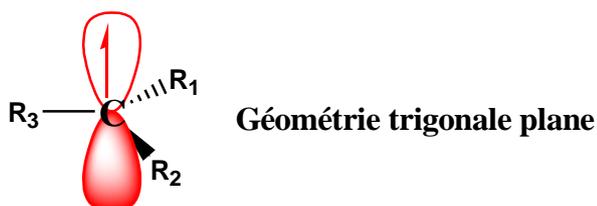
- ✓ **Mécanisme hétérolytique** : rupture dissymétrique de la liaison covalente (passage par des intermédiaires ioniques : cations et anions).



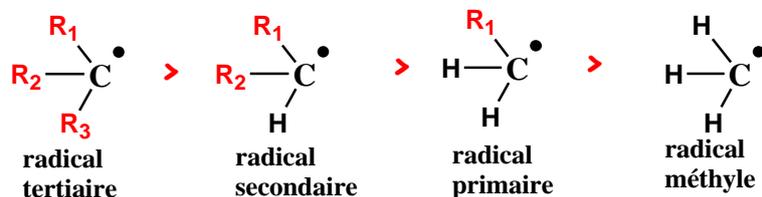
## III. Intermédiaires réactionnels :

Entre l'étape initiale et finale d'une réaction chimique, se forment des **intermédiaires réactionnels**, peu stables, à durée de vie très courte. Ces espèces chimiques sont entièrement consommées à la fin de la réaction, ils ne figurent donc pas dans l'équation stoechiométrique.

- Les radicaux libres** : ce sont des atomes neutres possédant un électron célibataire dans une orbitale atomique (•CH<sub>3</sub>).

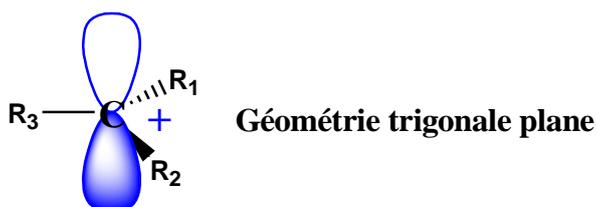


- ✚ La stabilité des radicaux carbonés est analogue à celle des carbocations, c'est-à-dire que des effets inductifs ou mésomères donneurs (+I, +M) peuvent les stabiliser en diminuant leur déficit électronique.



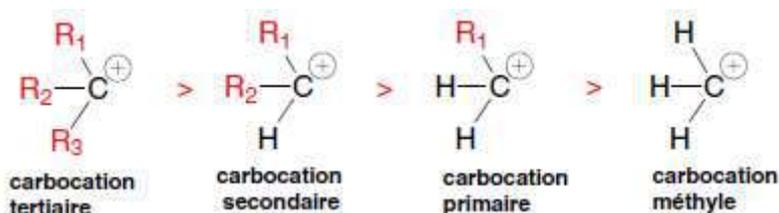
L'électron célibataire peut donner lieu à un effet mésomère qui stabilise le radical libre.

- b) **Les carbocations** : ce sont des cations dont la charge électronique positive est portée par un atome de carbone.



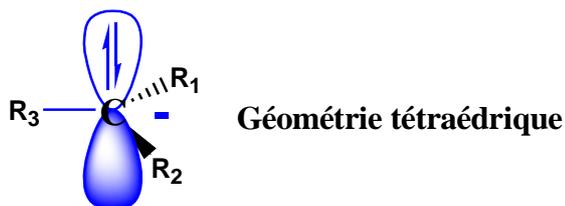
Possédant un déficit électronique, ces espèces sont très réactives et leur énergie est élevée.

- ✚ 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.

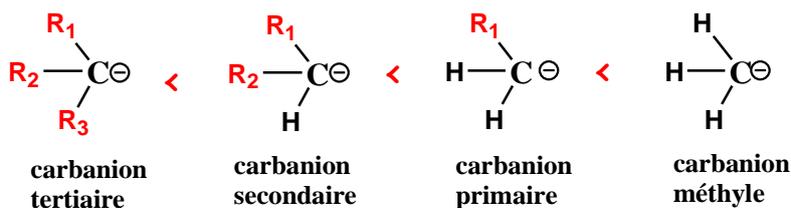


- ✓ L'effet inductif attracteur (-I) déstabilise le carbocation en augmentant sa charge positive, par exemple :  $\text{FC}^+\text{H}_2$  moins stable  $\text{ClC}^+\text{H}_2$ .
- ✓ L'hyperconjugaison et l'effet mésomère stabilise le carbocation, un carbocation allylique est plus stable qu'un carbocation aliphatique.

- c) **Les carbanions** : ce sont des anions dont la charge négative est portée par un atome de carbone. Ils ont une géométrie tétraédrique donc hybridation  $sp^3$ .



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 alkyle, 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.



#### IV. Règles d'écriture des mécanismes :

L'écriture des mécanismes réactionnels fait intervenir différents types de flèches qui ont des significations très précises. Ces flèches symbolisent le déplacement des électrons et sont donc toujours dirigées du « moins » vers le « plus », c'est-à-dire d'une espèce riche en électrons vers une espèce déficitaire en électrons ; elles partent donc, soit d'une liaison, soit d'un doublet non liant.

Le tableau ci-dessous résume les flèches que l'on doit écrire et le sens dans lequel on doit les écrire ainsi que l'utilisation que l'on doit en faire.

Symbole	Exemple	Explication/utilisation
$\rightleftharpoons$		Réaction réversible Relie deux molécules
$\longrightarrow$		Réaction Relie deux molécules
$\curvearrowright$		Déplacement de deux électrons
$\curvearrowleft$		Déplacement d'un électron
$\longleftrightarrow$		Mésomérie

### V. Réactifs électrophiles et nucléophiles :

Les réactifs peuvent être classés selon leur capacité à donner ou à recevoir des électrons en deux catégories : les électrophiles et les nucléophiles.

#### a) Les électrophiles:

Un réactif électrophile est une espèce chargée positivement, possédant une lacune électronique ou présentant un défaut électronique dû à la polarisation d'une liaison. On peut classer les électrophiles en trois catégories :

Catégorie 1 : Espèces ayant un octet incomplet	Catégorie 2 : Espèces ayant une charge positive et un octet complet	Catégorie 3 : Espèces ayant une charge partielle positive et un octet complet
$\text{AlCl}_3, \text{BF}_3, \text{ZnCl}_2, \text{R}^+, \text{Cl}^+, \text{R}-\text{C}^+-\text{O}$	$\text{H}^+, \text{H}_3\text{O}^+, \text{NH}_4^+, \text{CH}_3\text{NH}_3^+, \text{NO}_2^+, \text{HSO}_3^+$	$\delta+ \quad \delta-$ $\text{H}_3\text{C}-\text{Cl}$ $\delta+ \quad \delta-$ $\text{H}-\text{Cl}$

#### b) Les nucléophiles :

Un réactif nucléophile est une espèce chargée négativement ou présentant un excédant de charge par la présence d'un doublet électronique libre. On peut classer les nucléophiles en trois catégories :

Catégorie 1 « Anions »:	Catégorie 2 : doublets libres d'électrons	Catégorie 3: électrons $\pi$
OH <sup>-</sup> , RO <sup>-</sup> , NH <sub>2</sub> <sup>-</sup> , CN <sup>-</sup>	$\begin{array}{c} \text{H} - \text{O} - \text{H} \\   \quad   \\ \text{---} \quad \text{---} \end{array}$	$\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \end{array}$

## VI. Solvants organiques :

Les solvants représentent une masse importante de matière engagée dans une réaction chimique. Ils sont introduits pour solubiliser les réactifs et faciliter leur transformation, mais aussi pour éviter la montée en température pour les réactions exothermiques. Ils peuvent aussi faciliter la réactivité, de par leurs propriétés physico- chimiques.

### ✚ Les propriétés physico-chimiques

Les solvants sont des composés chimiques, inertes lors de la transformation chimique mais facilitent la réactivité en solubilisant les réactifs. Comme tous les composés chimiques, ils possèdent des propriétés physico-chimiques comme :

- un point d'ébullition (Téb), qui définira la température maximale de la réaction ;
- un point de fusion (Tf), bas en général, de sorte que les solvants sont liquides à température ambiante ;
- un indice de réfraction ( $\eta$ ), représentant la polarisabilité du composé (capacité à se polariser) ;
- une constante diélectrique ( $\epsilon$ , permittivité), souvent assimilée à la polarité (présence de charges) ;
- une capacité à établir des liaisons hydrogène, appelée **proticité**. On dit qu'un solvant **est protique lorsqu'il est capable de faire des liaisons hydrogène**, et **aprotique lorsqu'il ne peut pas en établir**.
- À partir de ces propriétés physico-chimiques, on classe les solvants en trois classes en fonction de leur polarité et leur capacité à établir des liaisons hydrogène :

Solvants polaires				Solvants apolaires	
protiques	$\epsilon$	aprotiques	$\epsilon$		$\epsilon$
Acétamide	108	Diméthylsulfoxyde	47	Acétate d'éthyle	6
Eau	80	Diméthylformamide	37	Chloroforme	4,8
Méthanol	33	Acétonitrile	37	Éther diéthylique	4,5
Éthanol	25	Nitrométhane	36	Toluène	2,4
Isopropanol	18	Acétone	21	Cyclohexane	2
				Pentane	1,8

Acétate d'éthyle apolaire par apport aux alcools (l'éthanol, isopropanol ....) par contre polaire par apport (au cyclohexane, pentane...).

## VII. Types de réactions chimiques :

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

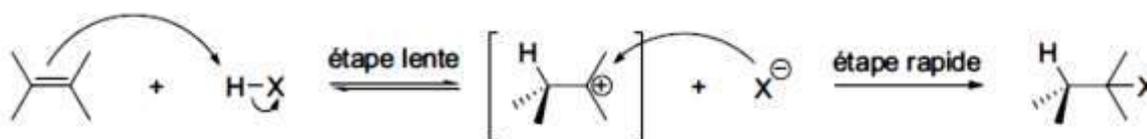
### VII.1. Réactions d'addition :

#### VII.1.1. Additions électrophiles :

##### a) Addition de HX « réaction d'hydrohalogénéation » :

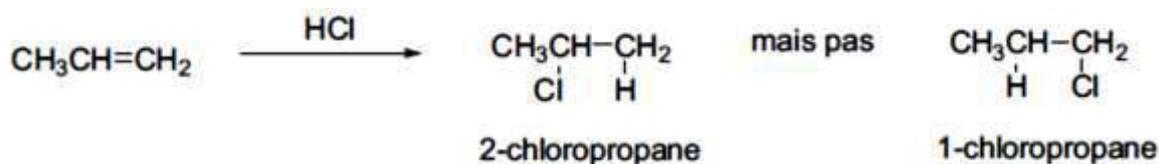
Cette réaction consiste en l'addition d'un acide HX sur la double liaison d'un alcène pour conduire à l'halogénoalcane correspondant. Elle procède en deux étapes et est régiosélective en fonction de la stabilité du carbocation formé lors de la première étape de la réaction. De façon générale, un carbocation 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<sup>-</sup> formé *in situ*, pour conduire par une réaction totale, au produit d'addition.

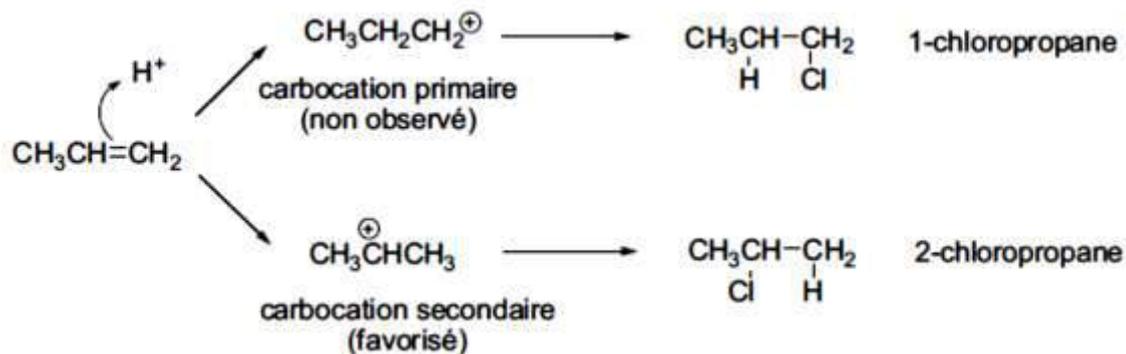


La régiosélectivité de l'addition obéit à la règle de *Markovnikov* qui conduit, lors de l'étape lente, à la formation du carbocation le plus stable.

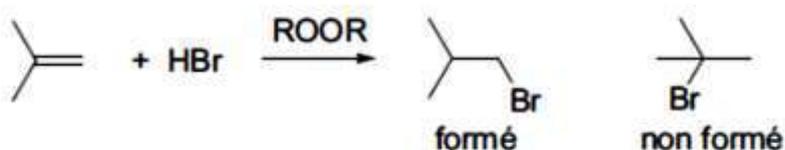
exemple



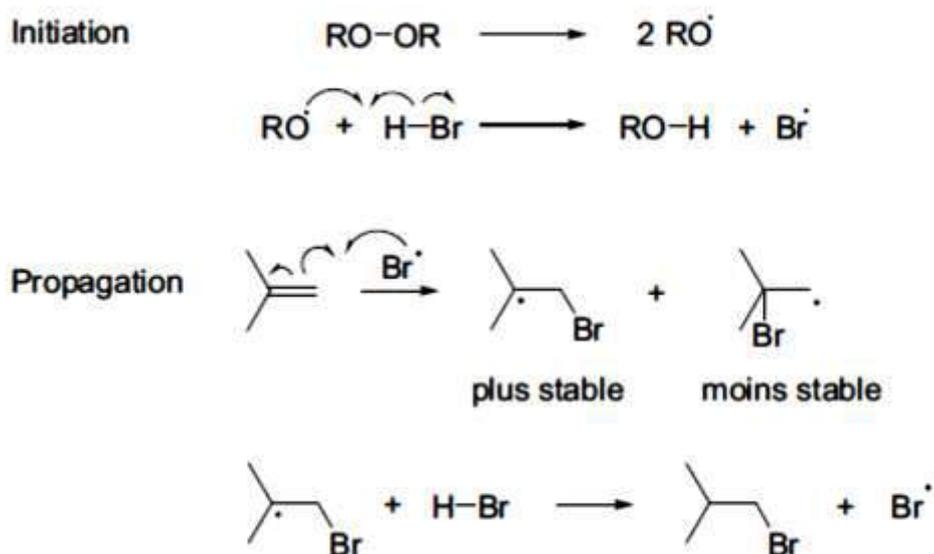
l'addition sur le carbone interne conduit à un carbocation primaire, alors que la protonation du carbone terminal entraîne la formation d'un carbocation secondaire. Dans ce cas, seule la deuxième espèce, plus stable, sera formée intermédiairement pour conduire au 2-chloropropane.



Pour effectuer une hydrohalogénération de régiosélectivité inverse, appelée *anti-Markovnikov* ou effet *Kharash*, il faut mettre en oeuvre 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).

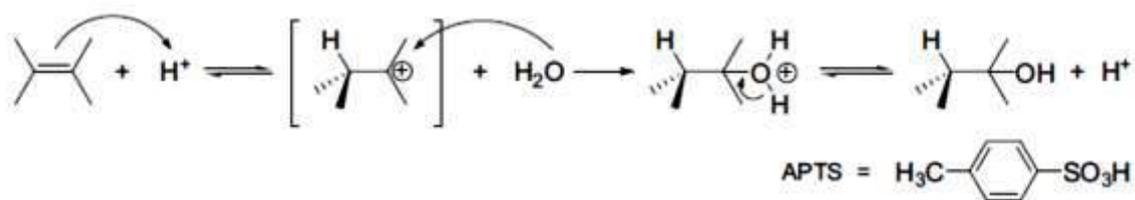


Cette réaction radicalaire en chaîne comprend une première *étape d'initiation* qui conduit à la formation de radicaux par rupture homolytique de la liaison RO-OR puis formation du radical Br•. Lors de la deuxième étape, *étape de propagation*, l'attaque du radical Br• sur la double liaison conduit à 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<sub>2</sub>O : 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<sup>+</sup> pour avoir lieu. Les acides généralement utilisés sont l'acide sulfurique H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ou l'acide *paratoluènesulfonique* (APTS) dont les contre-ions ne sont pas nucléophiles et ne peuvent pas venir attaquer le carbocation formé.

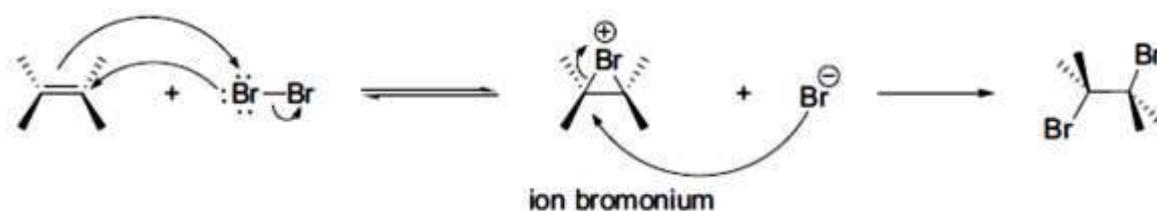


L'acide, utilisé en quantité catalytique, est régénéré en fin de réaction. La régiosélectivité de la réaction est la même que celle de la réaction d'hydrohalogénéation puisqu'elle est déterminée par la stabilité du carbocation intermédiaire (règle de Markovnikov).

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.

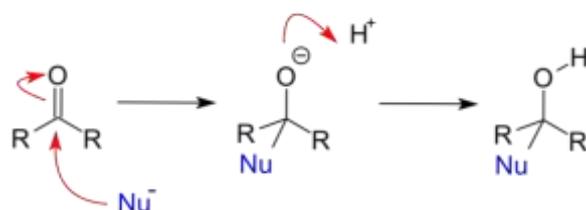
**c) Addition de X<sub>2</sub> : réaction d'halogénéation**

L'addition d'un dihalogène sur un alcène conduit à un 1,2-dihalogénoalcane. Lors de l'halogénéation, 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<sub>2</sub> sur la double liaison est une addition *anti*.



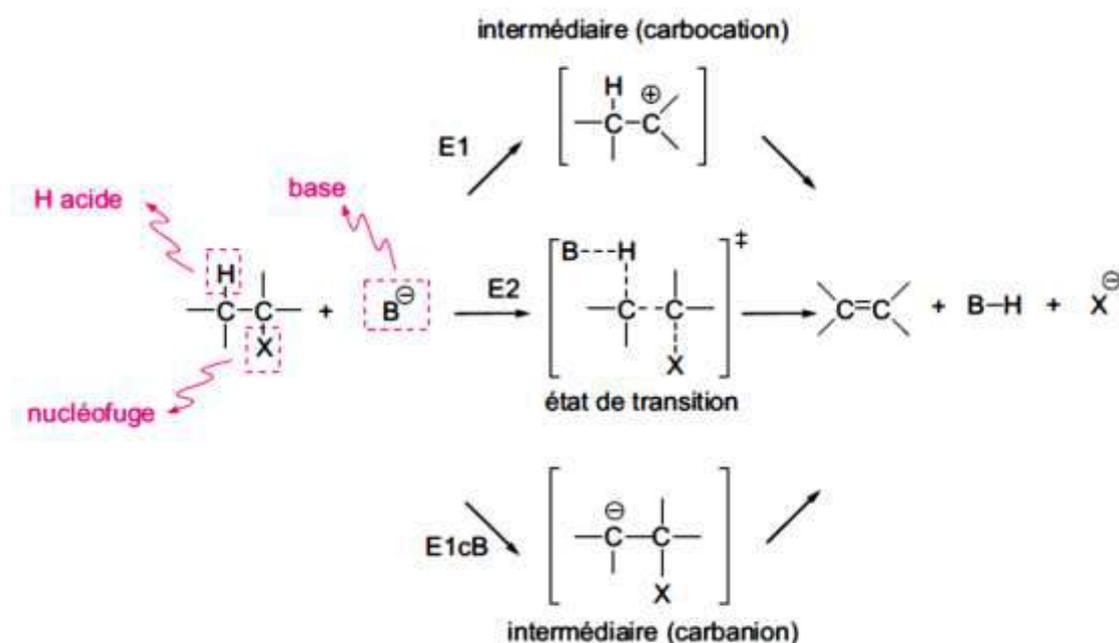
**VII.1.2. Additions nucléophiles :**

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



## VII.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 E1 (étape cinétiquement monomoléculaire) et d'ordre 2 notée E2 (étape cinétiquement bimoléculaire).



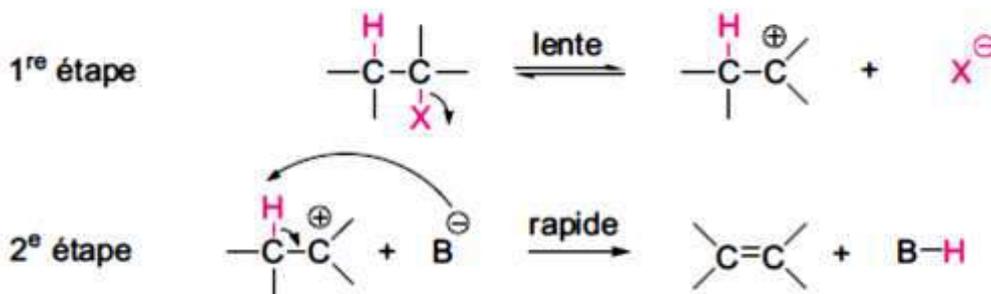
### VII.2.1. Élimination d'ordre 1 :

Les caractéristiques de la E1 sont les suivantes :

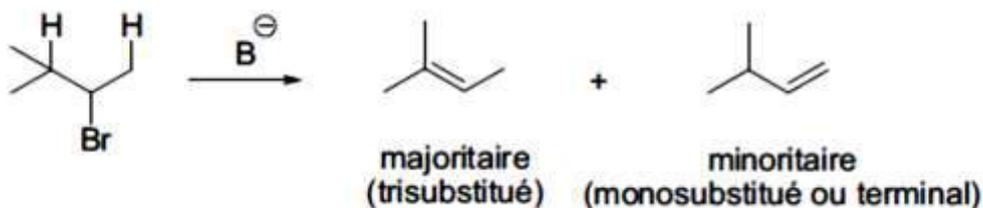
- ✓ deux étapes élémentaires
- ✓ réaction unimoléculaire
- ✓ cinétique d'ordre 1 :  $v = k [RX]$ .

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

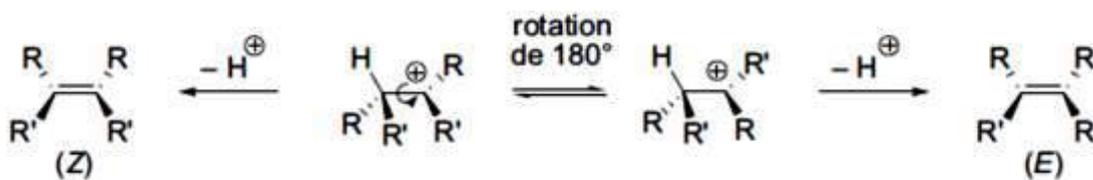
Dans une seconde étape, la base réagit avec le carbocation pour conduire à l'alcène, produit de la réaction, par élimination de l'hydrogène en alfa.



S'il y a deux protons en alpha 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).



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



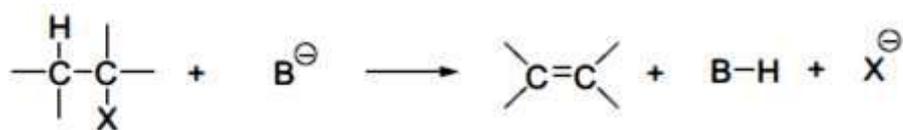
Si l'alcène peut exister sous deux formes stéréoisomères *Z* et *E*, on obtient un mélange dans lequel l'isomère *E* est majoritaire en raison de sa plus grande stabilité.

### VII.2.2. Élimination d'ordre 2 :

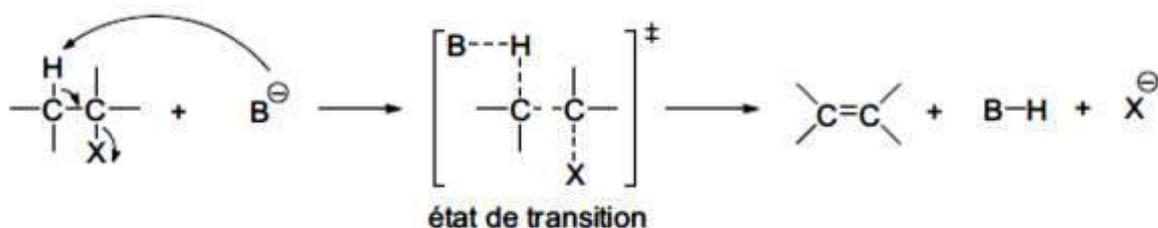
Les caractéristiques de la E2 sont les suivantes :

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

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 E2 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.



### VII.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).

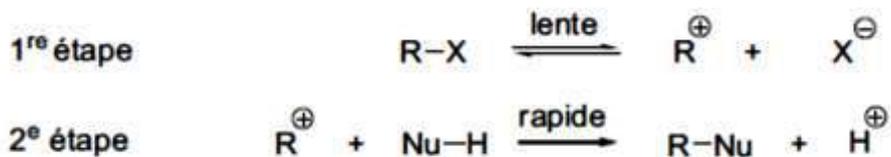
#### VII.3.1. Substitution nucléophile d'ordre 1 :

Les caractéristiques de la SN1 sont les suivantes :

- ✓ deux étapes élémentaires ;
- ✓ réaction unimoléculaire ;
- ✓ cinétique d'ordre 1 :  $v = k [\text{RX}]$ .

La première étape conduit à la formation d'un carbocation C<sup>+</sup> plan, intermédiaire réactionnel qui se forme sans l'intervention du nucléophile « monomoléculaire », cinétiquement lente.

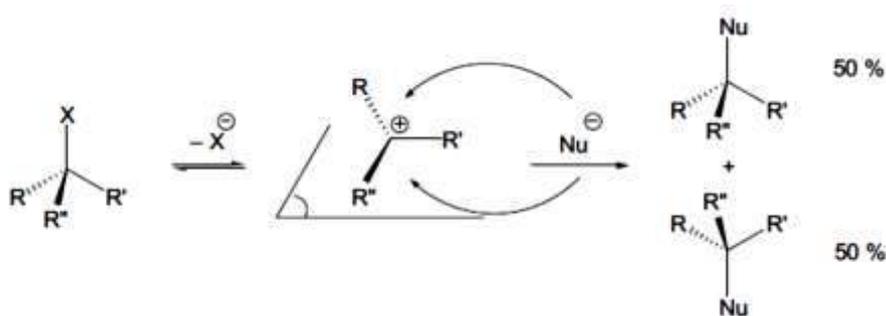
Dans une seconde étape, le carbocation réagit avec le nucléophile pour conduire au produit de la réaction.



La vitesse de la réaction ne dépend donc que de la première étape et n'est fonction que de la concentration en halogénoalcane :  $v = k [\text{RX}]$ ,  $k =$  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



**VII.3.2. Substitution nucléophile d'ordre 2 :**

Les caractéristiques de la SN2 sont les suivantes :

- ✓ une étape élémentaire ;
- ✓ réaction bimoléculaire ;
- ✓ cinétique d'ordre 2 :  $v = k [\text{RX}] [\text{Nu-}]$ .

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

➤ **Aspect stéréochimique**

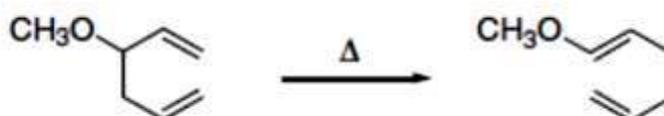
La SN2 est une réaction *stéréospécifique*. L'éventuelle information chirale portée par l'électrophile n'est pas perdue dans le produit de substitution. En effet, si la réaction s'effectue sur un énantiomère du substrat, elle conduit à la formation d'un seul énantiomère du produit. De plus, elle s'accompagne d'une inversion de la configuration relative du

carbone asymétrique : c'est l'*inversion de Walden*. L'approche du nucléophile se fait sur le carbone du côté opposé au groupe partant.

Cette approche provoque une polarisation accrue de la liaison C–X qui subira une rupture hétérolytique lorsque le nucléophile sera totalement lié au carbone.

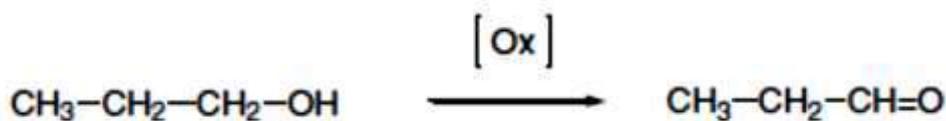
#### VII.4. Transpositions (ou réarrangements)

Au sein d'une même molécule il y a rupture de certaines liaisons et formation de nouvelles liaisons :



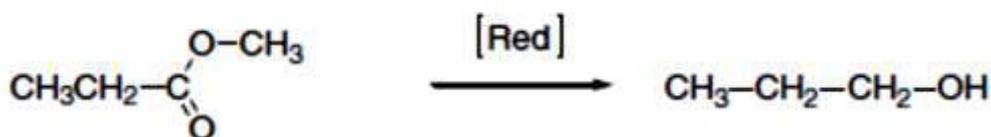
#### VII.5. Réactions d'oxydation :

Dans ces réactions le nombre d'oxydation de l'atome de carbone augmente :



#### VII.6. Réactions de réduction :

Dans ces réactions le nombre d'oxydation de l'atome de carbone diminue :



## Références

- [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/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://coursexamens.org/images/An_2017_1/Etudes_superieures/Chimie_organique/Nadia2/Cours/1.pdf)
- [https://storage.neros.fr/Cours/Physique/S2/Chimie/Cours/liaisonchimique11\\_compressed.pdf](https://storage.neros.fr/Cours/Physique/S2/Chimie/Cours/liaisonchimique11_compressed.pdf)
- Chimie Organique : stéréoisométrie, entités réactives et réactions, *René Milcent*. EDP Science (2007)
- Maxi Fiches Chimie Organique, *Évelyne Chelain, Nadège Lubin-Germain, Jacques Uziel*, (2015)
- 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)
- Cours de chimie organique, *Arnaud. Paul*, 18<sup>ème</sup> édition Dunod **2004**.