



République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Université Des Sciences et De La Technologie D'Oran Mohamed Boudiaf  
Faculté de Chimie

**LICENCE / L2-SM-CHIMIE**

## *Chimie Organique*



**Dr. N. Laidaoui**

Année Universitaire : 2016-2017

## SOMMAIRE

<b>Introduction</b> .....	<b>1</b>
<b>Chapitre I : Composés organiques Classification des principales fonctions Chimiques</b> .....	<b>4</b>
I.1. Formules des composés organiques.....	
I.1.1. Formule brute.....	4
I.1.2. Formules développées et semi-développées .....	4
I.2. Fonction chimique ou groupement fonctionnel .....	4
I.3. Fonction principale.....	5
I.4. Classification des fonctions principales.....	6
I.5. Nomenclature des composés fonctionnels.....	7
I.5.1. Acides carboxyliques.....	9
I.5.2. Anhydrides d'acide.....	10
I.5.3. Esters.....	11
I.5.4. Alcanes.....	12
I.5.5. Alcènes .....	14
I.5.6. Alcynes.....	15
I.5.7. Alcools.....	15
I.5.8. Aldéhydes et cétones.....	16
I.5.9. Amines.....	16
<b>Chapitre II : Hybridation des orbitales atomiques-orbitales moléculaires</b> .....	<b>17</b>
II. La liaison chimique.....	17
II.1. Liaison Intramoléculaire.....	17
II.1.1. La liaison covalente et représentation de Lewis.....	17
II.1.1.1. Structure électronique des atomes.....	18
II.1.1.2. Forme des orbitales atomiques.....	19
II.1.1.3. Hybridation de l'atome de carbone.....	20
II.1.1.3.a. Hybridation "sp <sup>3</sup> ".....	20
II.1.1.3.b. Hybridation "sp <sup>2</sup> ".....	21
II.1.1.3.c. Hybridation "sp".....	22
II.1.2. Liaison ionique.....	23
II.2. Liaisons intermoléculaires.....	24
II.2.1. Interactions de Van der Waals.....	24
II.2.2. Liaison Hydrogène.....	25
<b>Chapitre III : Effets structuraux : Effet inductif- Effet mésomère</b> .....	<b>26</b>
III. Polarité et Polarisabilité des liaisons.....	26
III.1. Polarisabilité.....	26
III.2. Polarisabilité.....	26
III.3. Effet inductif.....	27
III.3.1. Substituants à effet attracteur (-I).....	27
III.3.2. Substituants à effet donneur (+I).....	27
III.3.3. Classement des effets inductifs.....	28
III.3.4. Acidité des acides carboxyliques.....	28

III.4. Effet mésomère.....	28
III.4.1. Délocalisation des électrons $\pi$ .....	29
III.4.1.1 Etude du butadiène-1,3 ou le buta-1,3-diène.....	29
III.4.1.2 Etude du benzène.....	30
III.5. Phénomène de délocalisation des électrons $\pi$ .....	30
III.5.1. Stabilisation de la molécule.....	30
III.5.2. Caractère aromatique des systèmes cycliques conjugués.....	31
III.6. Mésonérie.....	32
III.6.1. Effet mésomère (-M).....	33
III.6.2. Effet mésomère (+M).....	33
<b>Chapitre IV: Isométrie.....</b>	<b>34</b>
IV.1. Isométrie plane.....	34
IV.1.1. Isométrie de fonction.....	34
IV.1.2. Isométrie de position.....	35
IV.1.3. Isométrie de chaîne.....	36
IV.2. Stéréochimie ou stéréoisométrie.....	36
IV.2.1 Représentation des molécules dans l'espace.....	36
IV.2.1.1. Représentation perspective (cavalière).....	36
IV.2.1.2. Représentation projective ou de Cram.....	37
IV.2.1.3. Projection de Newman.....	38
IV.2.1.4. Projection de Fischer.....	38
IV.3. Conformères.....	39
IV.3.1 Etude de la conformation de la molécule d'éthane.....	39
IV.3.2. Etude de la conformation de cyclohexane $C_6H_{12}$ .....	40
IV.4. Isométrie de configuration.....	41
IV.4. 1. Isométrie géométrique.....	42
IV.4.1.1. Isométrie CIS-TRANS.....	42
IV.4.1.2. Isométrie Z/E.....	43
IV.4.2. Isométrie optique.....	44
IV.4.2.1. Chiralité.....	44
IV.4.2.2. Activité optique.....	46
IV.4.2.3. Nomenclature R,S.....	47
IV.4.2.4. Nomenclature D et L de Fischer.....	52
IV.4.2.5. Nomenclature érythro- thréo-méso.....	53
<b>Bibliographie.....</b>	<b>56</b>

## **INTRODUCTION**

La chimie a pour objet de décrire, expliquer et prévoir les transformations de la matière lorsque des matières différentes sont en présence, il se produit une réaction entre elles.

La chimie est divisée en trois grandes parties : chimie physique (ou générale), chimie organique et chimie minérale (ou inorganique).

La chimie physique étudie la structure et les états de la matière ainsi que les transformations de point de vue cinétique et thermodynamique.

La chimie organique et la chimie minérale traitent la chimie descriptive qui s'intéresse aux propriétés des corps connus.

La chimie organique étudie les molécules composées d'atomes de carbone et d'hydrogène. C'est le point commun entre toutes les molécules organiques.

Son origine est d'abord historique, la chimie organique a pour objet l'étude des substances qui constituent les organismes vivants (végétaux et animaux).

Les végétaux produisent du dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ) lors de la respiration et l'absorbent lors de la photosynthèse. De même une certaine quantité de  $\text{CO}_2$  est dissoute dans l'eau. La décomposition de végétaux, d'êtres vivants produit aussi du  $\text{CO}_2$  et la combustion des produits de cette décomposition (charbon, gaz naturel et pétrole) libère également du dioxyde de carbone.

A leurs tours le charbon, le pétrole ou le gaz naturel sont obtenus à partir de la décomposition d'être vivants.

Le schéma ci-après montre le cycle du carbone, sous sa forme gazeuse ( $\text{CO}_2$ ) ou solide.

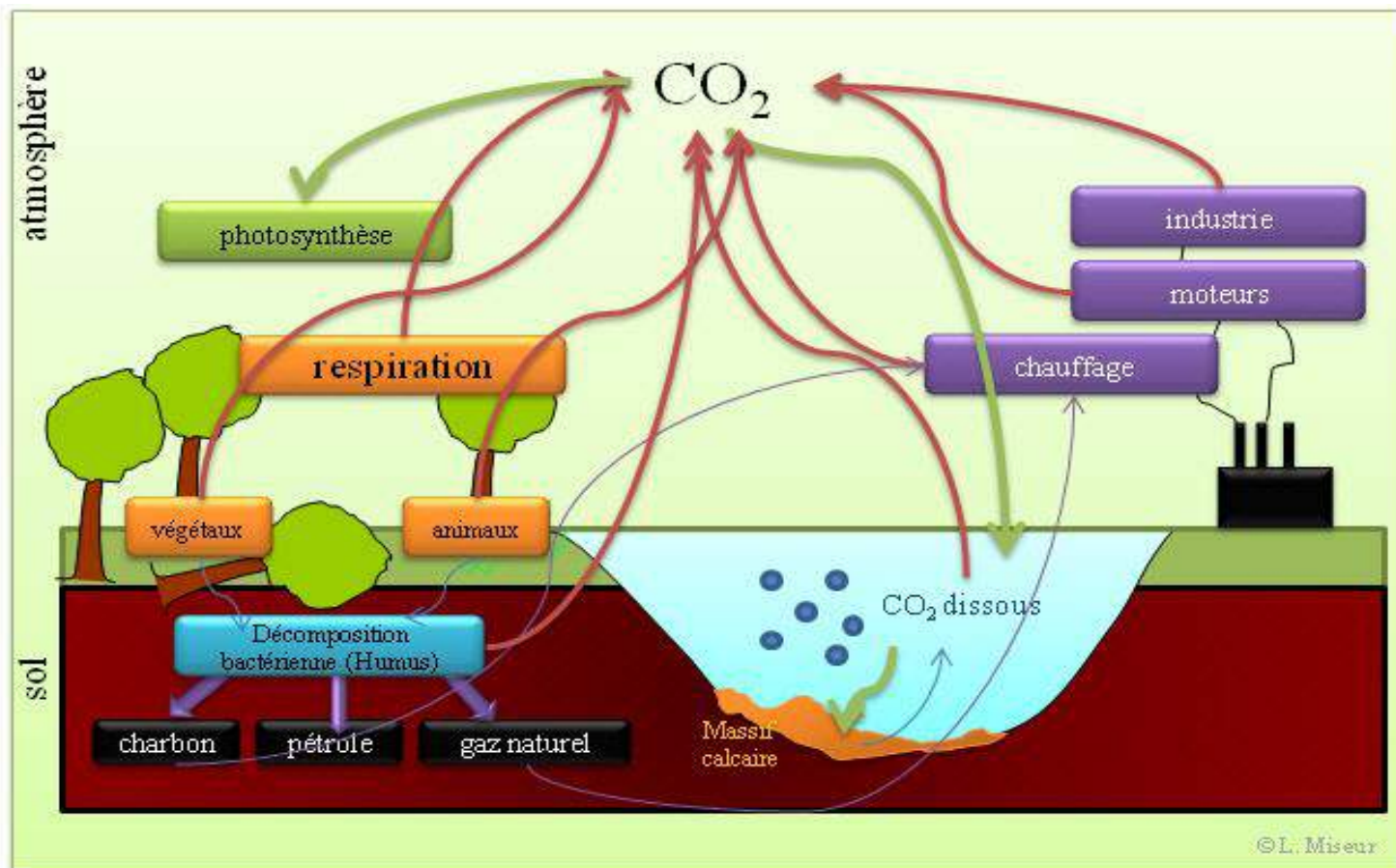


Schéma : Cycle du carbone

Le domaine de la chimie organique est beaucoup plus vaste que celui de la chimie minérale. En effet le carbone peut se lier à un autre carbone d'autant de fois pour former des enchainements indéfinis et variés.

Ces molécules sont différentes car le nombre d'atomes varie, d'autres atomes peuvent venir se greffer sur les atomes de carbone et d'hydrogène on parle alors d'hétéroatomes, la façon dont les atomes sont assemblés, leurs structures une liaison simple ou une double liaison entre deux atomes par exemple.

Tout cela a demandé que l'on regroupe les molécules ayant le même type de réactivité ou possédant des groupements similaires.

Nous avons vu qu'il peut y avoir des molécules composées des atomes d'hydrogène et de carbone (hydrocarbures) et également des composés avec des hétéroatomes (N, O, P, S, ...). Ces différentes compositions ont été regroupées par la ressemblance de leurs propriétés sous différentes fonctions.

## Chapitre I

### Composés organiques

#### Classification des principales fonctions chimiques

### I.1 Formules des composés organiques

#### I.1.1. Formule brute

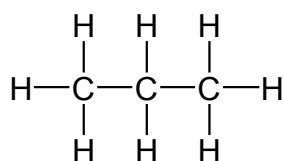
À tout composé organique correspond une formule brute, par exemple  $C_xH_yO_z$ , mais à une même formule brute correspondent en général plusieurs corps dits isomères. La formule brute est insuffisante pour définir un composé.

#### I.1.2. Formules développées et semi-développées

Nous avons toujours représenté les molécules de façon développée, en indiquant chaque atome de carbone et la liaison qui les unit. Afin de permettre une écriture plus rapide, on indique la chaîne carbonée et ensuite le nombre d'hydrogène qui se rattache à chaque atome de carbone.

Exemples :

Écriture développée

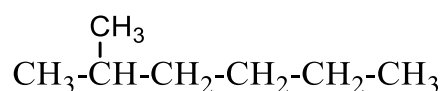


Écriture semi-développée



Lorsqu'il y a des ramifications, on peut soit les mettre graphiquement, soit mettre une parenthèse après l'atome du carbone sur lequel il se rattache.

soit :



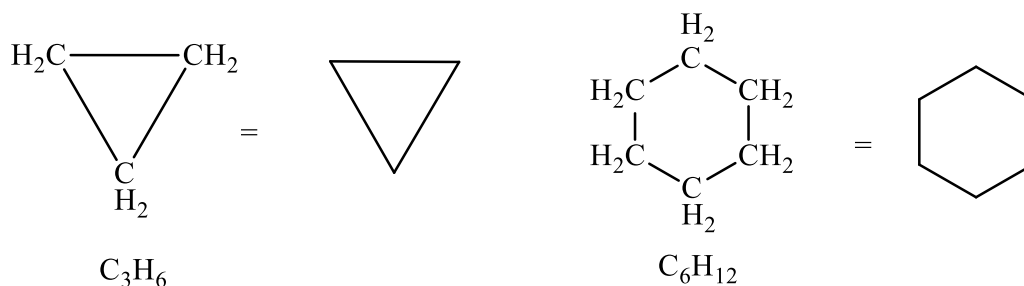
Soit :



La simplification peut être plus poussée dans l'écriture des chaînes linéaires

comme par exemple : 

ou cycliques :



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

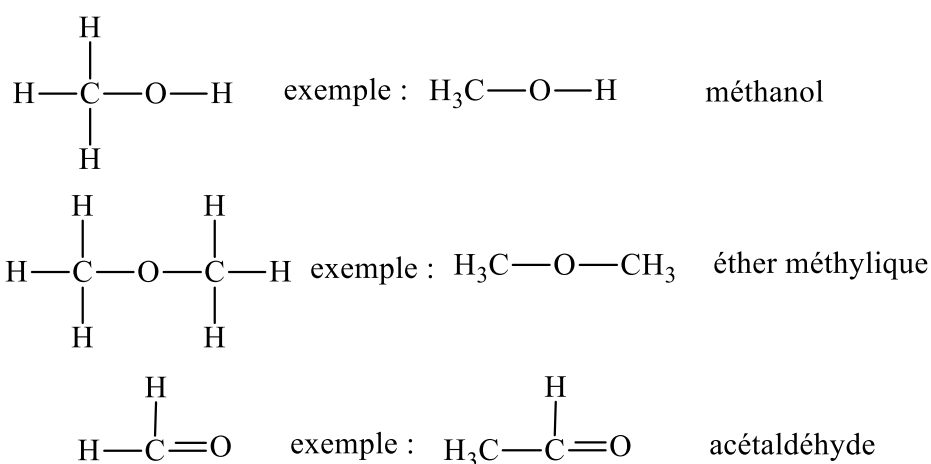
Dans l'écriture des formules développées la valence propre à chaque atome est respectée : C tétravalent, H monovalent, O divalent, N trivalent...

## I. 2. Fonction chimique ou groupement fonctionnel

On appelle groupement fonctionnel ou fonction chimique, l'atome ou le groupe d'atomes qui caractérise une famille de composés organiques et qui détermine l'ensemble de ses propriétés ainsi que sa réactivité chimique.

Si, en plus du carbone et de l'hydrogène, on considère par exemple l'oxygène, élément bivalent, trois fonctions sont envisageables :



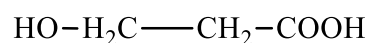


Ces trois fonctions confèrent aux molécules qui les comportent des propriétés différentes. Toutes les molécules possédant la même fonction ont des propriétés analogues et constituent une famille homogène. Le carbone qui porte la fonction est appelé carbone fonctionnel.

### I.3. Fonction principale

Lorsqu'une molécule comporte deux ou plusieurs fonctions chimiques, l'une de ces fonctions sera considérée comme fonction principale et les autres comme fonctions secondaires.

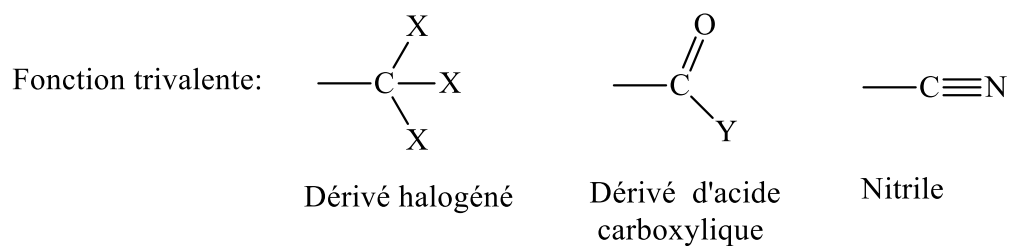
Exemple :



Ce composé comporte deux groupes fonctionnels différents : acide carboxylique et alcool. Le groupement acide est la fonction principale et l'autre fonction est considérée comme substituant.

Les fonctions chimiques sont classées selon leur valence. Une fonction est dite principale lorsqu'elle a la valence la plus élevée.

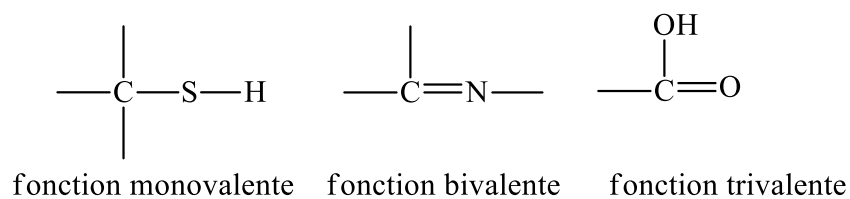
Exemple :



#### I.4. Classification des fonctions principales

On appelle valence d'une fonction, le nombre d'atomes d'hydrogène substitués sur le carbone fonctionnel par des hétéroatomes.

Exemples :



Le classement des groupements fonctionnels par ordre de priorité décroissante est mentionné dans le tableau 1.

**Tableau 1 : Classement des fonctions chimiques**

Ordre	Fonction chimique	Formule	Suffixe	Préfixe	Valence
1	Acide carboxylique	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$	oïque	carboxy	Fonctions trivalentes
2	Anhydride d'acide	$\text{R}_1-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}_2$	anhydride		
3	Ester	$\text{R}_1-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OR}_2$	oate	alkyloxy	
4	Halogénure d'acide	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{X}$	oyle	formyl	
5	Amide	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2$	amide	Amino formyl	
6	Nitrile	$\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}$	nitrile	cyano	
7	Aldéhyde	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$	al	formyl	Fonctions bivalentes
8	Cétone	$\text{R}_1-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}_2$	one	oxo	
9	Alcool	$\text{R}-\text{OH}$	ol	hydroxy	Fonctions monovalentes
10	Amine	$\text{R}_1-\overset{\text{R}_2}{\underset{ }{\text{N}}}-\text{R}_3$	amine	amino	
11	Ether oxyde	$\text{R}_1-\text{O}-\text{R}_2$	-	oxa	
12	Composés halogénés	$\text{R}-\text{X}$	-	halo	

R, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> et R<sub>3</sub> peuvent être des atomes d'hydrogènes, des groupements alkyles ou phényles.

*Une fonction prioritaire est nommée par sa terminaison ou suffixe, les autres fonctions sont nommées par leurs préfixe.*

## 1.5. Nomenclature des composés fonctionnels

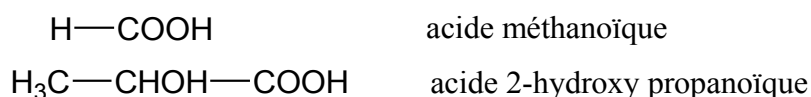
### 1.5.1. Acides carboxyliques

Un groupe carboxyle est un groupe fonctionnel composé d'un atome de carbone, lié par une double liaison à un atome d'oxygène et lié par une liaison simple à un groupe hydroxyle : -OH. La nomenclature des acides non cycliques est obtenue en faisant suivre le mot acide du nom de l'alcane correspondant par le suffixe *-oïque*.

Les règles de base sont :

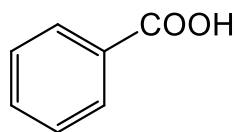
- 1) Rechercher et nommer la plus longue chaîne carbonée qui contient le groupe fonctionnel. Le numéro 1 est affecté au carbone du groupe carboxylique, qui est prioritaire vis-à-vis des autres groupes fonctionnels.
- 2) Les noms des autres substituants fixés sur la chaîne sont ajoutés en tant que préfixes.

Exemples :

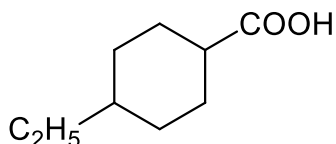


Lorsque le groupe -COOH est porté par un cycle, le nom de l'acide est obtenu en ajoutant la terminaison *carboxylique* au nom du composé dans lequel -COOH est remplacé par H et en faisant précéder le nom ainsi obtenu du mot acide.

Le carbone du cycle portant le groupe -COOH est numéroté 1.



acide benzèncarboxylique, plus souvent désigné par son nom commun acide benzoïque

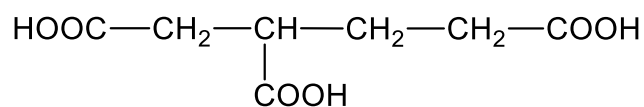


acide 4-éthylcyclohexane carboxylique  
ou acide 4-éthylcyclohexanoïque

De nombreux acides restent souvent désignés par leur nom trivial :

H-COOH	acide formique
H <sub>3</sub> C-COOH	acide acétique
H <sub>3</sub> C-CH <sub>2</sub> -COOH	acide propionique
H <sub>3</sub> C-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -COOH	acide butyrique
H <sub>2</sub> C=CH-COOH	acide acrylique

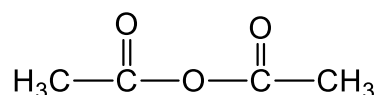
Dans un composé polyfonctionnel, plusieurs groupes carboxyliques se répartissent sur la chaîne carbonée, le préfixe *carboxy* est utilisé pour désigner la fonction appartenant à une ramification :



acide 3-carboxy hexanedioïque

### 1.5.2. Anhydrides d'acide

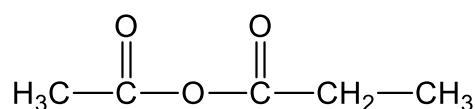
Les anhydrides d'acide sont formés par condensation de deux molécules d'acides. Leur nomenclature est très simple, il suffit de remplacer le mot acide par anhydride et de conserver le reste de la nomenclature de l'acide de base.



anhydride éthanoïque  
(anhydride acétique)

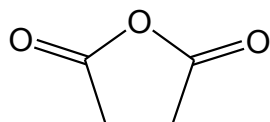
Dans le cas d'anhydrides mixtes, on place le nom des deux acides par ordre alphabétique.

Les anhydrides mixtes (substituants différents) sont nommés en faisant suivre le mot *anhydride* séparés par un tiret et cités dans l'ordre alphabétique :

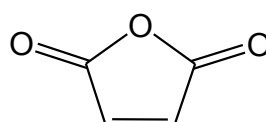


anhydride éthanoïque-propanoïque  
(anhydride acétique-propionique)

Les anhydrides cycliques sont nommés, comme les anhydrides symétriques, on se réfère au nom du diacide correspondant :



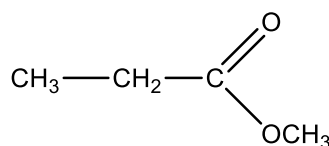
anhydride butanedioïque  
(anhydride succinique)



anhydride butènedioïque  
(anhydride maléique)

### 1.5.3. Esters

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



propanoate de méthyle

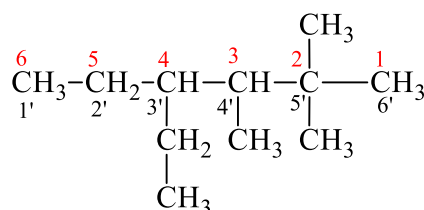
### 1.5.4. Alcanes

Les alcanes sont des molécules composées d'atomes de carbone et d'hydrogène de formule générale  $C_nH_{2n+2}$  (hydrocarbures saturés). Ces molécules peuvent être sous forme linéaire ou ramifiée. Les alcanes sont aisément reconnaissables par le suffixe *-ane* contenu dans leurs noms (exemple : méthane, éthane, ..).

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

- *Rechercher et nommer la chaîne carbonée continue la plus longue, le nom du composé dérive de celui de l'alcane. Si deux chaînes sont équivalentes, on choisit celle qui a le plus de substituants;*
- *Nommer tous les groupes attachés à cette plus longue chaîne en tant que substituant alkyle;*
- *Numéroter les atomes de carbone de la plus longue chaîne en commençant par l'extrémité la plus proche du substituant de façon que les carbones porteurs des substituants aient les indices les plus faibles possible. Si les deux substituants sont à égale distance des deux extrémités de la chaîne, on se base sur l'ordre alphabétique pour décider du sens de numérotage;*
- *Lorsqu'une molécule contient des substituants identiques, on fait précéder son nom d'un préfixe indiquant la multiplicité du groupe tels que : di-, tri-, tétra-, penta-, ...*

Exemple :



Les indices de position des deux ramifications sont dans les deux numérotations:

- 2, 3 et 4
- 3', 4' et 5'

La 1<sup>ère</sup> numérotation est retenue ( $2+3+4 < (3'+4'+5')$ ).

Le nom de l'alcane est précédé des noms des substituants affectés de leurs indices de position.

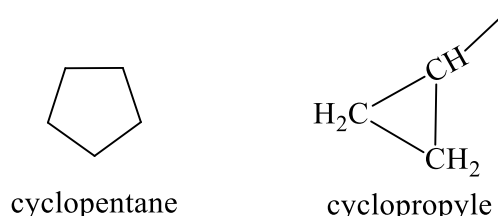
Le nom de l'alcane est : 4-éthyl, 2,2,3-triméthylhexane et non pas le 3'-éthyl, 4',5',5'-triméthylhexane.

**Tableau 2** : Nomenclature des douze premiers alcanes et groupes alkyles dérivés.

Hydrocarbures saturés	Formule semi-développée	Groupe alkyle	Nom
méthane	CH <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> -	méthyle
éthane	CH <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -	éthyle
propane	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	propyle
n-butane	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	n-butyle
n-pentane	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -	n-pentyle
hexane	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -CH <sub>2</sub> -	hexyle
heptane	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -CH <sub>2</sub> -	heptyle
octane	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> -CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> -CH <sub>2</sub> -	octyle
nonane	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> -CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> -CH <sub>2</sub> -	
décane	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> -CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> -CH <sub>2</sub> -	
undécane	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>9</sub> -CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>9</sub> -CH <sub>2</sub> -	
duodécane	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> -CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> -CH <sub>2</sub> -	



Les hydrocarbures saturés à chaîne cyclique sont nommés en faisant précéder du mot *cyclo* l'alcane correspondant.

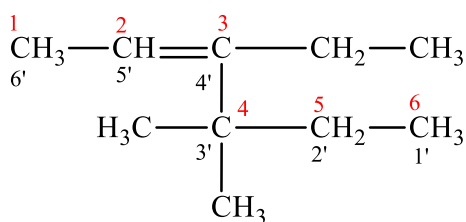


### 1.5. 5. Alcènes

La liaison double carbone-carbone est le groupe fonctionnel caractéristique des alcènes. La formule générale est  $C_nH_{2n}$ . On trouve les alcènes également désignés sous le nom générique d'oléfines. Pour les nommer, il faut remplacer les suffixe *-ane* de l'alcane correspondant par le suffixe *-ène*. Les règles de base sont :

- *Rechercher et nommer la plus longue chaîne qui contient le groupe fonctionnel;*
- *Nommer tous les groupes attachés à cette plus longue chaîne en tant que substituant alkyle en préfixe;*
- *La position de la double liaison affectée de l'indice le plus faible impose le sens de la numérotation.*

Exemple :



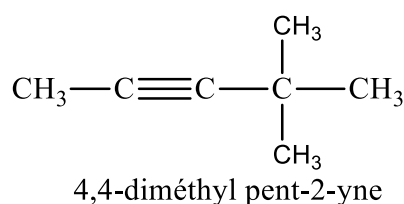
Son nom est le : 3-éthyl, 4,4-diméthyl hex-2-ène et non pas le 4'-éthyl, 3',3'-diméthyl hex-4'-ène.

### 1.5.6. Alcynes

La liaison triple carbone-carbone est le groupe fonctionnel caractéristique des alcynes, sa formule générale est  $C_nH_{2n-2}$ . Pour les nommer, il faut remplacer les suffixe *-ane* de l'alcane correspondant par la terminaison *-yne*.

Les règles de nomenclature sont identiques à celles des alcènes.

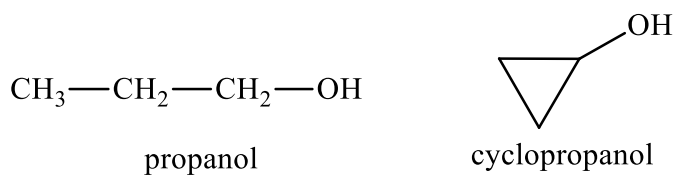
Exemple :



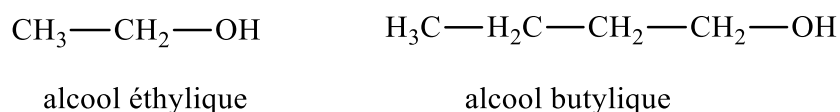
### 1.5.7. Alcools

Les alcools saturés sont des alcanols (R-OH) dans la nomenclature IUPAC. La chaîne contenant le groupe fonctionnel, donne à l'alcool son nom. Les substituants alkyle sont ajoutés sous forme de préfixe. Dans la nomenclature systématique, ces alcools sont soit des *alcanols* ou des *alcools alkyliques*.

Exemple :

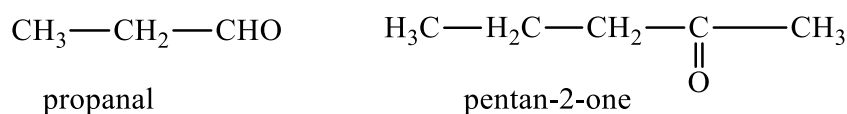


Si le groupe alkyle est facilement nommé, la nomenclature *alcool alkylique* est désignée par :



### 1.5.8. Aldéhydes et cétones

Les aldéhydes et cétones contiennent le groupe carbonyle ( $>C=O$ ). Lorsque celui-ci est porteur d'un hydrogène, la molécule devient un aldéhyde. On ajoute le suffixe *-al* pour l'aldéhyde toujours situé en bout de chaîne ou *-one* pour la cétone situé au milieu. Dans ce cas on indique la position de la fonction carbonyle par un indice numérique comme par exemple :

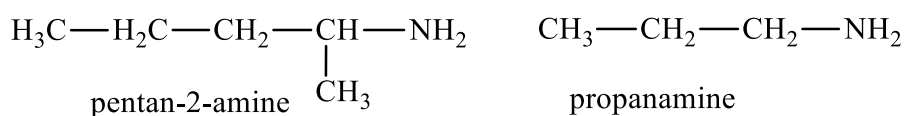


### 1.5.9. Amines

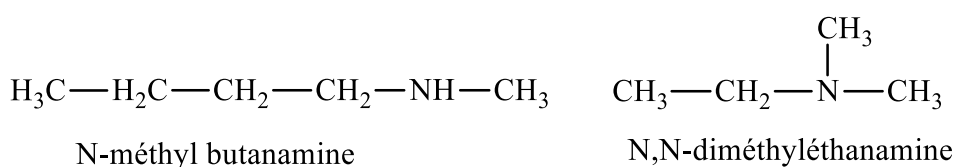
Les amines sont des dérivés de l'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ) dont on a remplacé un certain nombre d'hydrogènes par des groupes carbonés. Les amines peuvent être primaires, secondaires ou tertiaires selon le nombre de substituants.

La nomenclature des amines se fait en ajoutant la terminaison amine au nom de la chaîne hydrocarbonée.

Les amines primaires saturées sont nommées par des *alcanamines* dont l'amine prend la numérotation du carbone qu'il le porte ou encore nommés par des *alkylamines* quand les groupements alkyles sont plus simples par exemple :



Les amines secondaires et tertiaires sont nommées en choisissant la chaîne carbonée la plus longue ou le squelette carboné le plus complexe :



## Chapitre II

### Hybridation des orbitales atomiques-orbitales moléculaires

#### II. La liaison chimique

Les atomes se combinent pour former des molécules par l'intermédiaire de liaisons chimiques. Comme les liaisons fixent l'architecture des molécules, nous allons interpréter la formation des liaisons dans les composés organiques.

Selon la mécanique ondulatoire le mouvement de l'électron est régi par une fonction d'onde appelée orbitale. Ces orbitales sont représentées par des volumes qui définies la probabilité de présence de la particule.

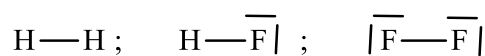
#### II.1 Liaison intramoléculaire

##### II.1.1. La liaison covalente et représentation de Lewis

Une liaison covalente simple correspond à la mise en commun par deux atomes de leurs deux électrons. Les électrons mis en commun appartiennent en même temps aux deux atomes ce qui correspond à un gain d'un électron pour chaque atome.

On représente tous les électrons de la couche externe d'un atome sous forme de doublet représenté par un trait.

On associe à une molécule une structure ou diagramme de *Lewis* dans lequel figurent les électrons périphériques des atomes :



Une liaison simple correspond à un doublet *liant* représenté par un trait entre deux atomes.

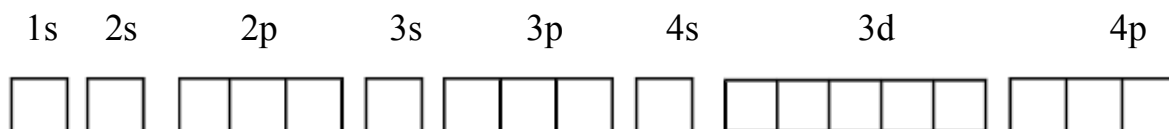
Deux électrons de la couche externe qui n'interviennent pas dans une liaison constituent un doublet *non liant* représenté par un trait à côté du symbole de l'atome.

Par ailleurs il est possible pour deux atomes d'établir deux ou trois liaisons covalentes ensemble, on parle alors de double liaison ou de triple liaison.

### II.1.1.1. Structure électronique des atomes

L'organisation en couches et sous couches est comme suit :

- $n$ : nombre quantique principal:  $n = 1, 2, 3, 4..$
- $l$ : nombre quantique secondaire:  $l = 0, 1, 2, 3, 4....n-1$
- $m$ : nombre quantique magnétique:  $m = -l, -l+1.....-1, 0, 1, ...l+1$
- $s$ : nombre de spin + ou  $-1/2$

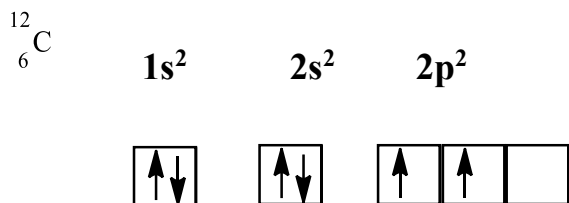


Selon la règle de *Pauli* une orbitale peut contenir au maximum 2 électrons, ces électrons étant de spin opposés.

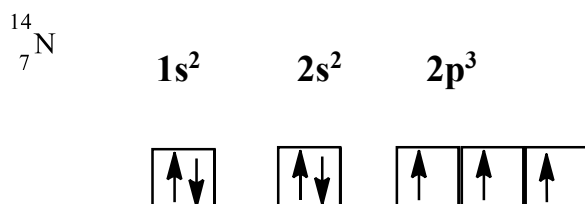
D'après le règle de *Hund* si deux ou plusieurs orbitales de même énergie sont disponibles, les électrons occupent le maximum d'entre elles et présentent des spins parallèles.

La configuration et la structure électronique de quelques éléments sont données par la suite.

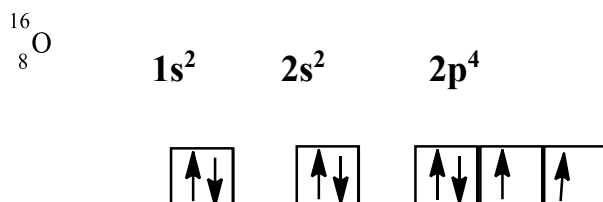
- **Carbone :**



- **Azote :**



- **Oxygène :**



### II.1.1.2. Forme des orbitales atomiques

Parmi les résultats de la mécanique ondulatoire on déduit que le mouvement de l'électron est régi par une fonction d'onde ( $\psi$ ) appelée orbitale. Dans un volume élémentaire  $dV$  la probabilité de trouver l'électron est :

$$dp = |\psi^2|$$

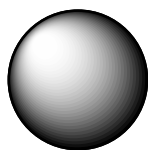
Les orbitales sont représentées par des volumes qui délimitent les régions de l'espace où la probabilité de présence de l'électron est d'environ 95%.

La fonction du nombre quantique  $l$  définit la géométrie de l'orbitale atomique.

Les différentes orbitales atomiques (OA) sont les suivantes :

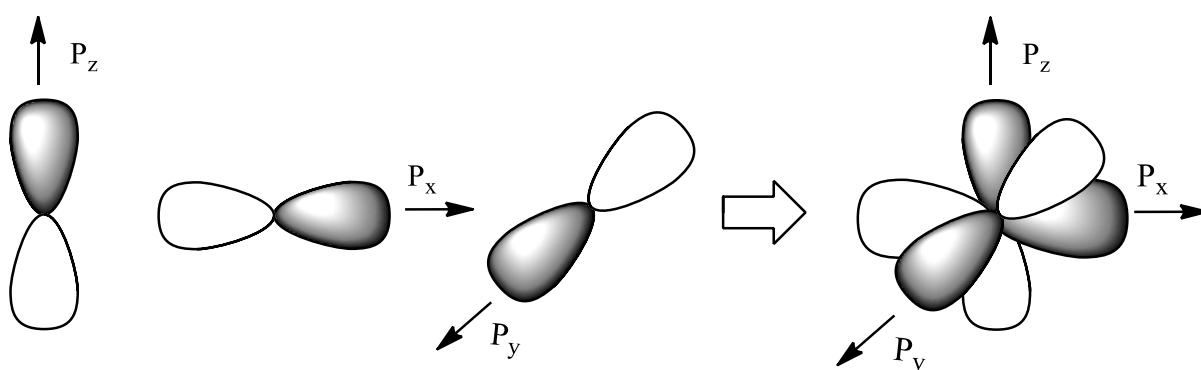
**L = 0 (sous couche s)** (exemples: 1s, 2s, 3s...)

**m = 0**



**L = 1 (sous couches p)** (exemples: 2p, 3p, 4p...)

**m = -1 (orbitale P<sub>z</sub>), m = 0 (orbitale P<sub>y</sub>), m = +1 (orbitale P<sub>x</sub>)**



### II.1.1.3. Hybridation de l'atome de carbone

#### II.1.1.3.a. Hybridation "sp<sup>3</sup>"

La structure électronique suivante pour l'atome de carbone, pris dans son état fondamental, le numéro atomique Z du carbone étant égal à 6 :  $1s^2 2s^2 2p^2$ .

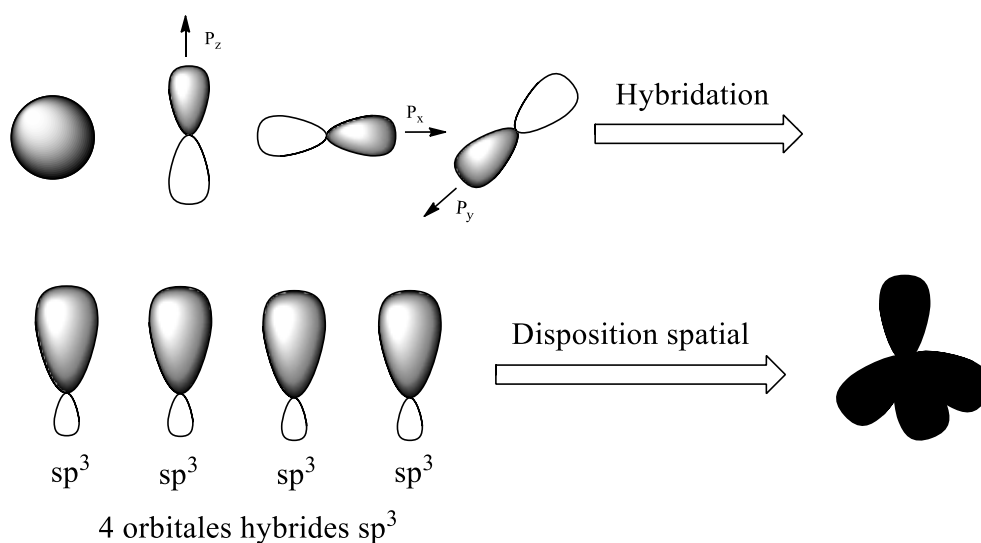
La présence de deux électrons non appariés dans la sous-couche 2p de l'atome de carbone ne permet pas de comprendre la tétravalence du carbone dans le méthane.

Etant donné que les sous-couches (orbitales atomiques) 2s et 2p de l'atome de l'élément carbone sont très proches en énergie, selon la théorie de la liaison de valence on va les "hybrider", c'est à dire les "mélanger", afin de "créer de nouvelles espèces", qu'on appellera "orbitales atomiques hybrides de l'atome central".

1 orbitale atomique  $2s$  + 3 orbitales atomiques  $2p$  donne 4 orbitales atomiques hybrides " $sp^3$ ".

Dans le méthane  $CH_4$  les quatre liaisons C-H sont identiques et dirigées vers les 4 sommets d'un tétraèdre. Or, le carbone à l'état fondamental possède 4 électrons de valence situés dans des orbitales atomiques  $2s$ , et 2  $p(x/y/z)$ . Ces différentes orbitales ne sont pas de même énergie ( $2s$  comparé à  $2p$ ) et n'ont pas la bonne orientation ( $x,y,z$  orthogonales,  $2s$  sphérique) pour décrire les liaisons réelles du méthane.

Pour résoudre ce problème, le carbone à l'état fondamental, mis en présence des 4 atomes d'hydrogène subit un réarrangement de ces orbitales  $2s$  et  $2p$  pour former 4 orbitales hybrides  $sp^3$  avec un angle de  $109^\circ$  contenant chacune 1 électron et orientées vers les sommets d'un tétraèdre.

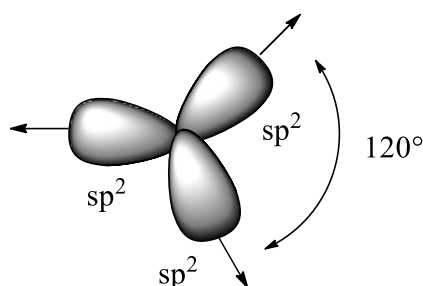


### II.1.1.3.b. Hybridation " $sp^2$ "

L'hybridation  $sp^2$  d'une orbitale  $s$  + 2 orbitales  $p$  conduit à trois orbitales  $sp^2$  avec un angle de  $120^\circ$ .

L'hybridation  $sp^2$  permet d'expliquer la géométrie plane des alcènes, ou des carbonyles.

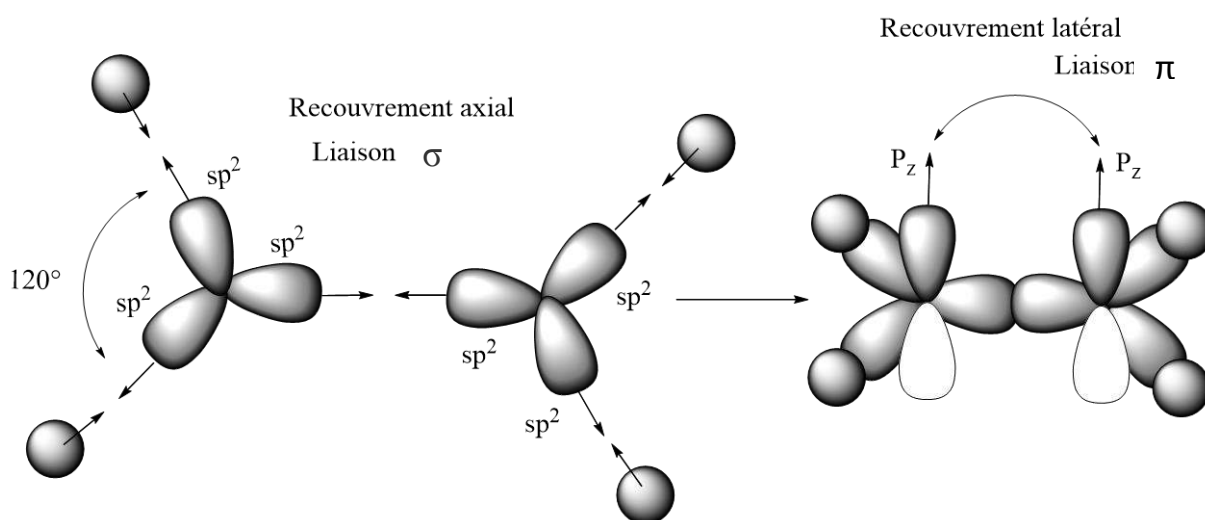




- Éthylène  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$  :

Chaque carbone comporte 3 orbitales hybride  $sp^2$  à  $120^\circ$  l'une de l'autre et une orbitale  $2P_z$  pure perpendiculaire au plan.

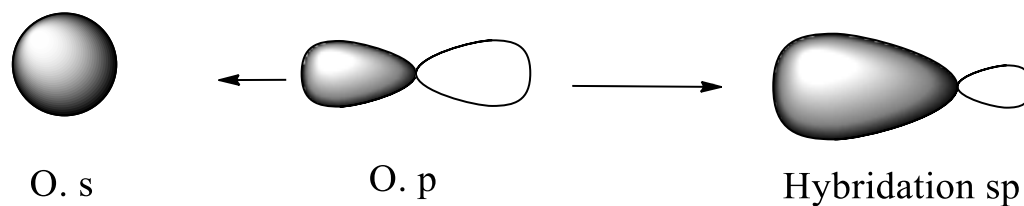
Trois orbitales moléculaires  $\sigma$  sont formées sur chaque atome de carbone par recouvrement axial et une orbitale moléculaire  $\pi$  formée par recouvrement latéral.



### II.1.1.3. c. Hybridation " $sp$ "

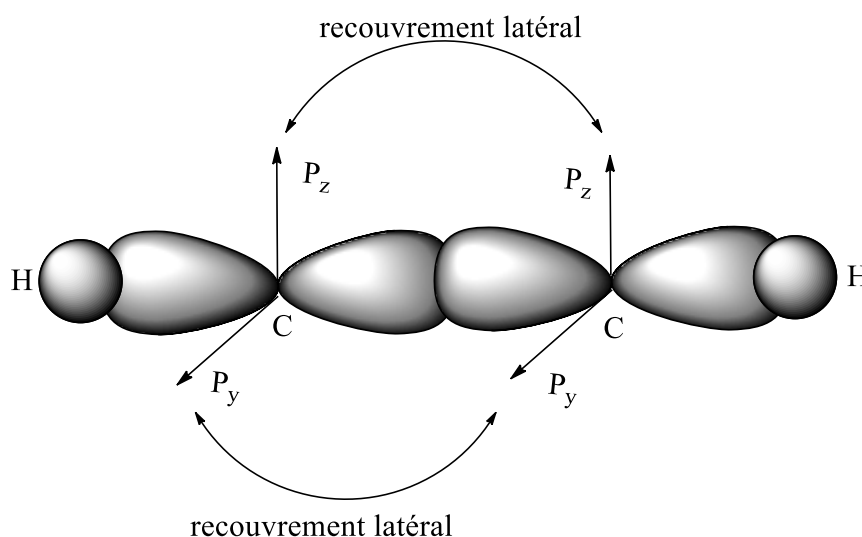
L'hybridation  $sp$  d'une orbitale  $s + 1$  orbitale  $p$  conduit à deux orbitales  $sp$  avec un angle de  $180^\circ$ .

L'hybridation  $sp$  permet d'expliquer la géométrie des alcynes ou des nitriles.



- *Acétylène :*

Deux orbitales moléculaires  $\sigma$  sont formées sur chaque atome de carbone par recouvrement axial et deux orbitales moléculaire  $\pi$  se forment par recouvrement latéral des deux couples d'orbitales pures  $2p_z$  et  $2p_y$ .

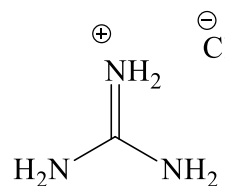
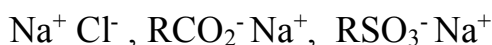


### II.1.2. Liaison ionique

La liaison ionique se rencontre entre des éléments chimiques ayant une différence d'électronégativité importante. Un atome possède une valeur de  $X$  (une grandeur qui représente l'aptitude d'un élément à attirer vers lui les électrons de la liaison chimique) élevée et l'autre très faible. Il y a ionisation plus ou moins totale de la liaison. Dans ce cas les interactions sont purement électrostatiques, les ions de charges opposées tendent à s'unir par attraction.

Le rapprochement des ions abaisse l'énergie du système jusqu'à formation de la liaison ionique.

Exemples :



Chlorhydrate de guanidinium

D'une façon générale, une liaison ionique peut être établie entre les halogènes et les métaux alcalins et alcalino-terreux.

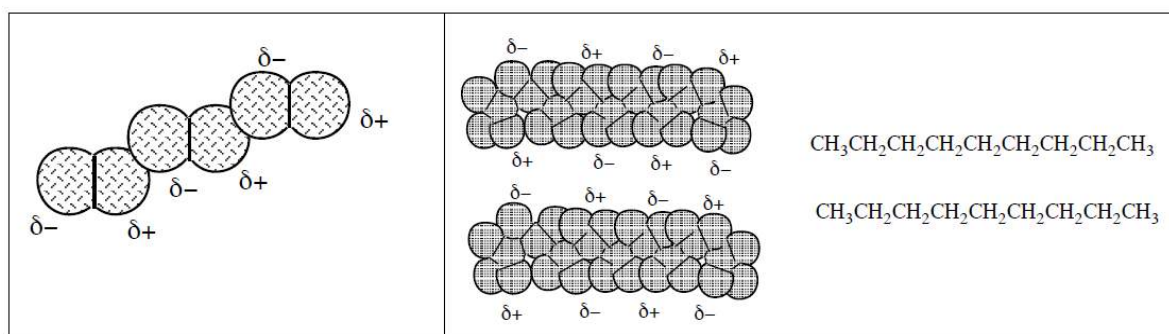
## II. 2. Liaisons intermoléculaires

### II.2.1. Interactions de Van der Waals

Ces interactions sont de plusieurs types et peuvent faire intervenir tous les types d'éléments chimiques. Elles sont non-covalentes et intermoléculaires. Il n'y a pas échange d'électrons. Ce sont des interactions de faible énergie ( $< 1 \text{ kcal mol}^{-1}$ ).

Ces interactions ont une incidence sur la réactivité chimique et physique des molécules. Les réactions peuvent se produire à l'état solide, liquide ou gazeux.

Exemple : des interactions entre deux chaînes lipophiles (alcanes).

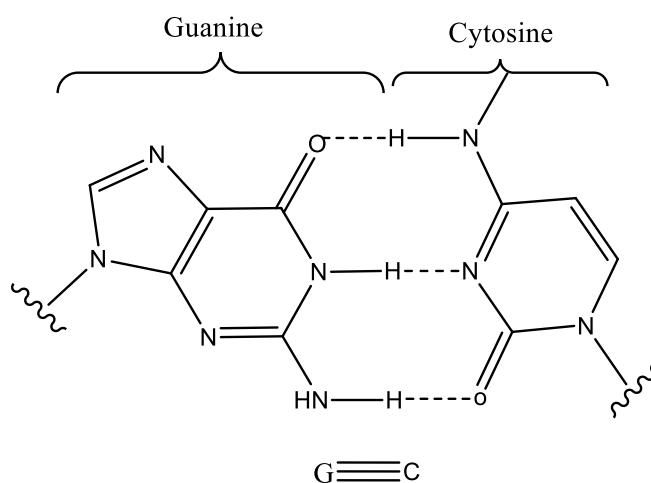
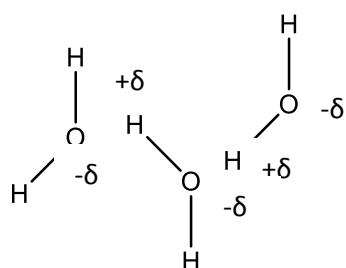


## II.2.2. Liaison Hydrogène

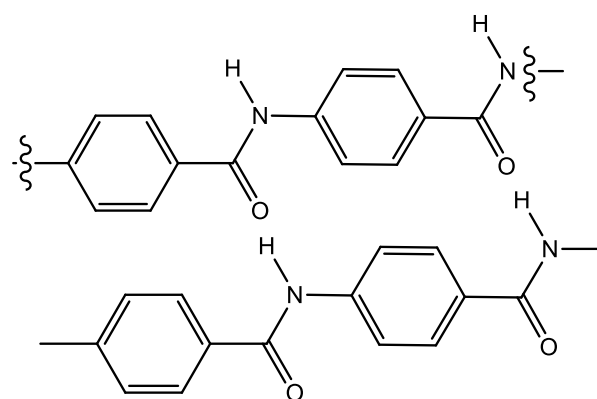
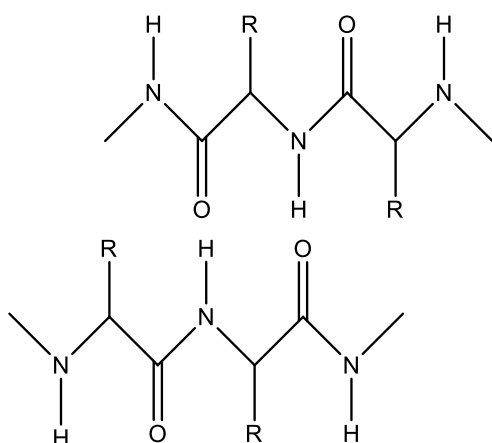
En présence de liaison hydrogène, il faut apporter plus d'énergie pour le passage de l'état solide à l'état liquide (fusion) ou de l'état liquide à l'état gazeux (ébullition). La température de fusion et d'ébullition augmente.

Lorsqu'un soluté peut établir des liaisons hydrogène avec un solvant, sa solubilité s'en trouve augmentée.

Une énergie de liaison de  $7\text{kcal mol}^{-1}$  se rencontre dans l'eau, entre les chaînes peptidiques ou encore entre les paires de base de l'ADN.



Liaisons hydrogène entre les chaînes peptidiques ou les fibres d'aramide :



Aramide (Kevlar)

## **Chapitre III**

### **Les effets structuraux : Effet inductif-Effet mésomère**

#### **III. Polarité et Polarisabilité des liaisons**

Deux atomes peuvent former des liaisons covalentes en mettant en commun chacun un électron de leur couche de valence afin d'atteindre un niveau énergétique plus stable. Il peut y avoir des liaisons covalentes entre deux mêmes atomes (H-H) ou entre deux atomes différents (H-F) et à ce moment-là, d'après le tableau périodiques des éléments les atomes sont plus ou moins électronégatifs (ils ont tendance à plus ou moins attirer les électrons de cette liaison vers eux).

##### **III.1. Polarisation**

La polarisation est la capacité d'un atome à attirer les électrons d'une liaison covalente vers lui. Ce déplacement électronique fait apparaître des charges partielles sur les deux atomes dont la liaison polarisée est le siège d'une polarisation permanente, caractérisée par son moment dipolaire  $\mu$  (D).

La polarité augmente avec l'électronégativité :  $C-F > C-Cl > C-Br > C-I$

##### **III.2. Polarisabilité**

C'est la capacité à déformer une liaison ou l'orbitale de cette liaison covalente sous l'influence d'un dipôle à proximité. Cette déformation est d'autant plus importante que la liaison est faiblement polarisée. Plus l'orbitale est volumineuse plus elle sera polarisable.

### III.3. Effet inductif

L'effet inductif est la transmission par des groupes d'atomes de la polarité d'une liaison  $\sigma$ . L'effet donneur (+I) ou l'effet attracteur (-I) des substituants interviennent dans les mécanismes réactionnels.

#### III.3.1. Substituants à effet attracteur (-I)

Les substituants à effet inductif attracteur sont des substituants qui ont une électronégativité plus élevée que celle du carbone. Ci-dessous une liste non exhaustive des principaux substituants à effet (-I) rencontrés en chimie organique :

Substituants halogénés :-  $\text{CF}_3$ ,  $-\text{CCl}_3$ ,

Substituants azotés :  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{NO}_2$ ,

Substituants possédant un oxygène :  $-\text{OH}$

Substituants carbonés : -phényle,  $-\text{CH}=\text{CH}_2$

et plus généralement tout groupement insaturé.

#### III.3.2. Substituants à effet donneur (+I)

Les substituants à effet inductif donneur (+I) sont des substituants qui ont une électronégativité inférieure à celle du carbone, et de l'hydrogène. Ainsi les alcalins et les alcalino-terreux ont un effet inductif donneur.

Les alcalins ou alcalino-terreux:  $-\text{Na}$ ,  $-\text{Li}$ ,  $-\text{MgR}$

Les boranes :  $-\text{BRR}'$  et les groupements alkyles.

### III.3.3. Classement des effets inductifs

On prend hydrogène (H) comme référence avec l'effet inductif nul (0).

L'ordre est le suivant :

- effet inductif (-I) décroissant :

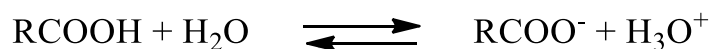
$\text{NO}_2 > \text{SO}_3\text{H} > \text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I} > \text{OH} > \text{O-CH}_3 > \text{NH}_2 > \text{NHR} > \text{H}$ .

- effet inductif (+I) croissant :

$\text{H} < -\text{CH}_3 < -\text{C}_2\text{H}_5 < -\text{CH}(\text{CH}_3)_2 < -\text{C}(\text{CH}_3)_3 < -\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 < \text{MgX} < \text{Na}$ .

### III. 3.4. Acidité des acides carboxyliques

Les acides sont caractérisés selon leur force par une constante d'acidité ( $\text{pK}_a$ ). Plus le  $\text{pK}_a$  est faible, plus l'acide est fort.



Si **R** est un groupement attracteur (-I) la polarité de la liaison O-H est plus importante, l'hydrogène est donc moins attaché à l'oxygène et est plus facilement détachable. L'acide est alors plus fort, et le  $\text{pK}_a$  plus faible.

À l'inverse, si **R** est un groupement donneur (+I), la liaison O-H est moins polarisée et l'hydrogène plus difficile à être arraché. L'acide est alors plus faible donc le  $\text{pK}_a$  est plus élevé.

### III.4. Effet mésomère

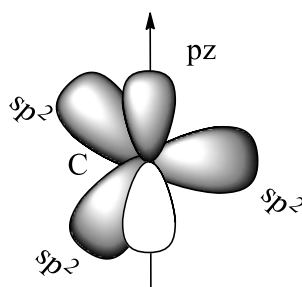
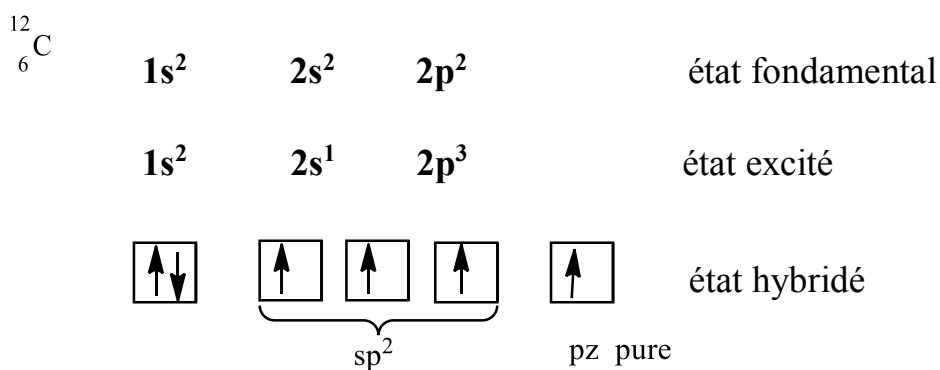
Les effets mésomères sont dus à la délocalisation des électrons  $\pi$  et  $n$ , favorisée par l'électronégativité relative des atomes liés. On note deux types d'effets mésomères. Les effets donateurs d'électrons (+M) et les effets attracteurs d'électrons (-M).

### III.4.1. Délocalisation des électrons $\pi$

#### III.4.1.1 Etude du butadiène-1,3 ou du buta-1,3-diène

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$  analysé par rayon X, montre que :

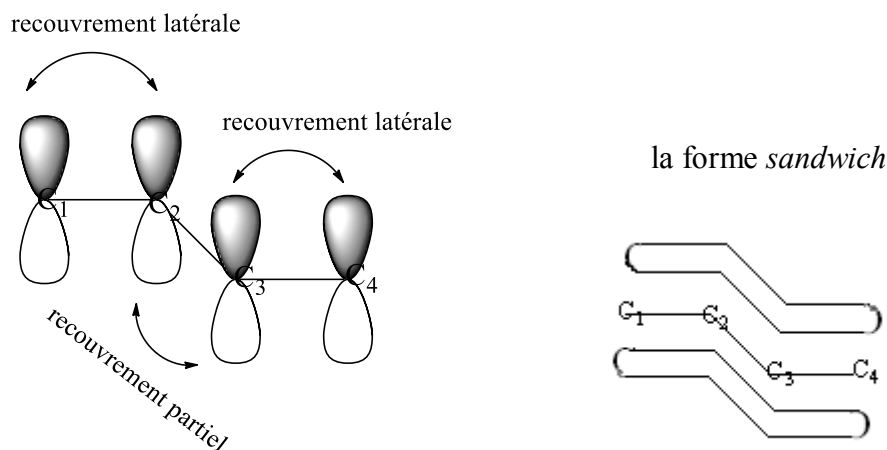
- La molécule est plane
- Les 4 atomes de carbone ont la même hybridation  $sp^2$



Hybridation de l'atome de carbone

Le carbone est hybridé ( $sp^2$ ), les orbitales  $p_z$  des carbonnes  $C_1$  et  $C_3$  forment avec  $p_z$  d'autres carbonnes  $C_2$  et  $C_4$  respectivement deux doubles liaisons (=) par des recouvrements latérales et un recouvrement partiel entre la  $p_z$  de  $C_2$  et  $C_3$  pour avoir :





Les électrons  $\pi$  ne se localisent pas juste en  $C_1=C_2$  et  $C_3=C_4$  mais sont dispersés sur l'ensemble du squelette carboné donc il y a alternance (conjugaison). On dit que les électrons  $\pi$  sont délocalisés (le nuage électronique prend la forme *sandwich*).

### III.4.1.2. Etude du benzène

L'étude expérimentale du benzène montre que :

- Les centres des carbones sont dans le même plan;
- C'est une molécule cyclique hybridé  $sp_2$ , ces angles de liaison sont égaux à  $120^\circ$ ;
- Le benzène contient 6 électrons  $\pi$  délocalisés dont le nuage électronique est dans deux domaines.

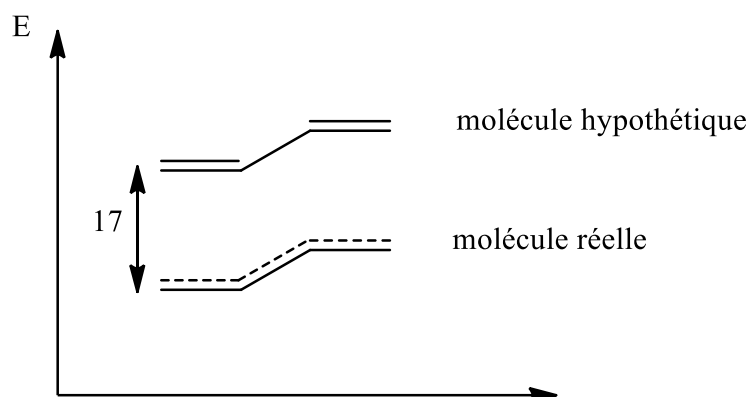


## III.5. Phénomène de délocalisation des électrons $\pi$

### III.5.1. Stabilisation de la molécule

La délocalisation augmente la stabilité de la molécule puisqu'elle abaisse l'énergie de la molécule.

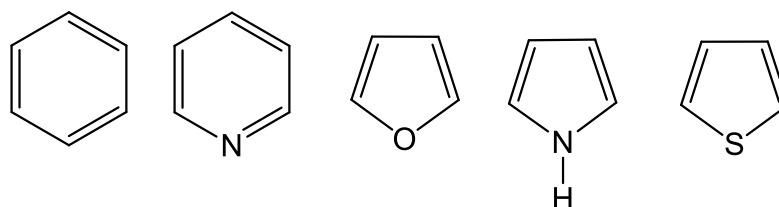
La différence d'énergie entre le butadiène localisé (molécule hypothétique) et butadiène délocalisé (molécule réelle) est égale à 17Kj/mole.



Cette différence est appelée énergie de résonance ou de conjugaison. Quand la molécule est cyclique telle que le benzène la conjugaison est de l'ordre de 150Kj/mole.

### III.5.2. Caractère aromatique des systèmes cycliques conjugués

Les molécules suivantes ont en commun les caractères suivants :



- Ce sont des molécules cycliques planes avec délocalisation des électrons  $\pi$ ;
- Empêchement de la libre rotation à cause d'existence des liaisons  $\pi$ ;
- Il y a soit la conjugaison de doublet  $\pi$  avec doublet  $\pi$  ou encore  $\pi$  avec un doublet  $p$ ;
- Energie de résonance très importante;
- On peut effectuer une réaction de substitution électrophile sur l'ensemble des molécules décrites.

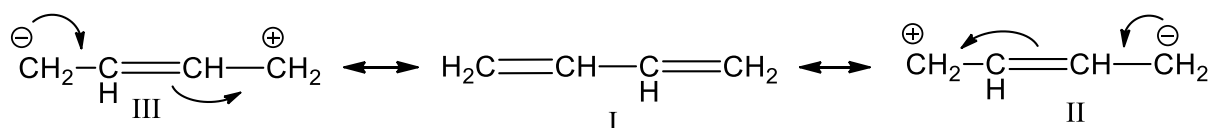
On appelle une molécule aromatique si elle obéit aux conditions données précédemment.

Selon la règle de *Hückel*, les composés aromatiques sont tels que les atomes du cycle comportent soit (p libre ou  $\pi$ ) possédant  $(4n+2)$  électrons  $\pi$  délocalisés sur la molécule ( $n= 0, 1, 2, 3, \dots$ ).

### III.6. Mésomérie

Cet effet est plus puissant que l'effet inductif et peut se propager plus facilement sur le squelette moléculaire par conjugaison. Les molécules présentant plusieurs formes mésomères acceptables étant plus stables, cela influe sur la réactivité des systèmes présentant une conjugaison.

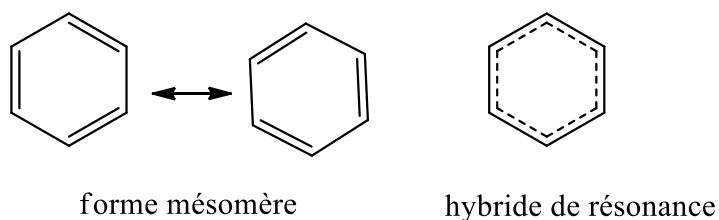
Exemple 1 : buta-1,3-diène



Ces trois formes mésomères, sont appelées formes de résonance ou formes limites. Le butadiène réel n'est ni l'une ni l'autre de ces trois structures mais une combinaison des trois appelée hybride de résonance, c'est-à-dire que sa structure réelle est une moyenne de toutes ces formes limites.

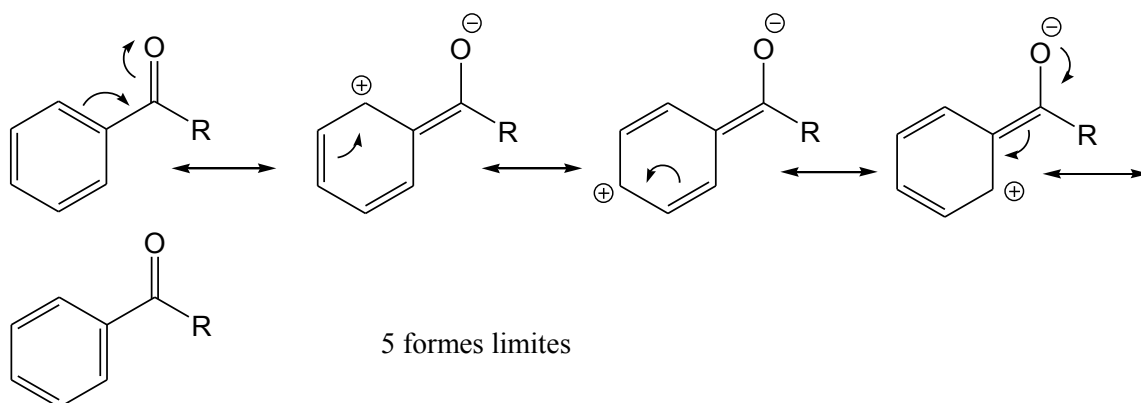
Exemple 2 : le benzène

Le benzène possède deux formes limites :



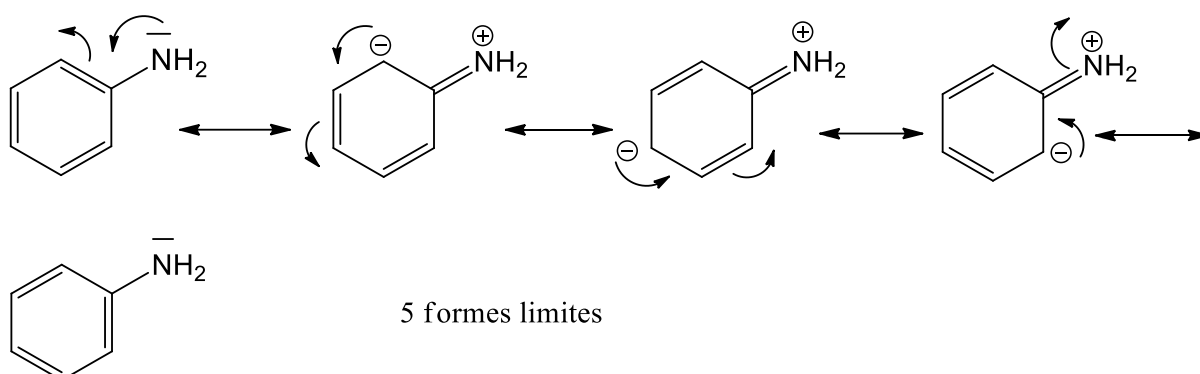
*Plus le nombre de forme limite augmente pour un composé, plus il est stable.*

## III.6.1. Effet mésomère (-M)



Effet mésomère (-M) croissant :  $C=C < C=S < C=N < C=O$

## III.6.2. Effet mésomère (+M)



Effet mésomère (+M) croissant :  $X < O < N$

## Chapitre IV

### Isomérisation

Les composés qui ont la même formule brute mais des formules développées différentes sont appelés « des isomères ». Ils diffèrent par la nature des liaisons chimiques (isomérisation plane) ou par l'arrangement spatial des atomes (stéréoisomérisation).

On distingue deux types d'isomérisation :

- *L'isomérisation plane (structurale ou de constitution)*
- *L'isomérisation stérique ou stéréoisomérisation*

#### IV.1. Isomérisation plane

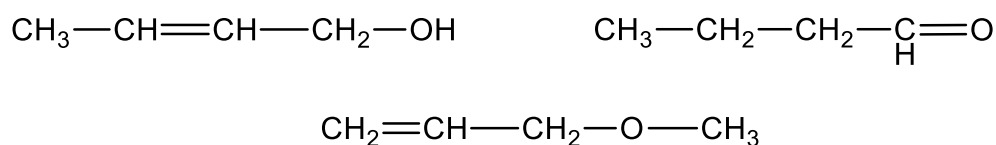
C'est les cas d'isomérisations pouvant être représentés par des schémas plans.

On distingue trois sortes d'isomérisations planes :

##### IV.1.1. Isomérisation de fonction

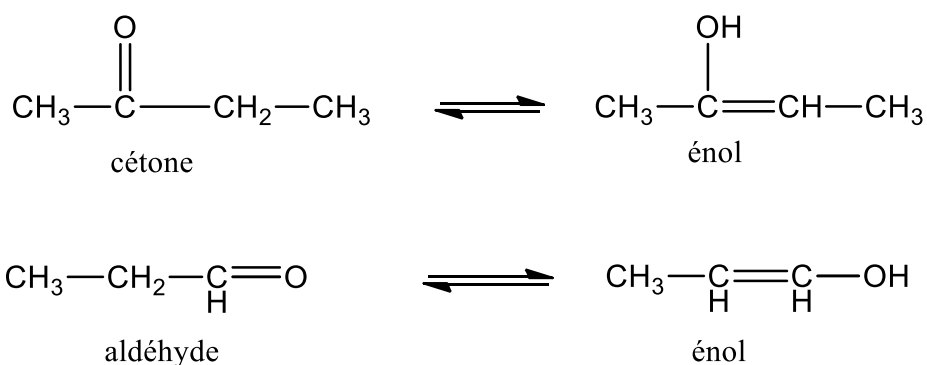
Si les isomères diffèrent par la fonction chimique présente dans la molécule, on dit qu'il s'agit d'isomère de fonction. C'est le cas des trois molécules suivantes qui répondent toutes à la formule brute  $C_4H_8O$ .

La première est un alcool, la deuxième un aldéhyde et la troisième un éther-oxyde.

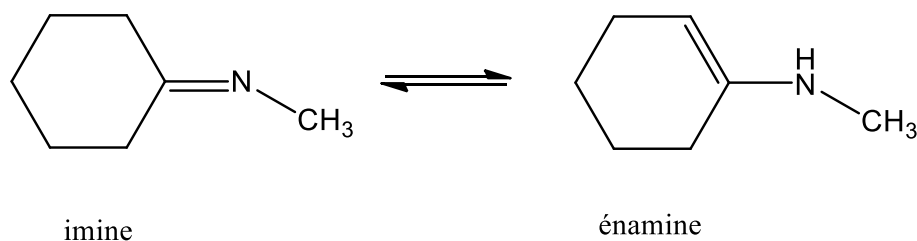


Un cas particulier d'isomérisation de fonction est la tautomérisation. C'est la relation entre deux formes tautomères qui sont en équilibre et qui concerne un déplacement ou migration d'un atome d'hydrogène et d'une liaison  $\pi$  ou encore une transposition d'une liaison d'un groupe fonctionnel.

L'équilibre céto-énolique est l'exemple le plus courant entre une cétone ou aldéhyde et un énol :

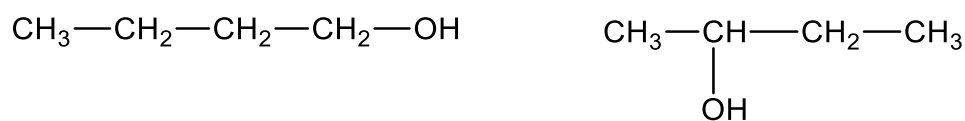


La tautomérisation existe aussi entre une imine et une énamine :



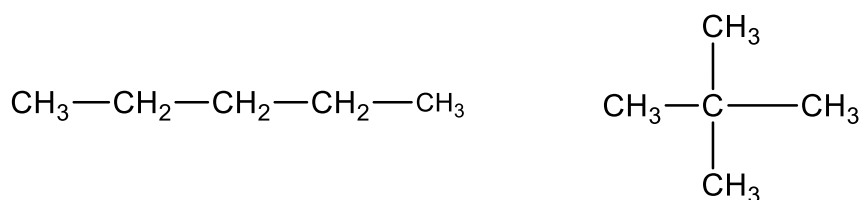
#### IV.1.2. Isomérisation de position

Dans ce cas on trouve la même fonction mais occupe des positions différentes :



### IV.1.3. Isomérisation de chaîne

Dans ce cas l'enchaînement des carbones est différent



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

## IV.2. Stéréochimie ou stéréoisomérisation

On parle de stéréochimie si on étudie l'arrangement (disposition géométrique) des atomes dans l'espace à trois dimensions, de nouveaux cas d'isomères peuvent apparaître :

- *Isomérisation de conformation*
- *Isomérisation de configuration*

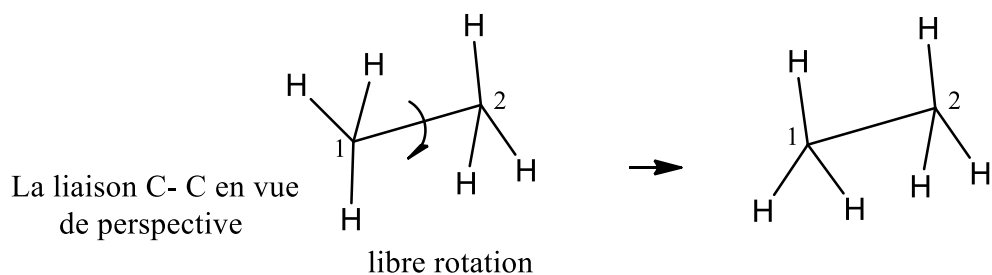
### IV.2.1 Représentation des molécules dans l'espace

Il existe plusieurs manières de représenter les stéréoisomères :  
Représentation perspective (cavalière), représentation projective ou de Cram, projection de Newman, projection de Fischer.

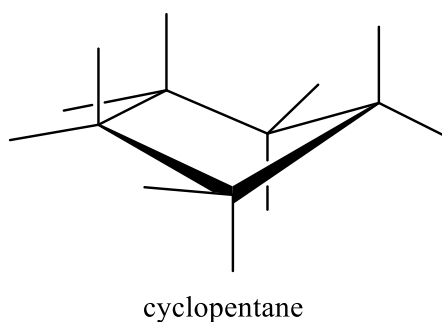
#### IV.2.1.1. Représentation perspective (cavalière)

On appelle conformation d'une molécule les différentes dispositions des substituants qui la composent, par suite de la libre rotation autour d'une liaison C–C.

On prend comme exemple l'éthane  $\text{CH}_3\text{-CH}_3$  :



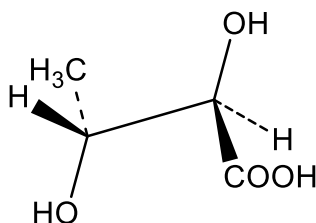
Cette représentation est aussi très utilisée pour les molécules cycliques :



#### IV.2.1.2. Représentation projective ou de Cram

Cette projection se fait par rapport à un plan, on donne ces différentes liaisons :

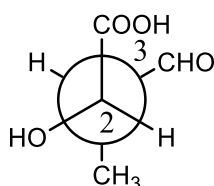
- Liaison dans le plan de projection (papier)
- ... Liaison en arrière du plan (papier)
- ◁ Liaison en avant du plan (papier)





### IV.2.1.3. Projection de Newman

C'est une représentation dans laquelle on regarde selon l'axe de la liaison C-C suivant un plan de projection orthogonal à l'axe de la liaison dont ils sont projetés en même point; les deux carbones sont représentés par un centre et un cercle. En outre les liaisons forment des angles de  $120^\circ$  entre elles.

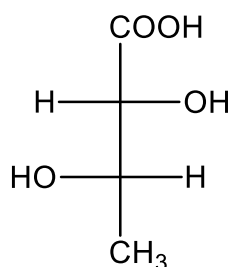


### IV.2.1.4. Projection de Fischer

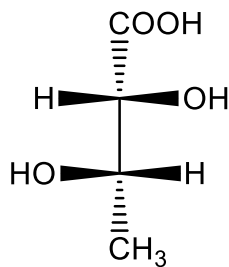
Toutes les liaisons de cette représentation sont projetées selon des traits verticaux en arrière du plan et horizontaux en avant du plan.

La chaîne principale la plus longue doit être présentée verticalement dont le substituant qui contient le degré d'oxydation le plus élevé est placé en haut de la molécule.

Cette représentation est généralement utilisée avec les sucres et les acides aminés.



Projection de Fischer



Représentation projective

### IV.3. Conformères

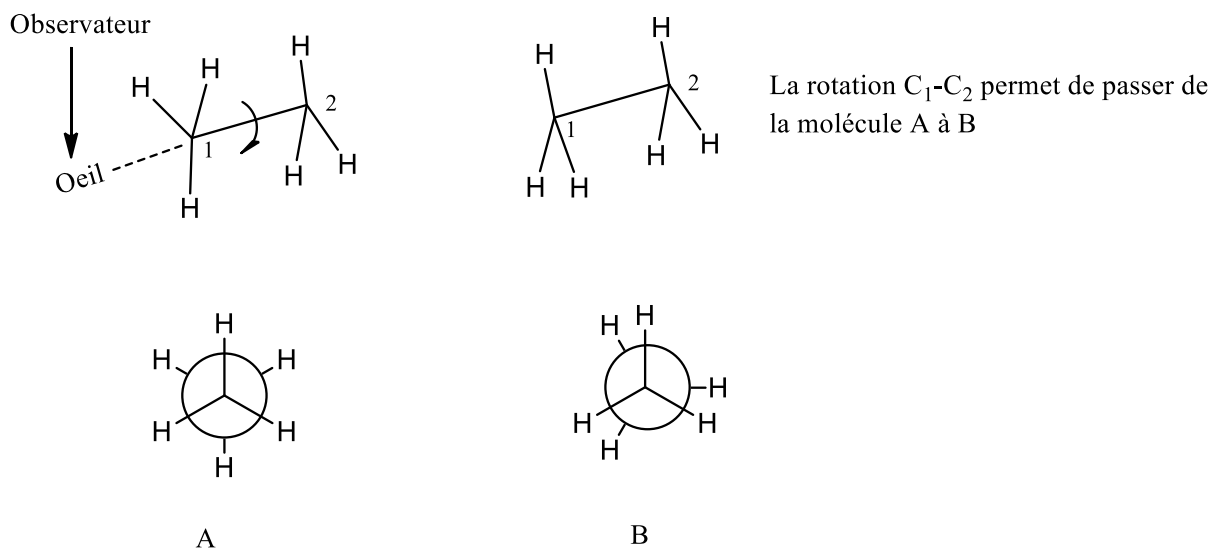
Le passage d'une conformation à une autre ne nécessite pas de rupture de liaison. Elle ne nécessite donc qu'une faible énergie de (3 à 30 kJ.Mol<sup>-1</sup>) de l'ordre de celle que possède la molécule aux températures ordinaires, à cause de l'agitation thermique.

#### IV.3.1 Etude de la conformation de la molécule d'éthane

Les différentes formes obtenues par rotation autour d'une liaison  $\sigma$  sont appelées **conformères** ou **rotamères**.

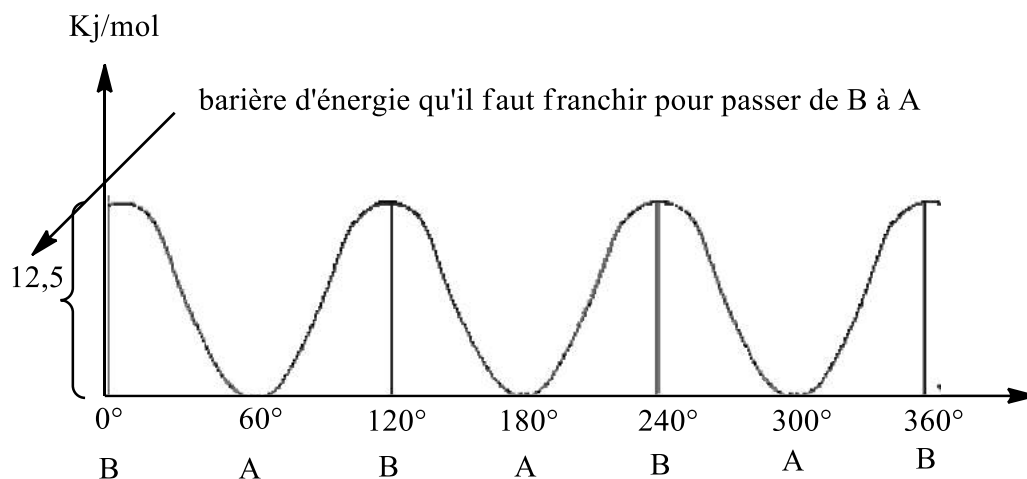
Pour une même molécule, il existe des conformations privilégiées (plus stables) que d'autres. Elles correspondent aux plus faibles valeurs d'énergie potentielle ( $E_p$ ).

La molécule d'éthane en perspective et en projection de Newman est donnée ci-après :



**A** et **B** sont deux stéréoisomères car dans l'espace l'arrangement est différent. La représentation de Newman est très utile dans ce cas, aucune liaison n'est rompue pour passer d'une conformation à une autre.

Il existe une infinité de conformères de l'éthane ou même d'une autre molécule aliphatique qui dépend de la liaison  $\alpha$ .



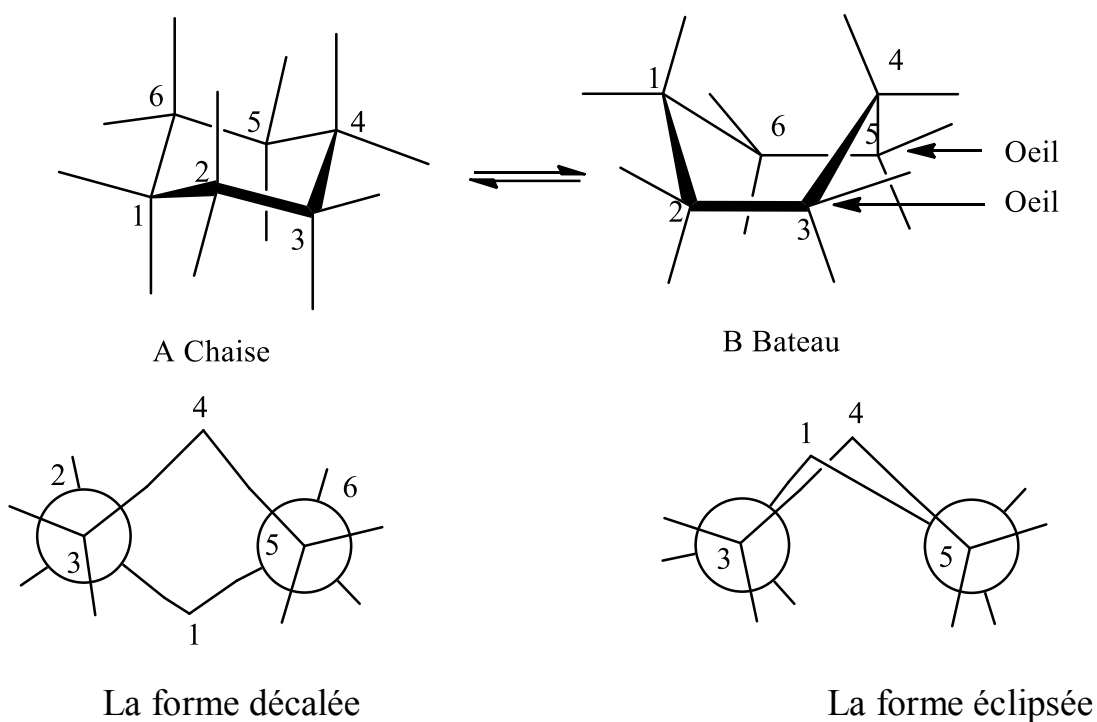
Quand les atomes d'hydrogène sont plus éloignés les effets répulsifs sont minimum donc plus stable avec une faible énergie, on appelle la forme décalée. Lorsqu'ils sont très proches c'est-à-dire instable avec une énergie élevée, on appelle la forme éclipsée.

#### IV.3.2. Etude de la conformation du cyclohexane $C_6H_{12}$

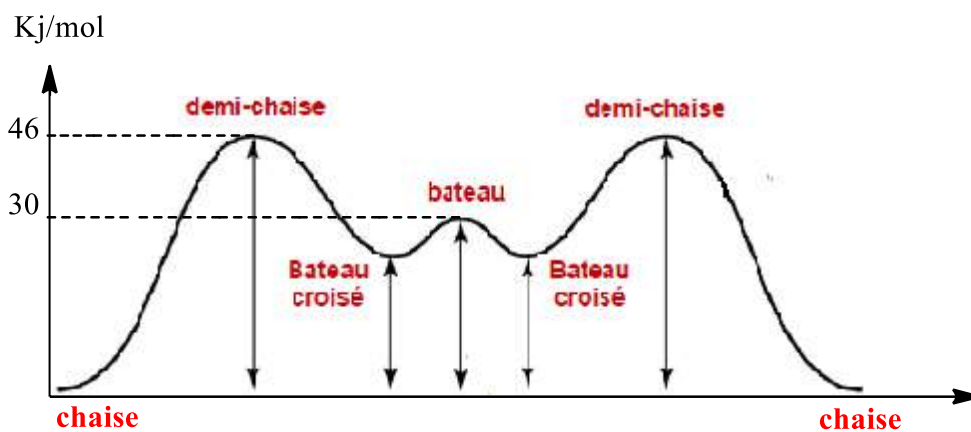
Dans le cas des cycles, la libre rotation est empêchée par l'existence du cycle, il y a flexibilité donc différentes conformations.

On trouve deux conformations extrêmes : une chaise et un bateau en passant par d'autres conformations déformées de chaise et bateau.

*Pour le cyclohexane :*



Pour passer de A à B il faut franchir la barrière de 30 KJ/mol.



#### IV.4. Isomérisie de configuration

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

Les stéréoisomères de configuration ne sont pas superposables, ce sont des espèces isolables qui possèdent des propriétés physico-chimiques différentes et pour passer d'une configuration à une autre il faut rompre les liaisons ce qui demande de grande énergie.

On distingue deux types d'isomérisation de configuration :

- *Isomérisation géométrique*
- *Isomérisation optique.*

#### IV.4. 1. Isomérisation géométrique

Cette isomérisation est appliquée sur les molécules rigides dont la rotation au niveau de la liaison C-C est impossible, il y a deux cas soit la molécule possède des doubles liaisons ou encore des molécules cycliques.

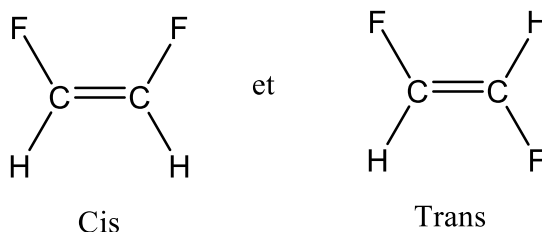
- *Exemple : Les alcènes*

Si les deux carbones de la double liaison portent des substituants différents, on fait appel à des configurations (Cis/Trans) ou (Z/E).

##### IV.4.1.1. Isomérisation CIS-TRANS

*Exemple 1 : Le 1,2-difluoroéthylène*  $\text{FHC}=\text{CHF}$

Il y a deux isomères géométriques possibles :



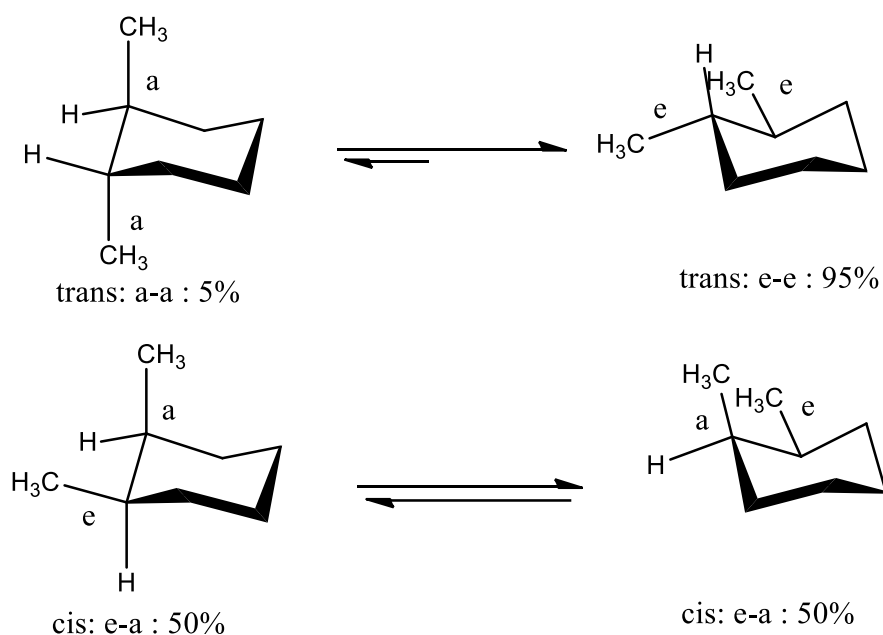
On parle de *Cis* quand les substituants H ou F sont dans un même côté par rapport à la double liaison et de *Trans* s'ils sont de part et d'autre de la double liaison.

## Exemple 2 : 1,2-diméthylcyclohexane

Dans un cycle disubstitué, où les deux substituants sont portés par deux carbones différents, la rigidité du cycle entraîne l'existence de deux isomères cis et trans.

Lorsque les substituants sont du même côté du plan moyen du cycle l'isomère est "cis".

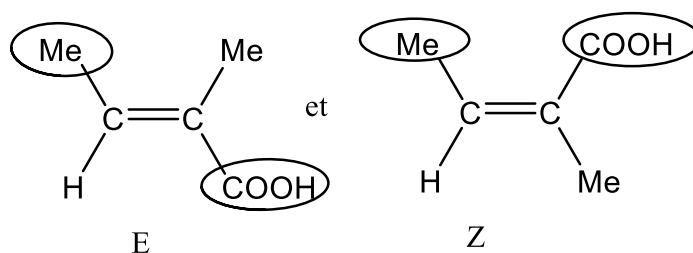
Lorsque les substituants sont de part et d'autre du plan moyen du cycle, l'isomère est "trans".



## IV.4.1.2. Isomérisation Z/E

Si les substituants sont tous différents ; la nomenclature devient Z/E. au lieu de cis/trans.

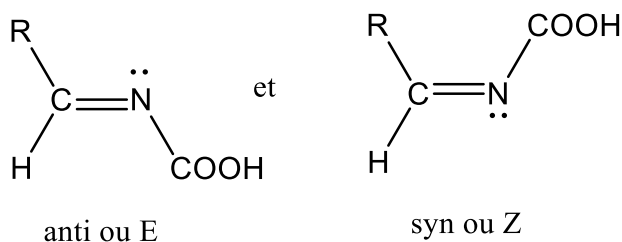
Cette dénomination repose sur les règles de Cahn, Ingold et Prélog (CIP) qui classent les substituants suivant un ordre de priorité décroissant, par la suite on remarque les groupements prioritaires de chaque côté.



Z (de l'allemand "Zusammen" = ensemble), Dans le cas contraire E (de l'allemand "Entgegen" = opposé).

Quand on a un composé à  $n$  doubles liaisons, le nombre d'isomère géométrique est de  $2^n$ .

Dans le cas des C=N, il y a une nouvelle dénomination : syn=Z et anti=E.



Le doublet libre de l'azote est considéré comme un substituant mais le plus faible ou dernier.

## IV.4. 2. Isomérisation optique

### IV.4.2.1. Chiralité

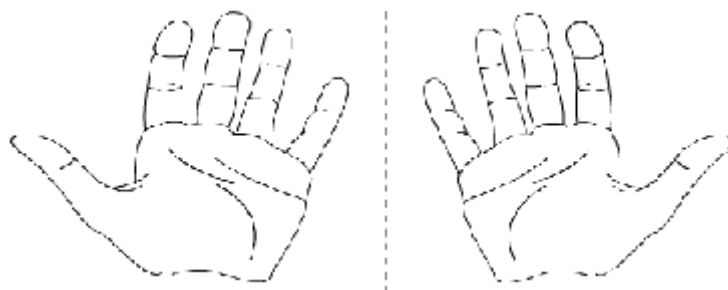
Le terme chiralité est dérivé du nom grec kheir (kheir, main) et caractérise deux objets qui, comme une main droite et une main gauche, sont différents tout en paraissant similaires.

La distinction ne réside pas dans des dimensions ou des formes respectives. Une main gauche et une main droite ne peuvent être amenées en superposition, elles se déduisent l'une de l'autre par une symétrie par rapport à un plan.

Presque tous les constituants chimiques des systèmes vivants sont chiraux : polypeptides, protéines, glucides, acides nucléiques. La chiralité est une des caractéristiques des organismes vivants.

Exemple :

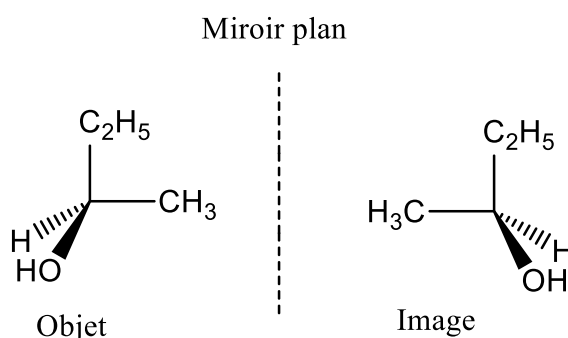
- *La main est un objet chiral : la main droite et la main gauche ne sont pas superposables.*



*Une molécule est dite chirale si elle n'est pas superposable à son image par rapport à un miroir plan.*

- *Molécule contenant un carbone asymétrique.*

Un carbone  $sp^3$  est asymétrique s'il possède quatre substituants différents. Il est noté  $C^*$ . L'objet d'une molécule qui contient un  $C^*$  n'est pas superposable à son image par rapport à un miroir plan. On dit qu'il forme un couple d'énantiomères ou isomères optiques. Deux énantiomères d'une molécule ont leurs propriétés physiques et chimiques identiques mais des activités inverses sur la lumière polarisée.

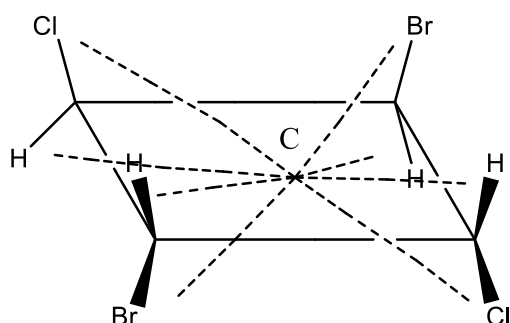


Les 2 stéréoisomères, image non superposée sont des isomères optiques.

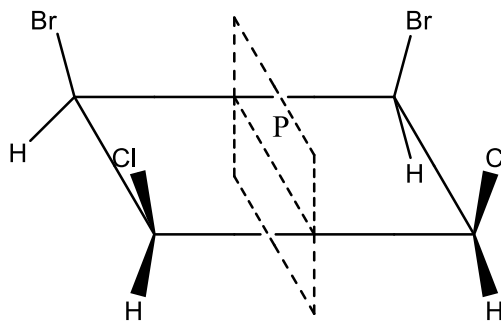


**Remarque** : Certaines molécules possèdent des carbones chiraux, mais sont toutefois superposables à leur image dans un miroir (centre ou plan de symétrie).

Les molécules suivantes possèdent plusieurs carbones asymétriques.



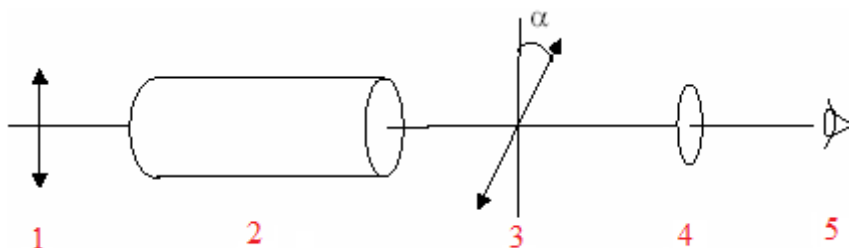
Centre de symétrie



Plan de symétrie

#### IV.4.2. Activité optique

L'activité optique est mesurée à l'aide d'un polarimètre. Pour cela la substance chirale placée dans la cuve du polarimètre.



- (1) : Lumière polarisée
- (2) : Cellule contenant l'échantillon
- (3) : Plan de polarisation ayant subi une rotation
- (4) : Analyseur
- (5) : Observateur

Si un faisceau de lumière polarisée traverse une cuve contenant un des énantiomères d'une substance chirale, à la sortie de la cuve on observe une déviation du plan de polarisation de la lumière d'un angle  $\alpha$ . On dit alors que la substance a fait tourner le plan de déviation de la lumière polarisée d'un angle  $\alpha$ , donc elle est optiquement active ou chirale.

De très nombreux composés, sous des états physiques différents, sont optiquement actifs: quartz (solide), essence de térébenthine, des halogénoalcanes (liquide), vapeur de camphre (gaz)...etc.

Mais cette propriété est plutôt exploitée en solution, le solvant étant choisi inerte sur la lumière polarisée (eau).

Dans ce cas, on a la **loi de Biot**: Pour caractériser une substance optiquement active on définit son pouvoir rotatoire spécifique :

$$\alpha = [\alpha_0] \cdot l \cdot c$$

$\alpha$  : angle de déviation en ( $^{\circ}$ )

$l$  : longueur de la cuve qui contient la substance (dm)

$c$  : concentration de la substance chirale (g/ml)

Lorsque l'énantiomère fait tourner le plan de polarisation de la lumière polarisée vers la droite ou ( $\alpha$  est positif), l'énantiomère est dit *dextrogyre* ou (d) ou (+). Dans le cas contraire, vers la gauche il est dit *lévogyre* ou (l) ou (-).

Dextro = droite      Laevus = gauche

Ainsi l'un des deux énantiomères d'une molécule va dévier la lumière polarisée dans un sens, tandis que l'autre énantiomère va la dévier en sens contraire, d'où leurs noms isomères optiques ou inverses optiques.

*Un mélange racémique est optiquement inactif car il contient deux énantiomères en quantité équimolaire et à un pouvoir rotatoire nul, il est noté par ( $\pm$ ).*

#### IV.4.2.3. Nomenclature R,S

Dans une molécule chirale, la disposition spatiale des 4 substituants du carbone asymétrique symbolisé par  $C^*$  est appelée configuration absolue.

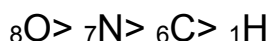
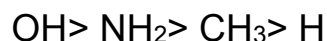
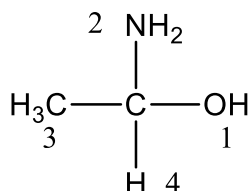
Pour distinguer les deux énantiomères d'un composé chiral, on détermine la configuration absolue du  $C^*$  de chaque énantiomère. Ces configurations sont dites le plus souvent R (*Rectus*) ou S (*Sinister*).

Dans tous les cas, la nature de la configuration adoptée par convention, sur la base d'un classement par rang de priorité des substituants (règles de Cahn, Ingold et Prelog), est indépendante du pouvoir rotatoire mesuré expérimentalement (un énantiomère de configuration S peut être lévogyre ou dextrogyre et inversement).

Les règles qui permettent de déterminer l'ordre de priorité des quatre substituants sont les suivantes :

- Composé avec un seul C\*

1°) On classe les 4 substituants du C\* par ordre de priorité décroissant selon les règles de CIP (1>2>3>4).



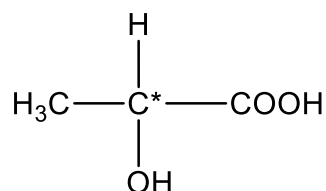
Pour deux atomes isotopes la priorité diminue avec la masse (D > H).

2°) On regarde le C\* selon l'axe opposé au substituant classé 4<sup>ème</sup>.

3°) Si pour passer du substituant 1<sup>er</sup> au substituant 2<sup>ème</sup> puis au 3<sup>ème</sup>, on tourne dans le sens des aiguilles d'une montre. On a la configuration R (Rectus : droite). Si on tourne dans le sens inverse c'est S (Sinister : gauche).

Cette configuration est appliquée si le 4<sup>ème</sup> substituant est en arrière du plan mais s'il est en avant du plan, le sens contraire est adopté.

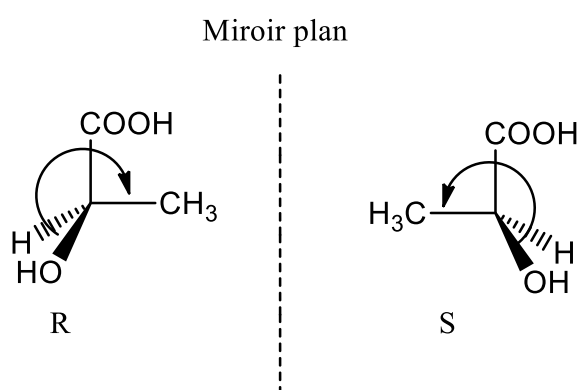
Exemple : soit la molécule suivante : Acide 2-hydroxypropanoïque



1C\* → deux énantiomères

D'après la règle de CIP : OH > COOH > CH<sub>3</sub> > H

La représentation des deux énantiomères selon Cram et Fischer est la suivante :



Les configurations R et S n'ont aucun rapport avec d et l, ces derniers sont déterminés expérimentalement.

En chimie des sucres et des acides aminés, ces configurations sont quelques fois dites L ou D.

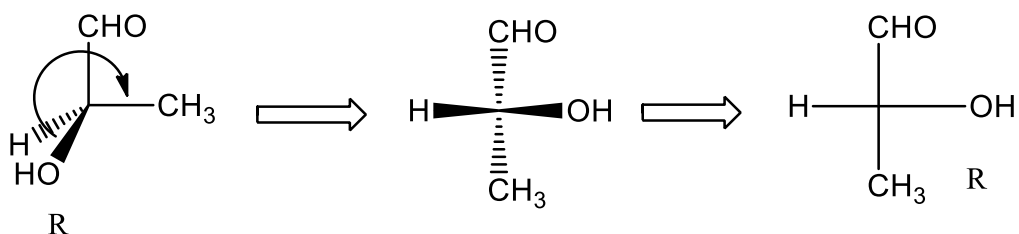
*La représentation de Fischer suit les règles suivantes :*

On écrit verticalement la chaîne carbonée principale en plaçant en haut le carbone le plus oxydé. Les liaisons dirigées vers l'observateur sont placées sur l'horizontal et les liaisons dirigées vers l'arrière sont placées sur la verticale.

- *Si le substituant 4 est placé sur la verticale on lit directement : 1→2→3 (vers la droite on a R, vers la gauche c'est S).*

- Si le substituant 4 est sur l'horizontal on prend le sens 1→2→3 puis on inverse ce sens pour trouver soit **R** soit **S**.

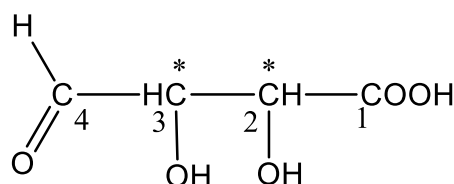
Dans l'exemple suivant la représentation est la suivante :



- Composé avec plusieurs carbones asymétriques C\*

Si la molécule contient **n** carbones asymétriques le nombre total de stéréoisomères possibles est **2<sup>n</sup>**.

Soit la molécule suivante :



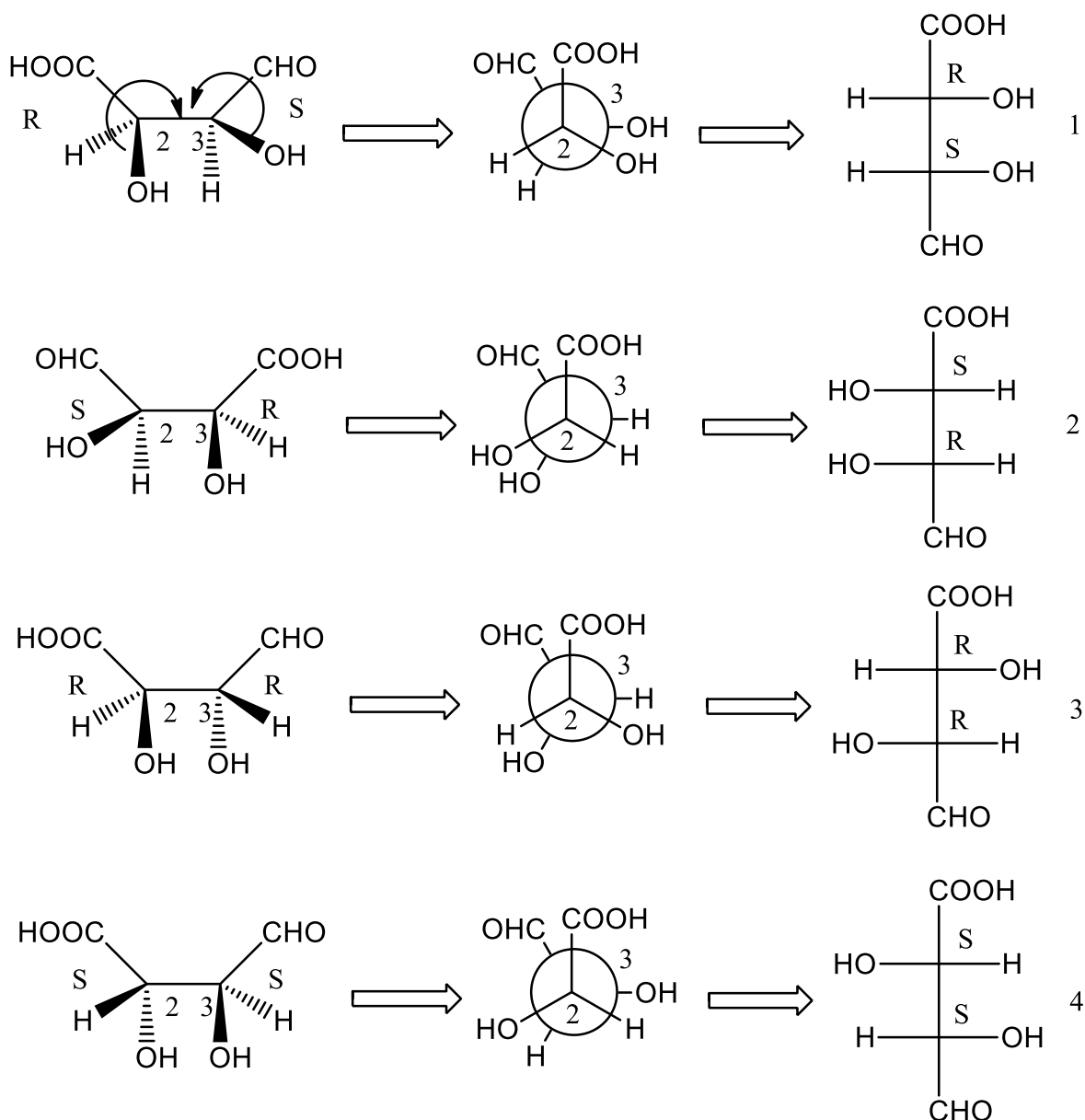
Cette molécule contient 2 carbones asymétriques C<sub>2</sub>\* et C<sub>3</sub>\* c'est-à-dire 2<sup>n</sup>=2<sup>2</sup>=4 stéréoisomères.

Le classement des 4 substituants de chaque carbone asymétrique selon (CIP) est le suivant :



Les 4 stéréoisomères possibles sont : (2R, 3R); (2S, 3S); (2R, 3S); (2S, 3R).

La projection de la molécule selon Cram, Fischer et Newman :



(1, 2) et (3, 4) sont des couples d'énantiomères.

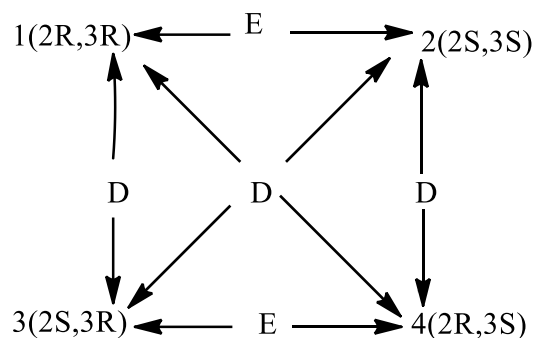
Les stéréoisomères de chacun des couples suivants : (1, 3) ; (1, 4) ; (2, 3) et (2, 4) diffèrent l'un de l'autre par la configuration absolue d'un seul C\*, ils forment des couples de diastéréoisomères.

Deux diastéréoisomères ont des propriétés physiques et chimiques différentes. Leur mélange équimolaire est optiquement actif. Leur séparation se fait par les méthodes classiques (distillation...).

Pour présenter les relations d'énantiomérisation et de diastéréoisomérisation, il est commode d'utiliser un schéma comme ci-après :

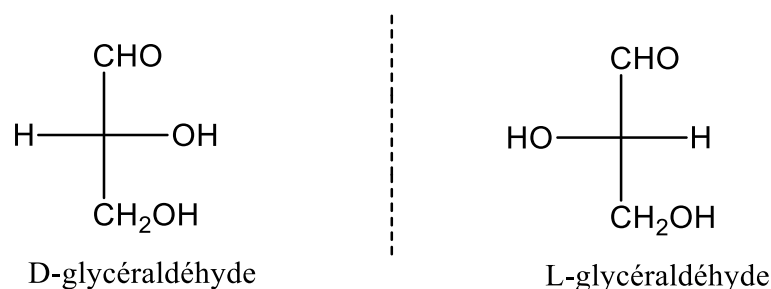
**E** : Enantiomères

**D** : Diastéréoisomères



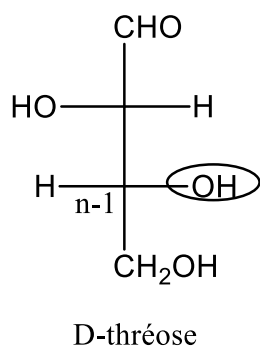
#### IV.4.2.4. Nomenclature D et L de Fischer

Cette nomenclature est utilisée dans la série des oses et des acides aminés.

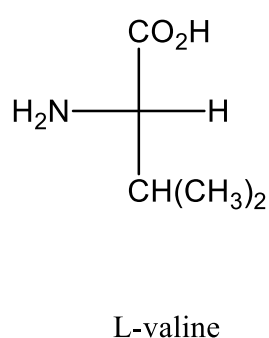
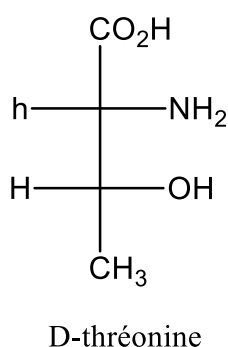


Selon la projection de Fischer quand  $-OH$  se situe à droite on a la nomenclature D, s'il est situé à gauche on a L.

Par référence au D-glycéraldéhyde, si une molécule appartient à la famille des oses et contient plusieurs  $C^*$ , le  $-OH$  du carbone (n-1) est situé à droite.



Le groupe amino est pris comme référence dans le cas des acides aminés :



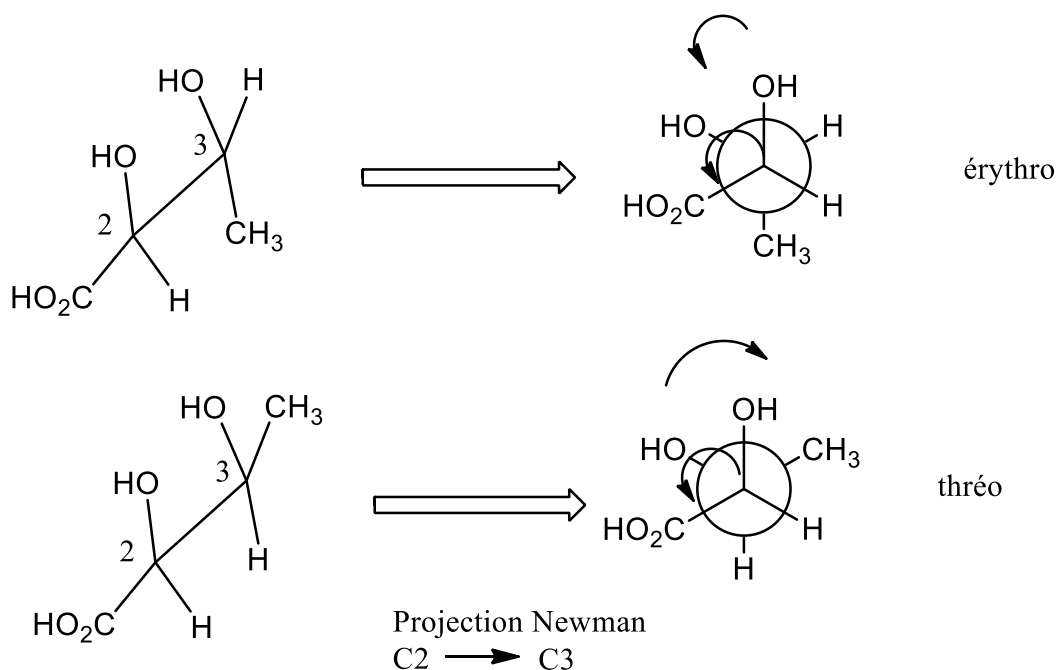
La plupart des acides aminés jouant un rôle dans les processus biologiques appartiennent à la série L.

#### IV.4.2.5. Nomenclature érythro- thréo-méso

Deux carbones asymétriques doivent avoir au minimum deux couples de substituants identiques.

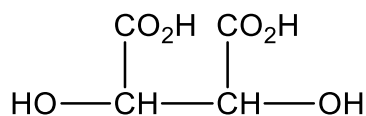
On appelle érythro si les sens de rotation sont identiques pour chaque carbone asymétrique selon (CIP) et si les sens de rotation sont opposés on aura le thréo.



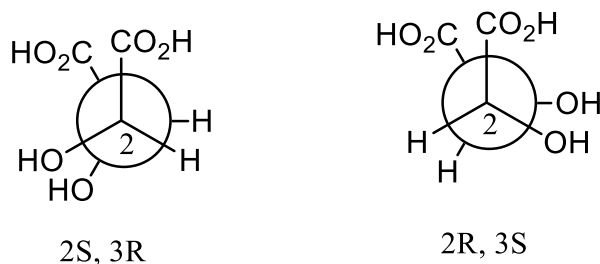


Dans le cas des substituants identiques

L'acide 2,3 dihydroxybutane-1,4-dioïque (appelé acide tartrique) possède également deux carbones symétriques mais les isomères (2R, 3S) et (2S, 3R) sont identiques car les substituants des deux carbones sont les mêmes.



Dans la représentation de Newman, la conformation éclipsée montre que la molécule possède un plan de symétrie (perpendiculaire à la liaison C2 – C3):

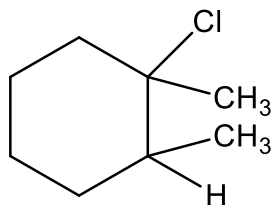


Cette molécule n'est donc pas chirale (elle est superposable à son image dans un miroir) malgré qu'elle possède 2C\* elle est appelée **méso** optiquement inactive.

**Remarque :**

Il est possible de rencontrer des carbones asymétriques dans les cycles.

Par exemple, le 1-chloro-1,2-diméthylcyclohexane possède deux carbones asymétriques : Il y aura donc quatre stéréoisomères.



## **Bibliographie**

- E. Chelain, N. Lubin-Germain, J. Uziel, Chimie Organique Dunod, 2<sup>ème</sup> édition, 2012.
- MISEUR L., « La Chimie.net », [en ligne] <<http://www.lachimie.net>>, 2016.
- [https://fr.wikipedia.org/wiki/Effet\\_inductif](https://fr.wikipedia.org/wiki/Effet_inductif)
- McMurry, John, Chimie Organique, les grands principes, Dunod, 2000.
- Solomons, Graham et Fryhle, Craig. Chimie Organique, Dunod 7<sup>ème</sup> édition, 2000.
- Arnaud, Paul. Cours de Chimie Organique, Dunod, 18<sup>ème</sup> édition, 2009.
- C. OUAHES, Chimie Organique.