



UNIVERSITE CADI AYYAD
Faculté Polydisciplinaire
Safi

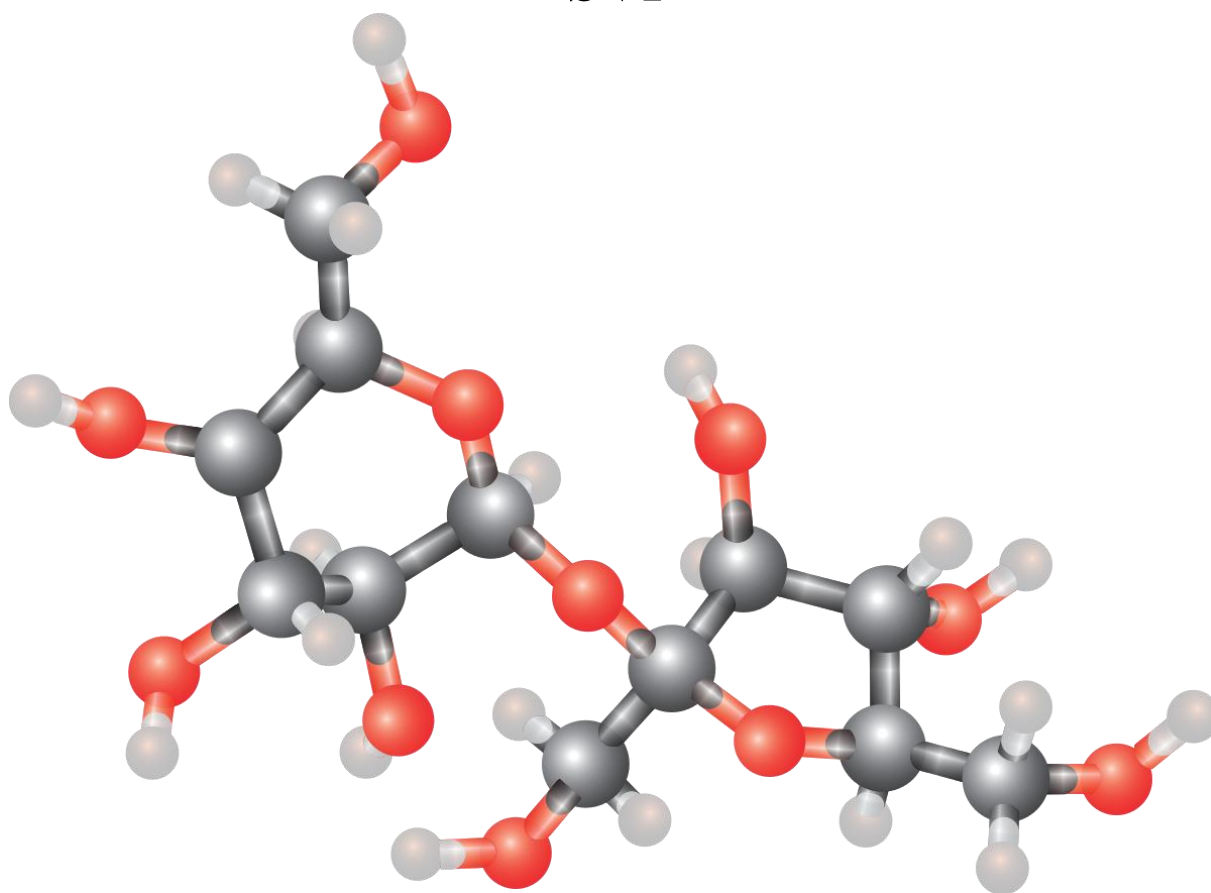


Département de Chimie

COURS DE CHIMIE ORGANIQUE

Semestre 2

SVI



Préparé par :

Moulay Rachid LAAMARI

2016-2017

SOMMAIRE

Chapitre I : INTRODUCTION A LA CHIMIE ORGANIQUE

I/ COMPOSES ORGANIQUES

II/ NATURE ELECTRONIQUE DES LIAISONS EN CHIMIE ORGANIQUE

II-1- Orbitales atomiques (OA)

II-2- Valence du carbone

II-3- Hybridation du carbone

II-4- Liaisons covalentes

II-5- Comparaison entre sp^3 , sp^2 et sp du carbone

II-6- Résumé des hybridations du carbone, de l'azote et de l'oxygène

Chapitre II : ECRITURE DES FORMULES ET FONCTIONS EN CHIMIE ORGANIQUE

I/ ECRITURE DES FORMULES

I-1- Formule brute

I-2- Formule développée plane (FDP)

I-3- Formule semi-développée (FSD)

I-4- Formule simplifiée (FS)

II/ DIVERSES FONCTIONS ET GROUPEMENT FONCTIONNELS

II-1- Valence d'une fonction

II-2- Principales fonctions organiques

II-2-4- Fonctions tétravalentes

Chapitre III : PRINCIPALES REGLES DE NOMENCLATURE DES COMPOSES ORGANIQUES

I/ NOMENCLATURE DES ALCANES ACYCLIQUES

I-1- Alcanes à chaîne linéaire

I-2- Alcanes à chaîne ramifiée

II/ NOMENCLATURE DES HYDROCARBURES ACYCLIQUES INSATURES

II-1- Les alcènes : C_nH_{2n}

II-2- les alcynes : C_nH_{2n-2}

III/ NOMENCLATURE DES DERIVES HALOGENES (R-X)

IV/ NOMENCLATURE DES COMPOSES CYCLIQUES

IV-1- Les homocycles

IV-2- Les cycles aromatiques

IV-3- Les hétérocycles

V/ NOMENCLATURE DES FONCTIONS SIMPLES ET MULTIPLES

V-1- Les alcools : R-OH

V-2- Les éthers (oxydes) : R-O-R'

V-3- Les amines

V-4- Les cétones : R-COR' avec R et R' \neq H

V-5- Les aldéhydes : R-CHO

V-6- Acides carboxyliques : R-COOH

V-7- Dérivées des acides carboxyliques

VI/ NOMENCLATURE DES COMPOSES A PLUSIEURS FONCTIONS

Chapitre IV : ISOMERIE PLANE

I/ ISOMERIE DE CONSTITUTION

I-1- Isomérisation d'enchaînement ou de squelette

I-2- Isomérisation de position

I-3- Isomérisation de fonction

II/ ISOMERIE TAUTOMERIE

II-1-Tautomérisation des aldéhydes et des cétones

II-2-Tautomérisation des amides

II-3-Tautomérisation des imines

Chapitre V : STEREOCHIMIE ISOMERIE CONFORMATIONNELLE

I/ REPRESENTATION DES MOLECULES ACYCLIQUES

I-1- Molécule contenant un carbone sp^3

I-2- Molécule contenant deux carbones sp^3

I-3- Analyse conformationnelle des chaînes saturées
aliphatiques

II/ REPRESENTATION DES MOLECULES CYCLIQUES SATUREES

II-1- Cyclopropane

II-2- Cyclobutane

II-3- cyclopentane

II-4- Cyclohexane

Chapitre VI : ISOMERIE OPTIQUE

I/ CHIRALITE

II/ MOLECULES CONTENANT UN SEUL CARBONE ASYMETRIQUE

III/ CONFIGURATIONS ABSOLUES R ET S

III-1- Règles de Cahn-Ingold et Prelog

III-2- Examen de la molécule

III-3- Projection de Fischer

IV/ Composés CONTENANT deux carbones asymétriques

IV-1- Molécules possédant deux *C différents

IV-2- Molécules possédant deux *C identiques

CHAPITRE VII : ISOMERIE GEOMETRIQUE CIS-TRANS OU Z-E

I/ ISOMERIE GEOMETRIQUE POUR LES ALCENES

I-1- ISOMERIE CIS-TRANS

I-2- ISOMERIE Z-E

II/ ISOMERIE GEOMETRIQUE CIS-TRANS POUR LES CYCLOALCANES

II-1- DIMETHYLCYCLOBUTANE

II-2- DIMETHYLCYCLOHEXANE

CHAPITRE VIII : EFFETS ELECTRONIQUES

I/ EFFET INDUCTIF

I-1- EFFET INDUCTIF ATTRACTEUR D'ELECTRONS (-I)

I-2- EFFET INDUCTIF DONNEUR D'ELECTRONS (+I)

I-3- CONSEQUENCES DES EFFETS INDUCTIFS

II/ CONJUGAISON ET AROMATICITE

II-1- CONJUGAISON

II-2- AROMATICITE

III/ EFFET MESOMERE

III-1- EFFET MESOMERE ATTRACTEUR (-M)

III-2- EFFET MESOMERE DONNEUR (+M)

Chapitre I : INTRODUCTION A LA CHIMIE ORGANIQUE

I/ COMPOSES ORGANIQUES

Les composés organiques sont des composés qui contiennent essentiellement du carbone sauf le monoxyde de carbone (CO), le dioxyde de carbone (CO₂), les carbonates (K₂CO₃, Na₂CO₃, NaHCO₃), les cyanures (KCN, NaCN), le dissulfure (CS₂) et les carbures (CaC₂) qui sont des composés inorganiques.

Les composés organiques sont formés de **liaisons covalentes**. Ils sont rarement soluble dans l'eau et se décomposent facilement par la chaleur. Leurs densités sont voisines de l'unité.

II/ NATURE ELECTRONIQUE DES LIAISONS EN CHIMIE ORGANIQUE

Pour décrire la nature des liaisons C-C et/ou C-H, on utilise la notion d'orbitale atomique (OA) et d'orbitale moléculaire (OM). Les formes d'OA dépendent des **nombre quantiques n, l et m** (voir cours de chimie générale I S1).

n : nombre quantique principale $n > 0$, il détermine la distance moyenne entre l'électron et le noyau, il définit la couche (orbitale) occupée par l'électron.

l : $0 \leq l < n$, nombre quantique secondaire ou azimutal, il définit la sous couche, et caractérise la forme de l'orbitale atomique.

$l = 0$ orbitale s

$l = 1$ orbitale p, etc.

m : $-l \leq m \leq l$, nombre quantique magnétique, il définit la case quantique, à un niveau l correspond $(2l + 1)$ valeurs (cases) de m .

II-1- Orbitales atomiques (OA)

L'OA est l'espace autour du noyau dans lequel il y a une grande probabilité de trouver l'électron. Les orbitales les plus importantes en chimie organique sont s et p.

II-1-1- L'atome de carbone

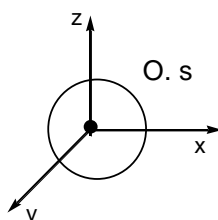
L'atome de carbone occupe une position centrale dans le tableau de la classification périodique des éléments. Il a sa couche externe à moitié remplie. Pour compléter sa couche périphérique, il pourra se lier à lui même et/ou à d'autres éléments.

| | | | | | | | |
|----|----|----|----------------|---|---|----|----|
| H | | | | | | | He |
| Li | Be | B | ⁶ C | N | O | F | Ne |
| Na | Mg | Al | Si | P | S | Cl | Ar |

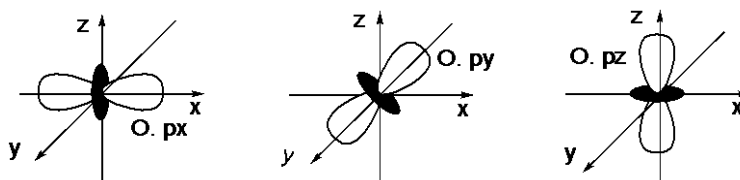
Le numéro atomique du carbone est 6 par conséquent sa structure électronique est $1s^2 2s^2 2p^2$.

II-1-2- Formes des OA du carbone

L'orbitale s ($l = 0$) a une symétrie sphérique.



L'orbitale p ($l = 1$ donc $m = -1, 0, 1$) correspond à 3 orbitales p_x , p_y et p_z . Ces dernières ont chacune deux lobes et leurs axes de symétrie respectifs Ox, Oy et Oz sont perpendiculaires entre eux.

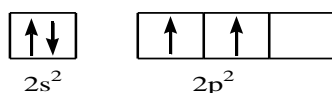


Remarque: Le noyau se trouve à l'origine des trois axes.

II-2- Valence du carbone

La valence d'un élément est le nombre de liaisons qu'il peut établir avec d'autres éléments, elle est égale au nombre d'électrons célibataires.

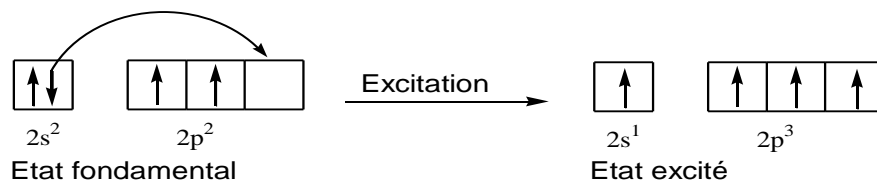
La configuration électronique externe du carbone à l'état fondamental est $2s^2 2p^2$.



Cette valence ($V_C = 2$) permet la formation des molécules instables car la couche périphérique du carbone est incomplète ($6e^-$, il faut $8e^-$).

Exemple : CCl_2

Pour respecter la règle de l'**Octet** ($8e^-$ sur la couche externe), le carbone doit faire 4 liaisons donc il doit avoir 4 électrons célibataires sur sa couche externe ($V_C = 4$). Pour cela, le carbone doit être dans un état excité c-à-d un électron de la sous couche 2s passe à la sous couche 2p.

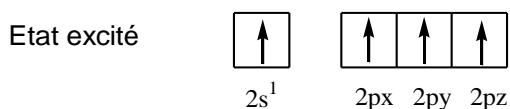


Exemple : CH_4 ($8e^-$ autour du carbone donc sa couche périphérique est saturée).

Cette hypothèse **de l'état excité** permet d'expliquer la **tétravalence du carbone** ($V_C = 4$) mais non pas sa **géométrie** qui se traduit par l'**hypothèse d'hybridation**.

II-3- Hybridation du carbone

Une combinaison linéaire des OA conduit aux orbitales dites **orbitales hydrides** (OH) spatialement et énergétiquement équivalentes entre elles.

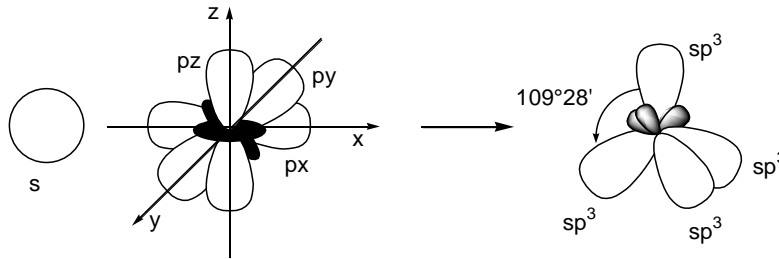


Par des différentes combinaisons linéaires des OA du carbone, on peut avoir 3 types d'hybridation sp^3 , sp^2 et sp .

II-3-1- Hybridation sp^3

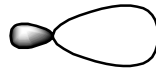
L'expérience montre que les quatre liaisons C-H du méthane (CH_4) sont identiques et indiscernables. Chacune forme avec les trois autres le même angle de $109^\circ 28'$. Pour expliquer cette réalité, il faut que les 4 OA (2s, 2px, 2py et 2pz) du carbone subissent une combinaison linéaire pour donner 4 orbitales hydrides (OH). Cette combinaison met en jeu **une** orbitale s et **3** orbitales p pour conduire à **quatre** orbitales hydrides **sp^3** équivalentes.





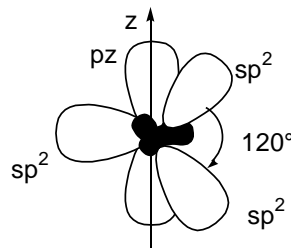
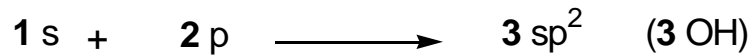
Le carbone hybridé **sp³** possède une **géométrie tétraédrique**.

Remarque: L'orbitale hybride est formée par une grande et une petite lobe.



II-3-2- Hybridation **sp²**

La combinaison linéaire met en jeu **une** orbitale s et **deux** orbitales p pour conduire à **trois** orbitales hybrides **sp²** équivalentes dont leurs axes de symétrie forment des angles de 120°. L'orbitale 2pz, non hybridée, reste inchangée et son axe de symétrie est perpendiculaire au plan des axes des orbitales hybrides sp².

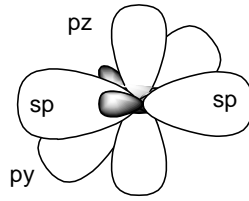


Le carbone hybridé **sp²** possède une **géométrie triangulaire**.

II-3-3- Hybridation **sp**

Elle met en jeu **une** orbitale s et **une** orbitale p pour conduire à **deux** orbitales hybrides **sp** dont les axes forment un angle de 180° et sont confondus. Les deux autres orbitales atomiques p (py et pz) restent naturelles et sont perpendiculaires aux deux orbitales hybrides sp.





Le carbone hybridé **sp** possède une **géométrie linéaire**.

II-4- Liaisons covalentes

Le carbone, situé sur la colonne centrale de la classification périodique, peut se lier à des éléments électronégatifs aussi bien qu'aux électropositifs et peut se lier à lui même, aux éléments de la même colonne et à l'hydrogène par des liaisons covalentes σ et π .

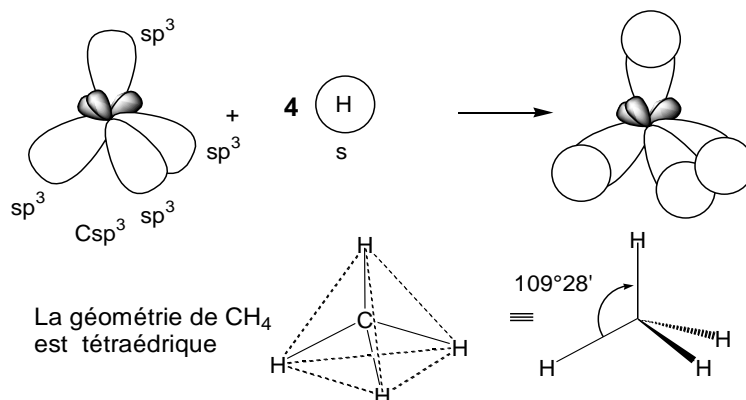
Une **liaison covalente** σ vient du **recouvrement axial** de deux orbitales hybrides (sp , sp^2 , sp^3) dans le cas de la liaison C-C, et d'une orbitale hybride et une orbitale s dans le cas de la liaison C-H.

Une **liaison covalente** π vient du **recouvrement latéral** d'orbitale atomique p. Il se fait en dehors de l'axe de la liaison.

II-4-1- Recouvrement axial

Le recouvrement axial se fait selon l'axe de la liaison et il est symétrique par rapport à ce même axe. Il aboutit à la formation de liaison covalente σ .

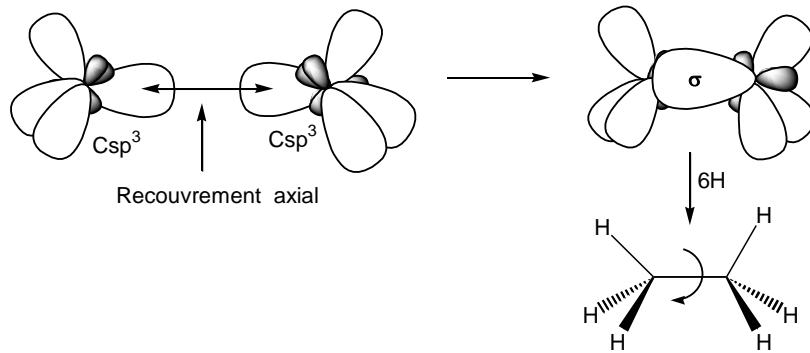
Exemple 1 : méthane CH_4 (4σ)



Conclusion : Un atome de carbone entouré de 4 liaisons σ est hybridé en sp^3 .

Exemple 2 : éthane CH_3-CH_3

Chaque carbone est entouré de 3 liaisons σ (C-H) et une liaison σ (C-C).

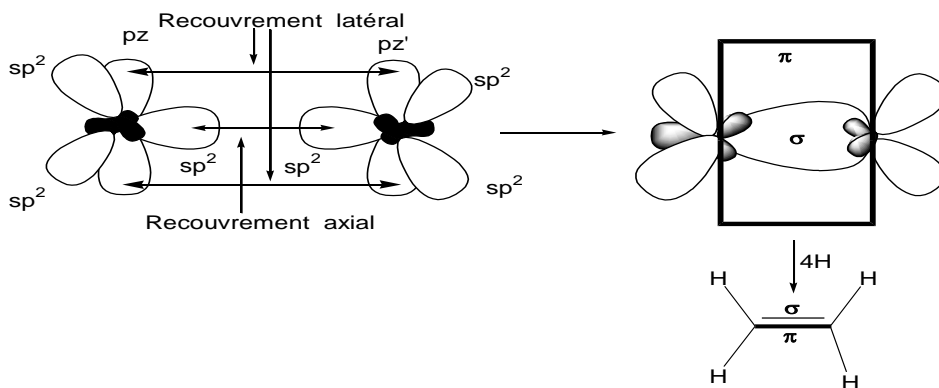


Le recouvrement axial C-C n'étant pas modifié par rotation de la molécule autour de la liaison C-C; il y a la libre rotation autour de la liaison σ .

II-4-2- Recouvrement latéral

Il se fait en dehors de l'axe de la liaison et conduit à des liaisons π .

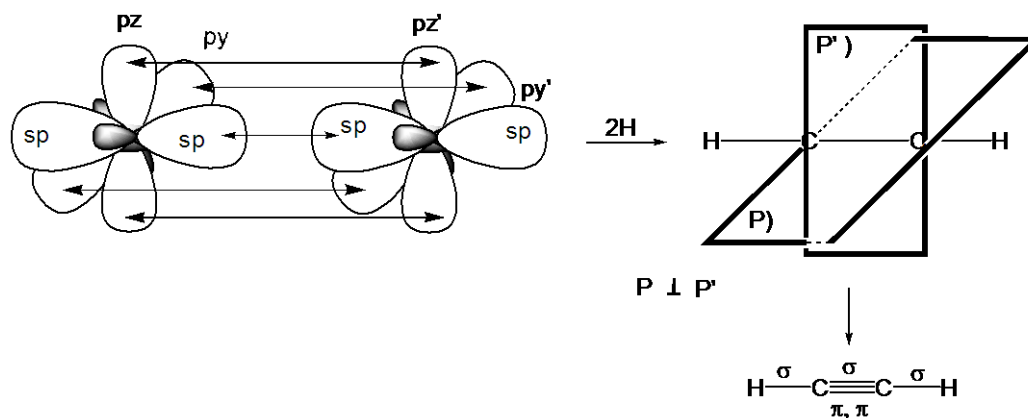
Exemple 1 : éthylène $\text{CH}_2=\text{CH}_2$



Les deux orbitales $2p_z$ et $2p_z'$ non hybridées se recouvrent latéralement pour former une orbitale moléculaire (OM) correspondant à une liaison de type π . Le recouvrement latéral impose aux orbitales $2p_z$ et $2p_z'$ d'être parallèles. la liaison π bloque la rotation autour de la liaison C-C.

Conclusion : Un carbone hybridé sp^2 est entouré de 3 liaisons σ et une liaison π . Le carbone sp^2 se trouve dans les molécules insaturées (doubles liaisons : C=O, C=S, C=N, C=C).

Exemple 2 : acétylène HCCH



Les orbitales $py//py'$ et $pz//pz'$ se recouvrent latéralement pour conduire respectivement à deux liaisons π perpendiculaires entre elles. Les trois liaisons σ de l'acétylène sont colinéaires donc la molécule est linéaire.

Conclusion Un carbone hybridé sp est entouré de 2 π et 2 σ . Il se trouve dans les molécules avec triple liaison et des molécules du genre $C=C=C$, $C=C=O$, $C=C=N^-$, $C=C=S$.

II-5- Comparaison entre sp^3 , sp^2 et sp du carbone

L'orbitale hybride sp^3 est constituée de 25% de caractère s et de 75% de caractère p . Lorsque le caractère s de l'OH augmente on constate :

- Aspect énergétique

L'énergie de l'OH diminue car l'énergie d'une OA ns est plus faible que celle d'une OA np .

- Aspect géométrique

L'angle entre les liaisons augmente, on passe de $109^\circ 28'$ à 120° puis à 180° .

II-6- Résumé des hybridations du carbone, de l'azote et de l'oxygène

Le tableau ci-dessous rassemble les différents types d'hybridation du carbone, de l'azote et de l'oxygène.

| | | | |
|--|--------|--------|------|
| | sp^3 | sp^2 | sp |
|--|--------|--------|------|

| | | | |
|---|-------------------------------|--------------------------------------|------------------------------------|
| C | 4σ | $3 \sigma + 1 \pi$ | $2 \sigma + 2 \pi$ |
| N | $3\sigma + 1$ doublet libre | $2\sigma + 1\pi + 1$ doublet libre | $1\sigma + 2\pi + 1$ doublet libre |
| O | $2\sigma + 2$ doublets libres | $1\sigma + 1\pi + 2$ doublets libres | |

Chapitre II : ECRITURE DES FORMULES ET FONCTIONS EN CHIMIE ORGANIQUE

Pour écrire une molécule organique, il faut respecter la valence des atomes qui constitue cette molécule.

$$V_C = 4, \quad V_N = 3, \quad V_O = 2, \quad V_H = V_{(F, Cl, Br, I)} = 1.$$

I/ ECRITURE DES FORMULES

En chimie organique, il y a 4 façons de l'écriture des formules :

- Formule brute,
- Formule développée plane,
- Formule semi-développée,
- Formule simplifiée.

I-1- Formule brute

Elle nous renseigne uniquement sur le nombre et la nature d'atomes que contient la molécule, elle est de la forme $C_xH_yO_zN_tX_w$ avec $X = Cl, Br, I, F$.

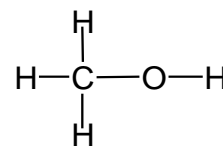
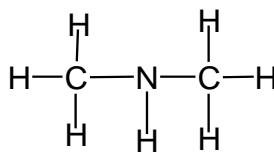
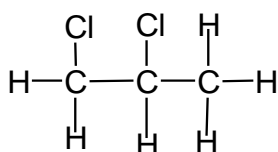
Exemple :

- La formule brute de l'urée est CH_4N_2O , elle contient (1C, 4H, 2N, 1O).
- C_3H_6O , elle contient 3C, 6H et 1O.

Cette écriture ne présente que peu d'intérêt car elle ne donne aucune indication sur la façon dont les atomes sont disposés entre eux. En fait, il existe plusieurs manières non équivalentes d'arranger les atomes les uns par rapport aux autres.

I-2- Formule développée plane (FDP)

Tous les atomes et toutes les liaisons sont représentés sur la surface plane d'une feuille.



Les formules développées planes représentent l'ordre d'arrangement de ces atomes dans une molécule, mais non pas leur orientation réelle dans l'espace.

I-3- Formule semi-développée (FSD)

Dans cette écriture, on élimine les liaisons C-H, N-H et O-H.

Exemples: CH₃-CH₃, CH₃-CH₂-CH₂-NH₂, CH₃-CH₂-OH

Si en plus, on élimine les liaisons C-C, C-N, C-O ... ces formules deviennent des formules compactes.

Exemples: CH₃CH₂CH₂CH₃, CH₃CH₂OH, CH₃NHOH

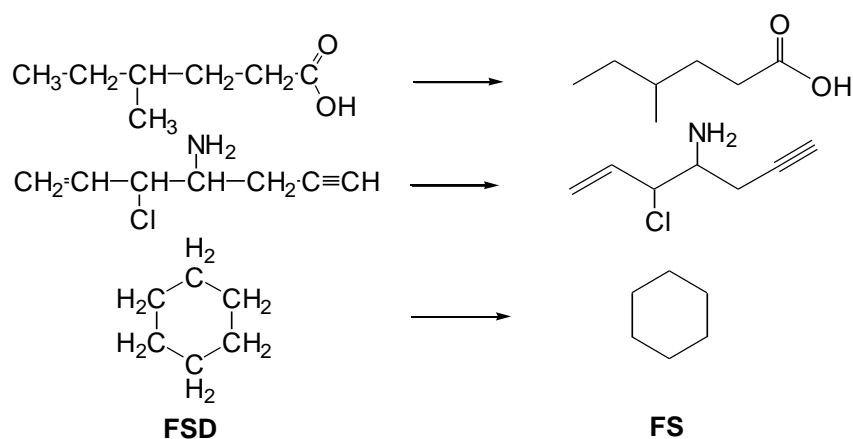
I-4- Formule simplifiée (FS)

Du point de vue pratique et de simplification des écritures, on utilise pour les chaînes carbonées et les cycles des formules simplifiées.

Dans ces formules, on ne garde que le squelette carboné sans représenter les carbonnes ni les hydrogènes qu'ils peuvent porter.

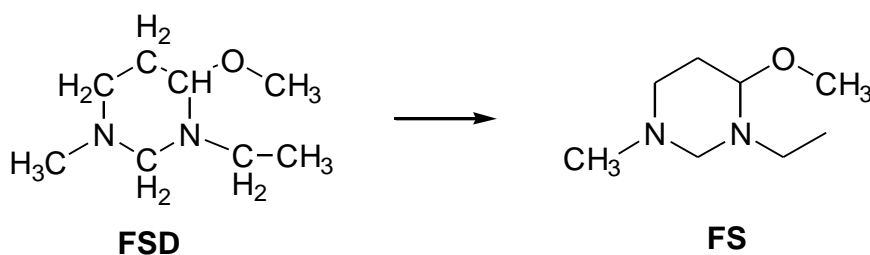
Par contre, on représente les hétéroatomes (**N, O, S**), les **hydrogènes liés aux hétéroatomes** et les halogènes (**Cl, Br, I, F**). Chaque extrémité et intersection du squelette correspondent à un carbone.

Dans ces représentations, on respecte les **angles de valence**.



NB. Si un seul atome de carbone est lié à l'hétéroatome, il sera représenté.

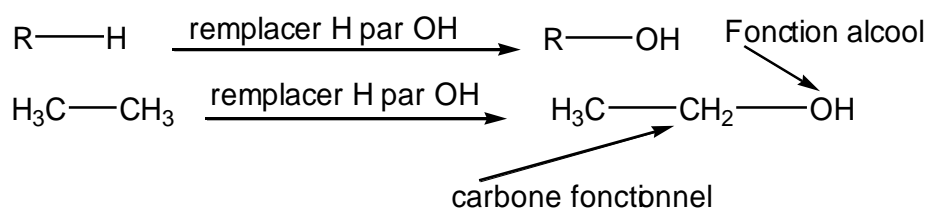
Exemple :



II/ DIVERSES FONCTIONS ET GROUPEMENT FONCTIONNELS

Dans un composé organique saturé ($\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$), le remplacement d'un hydrogène par un groupement fonctionnel comportant un ou plusieurs hétéroatomes définit une fonction.

Exemple :

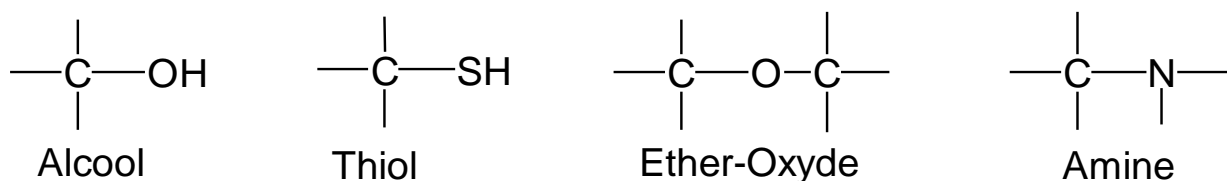


II-1- Valence d'une fonction

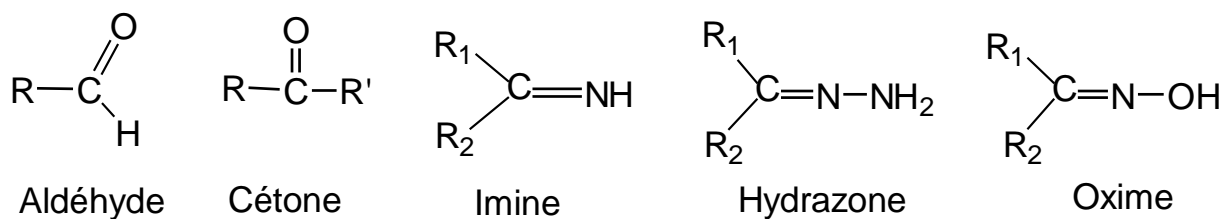
C'est le nombre d'hydrogènes remplacés par un ou plusieurs hétéroatomes.

II-2- Principales fonctions organiques

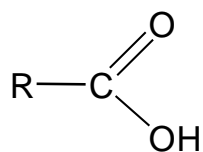
II-2-1- fonctions monovalentes



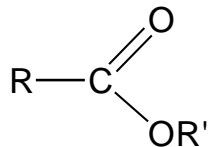
II-2-2- Fonctions bivalentes



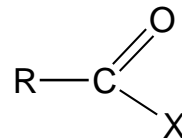
II-2-3- Fonctions trivalentes



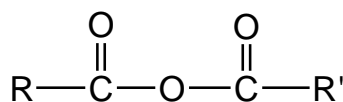
Acide carboxylique



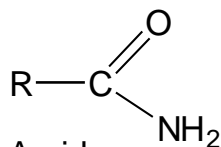
Ester



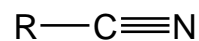
Halogénure d'acide



Anhydride d'acide

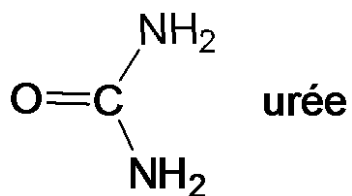


Amide



Nitrile

II-2-4- Fonctions tétravalentes



Chapitre III : PRINCIPALES REGLES DE NOMENCLATURE DES COMPOSES ORGANIQUES

La grande diversité des composés organiques nécessite l'emploi d'une nomenclature systématique, c'est à dire fixer des règles permettant un langage commun entre tous les chimistes.

Ces règles sont établies et révisées périodiquement par l'Union Internationale de la Chimie Pure et Appliquée (UICPA). De même, on utilise pour certains composés organiques des noms triviaux qui sont en rapport avec leurs natures et/ou leurs origines.

I/ NOMENCLATURE DES ALCANES ACYCLIQUES

Les alcanes sont des hydrocarbures saturés de formule brute C_nH_{2n+2} . Le nom des alcanes se termine par le suffixe "**ane**".

I-1- Alcanes à chaîne linéaire

Les noms des premiers alcanes linéaires sont donnés dans le tableau 1. Les radicaux correspondants sont obtenus par enlèvement d'un hydrogène d'un alcane. Pour nommer un radical, il suffit de remplacer la terminaison "**ane**" de l'alcane par "**yle**" (alcane \longrightarrow alkyle) (tableau 1).

I-2- Alcanes à chaîne ramifiée

La chaîne principale c'est la chaîne carbonée la plus longue, s'il y a ambiguïté on choisit la plus ramifiée.

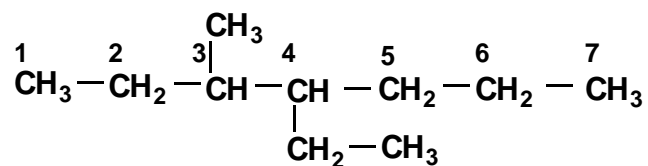
1) On numérote cette chaîne à partir de l'extrémité la plus proche des ramifications. Le sens de la numérotation est choisi de façon à obtenir l'ensemble de "plus bas indices" : c'est celui qui comporte l'indice le plus bas dès qu'apparaît la première différence.

Tableau 1 : Nomenclature des premiers alcanes et radicaux alkyles.

| Formule | Alcane | Formule | Radical |
|---|------------|---|--------------|
| CH ₄ | Méthane | CH ₃ — | Méthyle |
| CH ₃ CH ₃ | Ethane | CH ₃ CH ₂ — | Ethyle |
| CH ₃ CH ₂ CH ₃ | Propane | CH ₃ CH ₂ CH ₂ — | Propyle |
| | | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}— \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$ | Isopropyle |
| CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₃ | Butane | CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ — | Butyle |
| | | $\begin{array}{c} \text{CH}_3—\text{CH}_2—\text{CH}— \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ | sec Butyle |
| $\begin{array}{c} \text{CH}_3—\text{CH}—\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ | Isobutane | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}—\text{CH}_2— \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$ | Isobutyle |
| | | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}_3—\text{C}— \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$ | Tertiobutyle |
| CH ₃ (CH ₂) ₃ CH ₃ | Pentane | CH ₃ (CH ₂) ₃ CH ₂ — | Pentyle |
| $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3—\text{C}—\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ | Néopentane | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3—\text{C}—\text{CH}_2— \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ | Néopentyle |
| CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₃ | Hexane | | |
| CH ₃ (CH ₂) ₅ CH ₃ | Heptane | | |
| CH ₃ (CH ₂) ₆ CH ₃ | Octane | | |
| CH ₃ (CH ₂) ₇ CH ₃ | Nonane | | |
| n C ₁₀ H ₂₂ | Décane | | |
| n C ₁₁ H ₂₄ | Undécane | | |
| n C ₂₀ H ₄₂ | Eicosane | | |

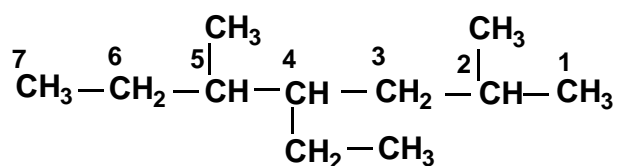
2) On classe les substituants par ordre alphabétique avant le nom de l'hydrocarbure. Chaque substituant est précédé du numéro du carbone qui le porte. La voyelle terminale des noms des substituants est supprimée.

- Chaque numéro de carbone est entouré de deux tirets (-3-) sauf au début du nom (4-).



4-éthyl-3-méthylheptane

- Dans le cas de substituants identiques, on utilise les préfixes : di, tri, tétra, etc. Ces préfixes ne sont pas pris en compte dans l'arrangement alphabétique des substituants.



4-éthyl-2,5-diméthylheptane

Remarque :

- Quand plusieurs numéros précèdent un substituant, ils sont séparés par une virgule (-2,5-).
- Dans l'arrangement alphabétique des substituants, seuls les préfixes **iso** et **néo** sont pris en considération.

II/ NOMENCLATURE DES HYDROCARBURES ACYCLIQUES INSATURES

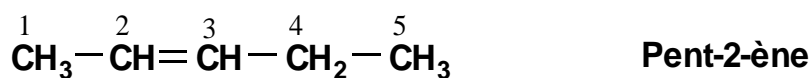
II-1- Les alcènes : C_nH_{2n}

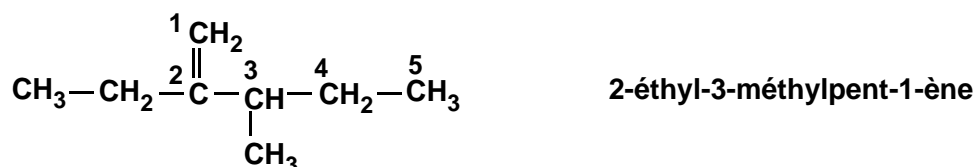
Pour nommer les alcènes, on remplace la terminaison "**ane**" des alcanes par la terminaison "**ène**".

Pour le premier alcène $CH_2=CH_2$, on utilise le nom trivial **éthylène** au lieu de l'éthène.

La chaîne principale est celle qui contient le maximum de liaisons multiples.

1) On la numérote de façon à donner à la double liaison l'indice le plus bas possible.

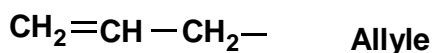




2) Si la molécule contient plus d'une double liaison (2, 3...), on remplace la terminaison "**ane**" des alcanes correspondants par la terminaison **adiène**, **atriène** ..., (ex : alca - indices -diène).



Quelques noms triviaux de radicaux :

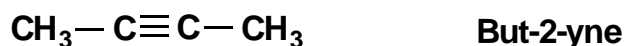


II-2- les alcynes : $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$

Pour nommer les alcynes, on remplace la terminaison "**ane**" des alcanes correspondants par la terminaison "**yne**".

Pour le premier composé de cette série $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$, on utilise le nom trivial **acétylène** au lieu de l'éthyne.

Pour le choix de la chaîne principale, on utilise les mêmes règles que pour les alcènes.

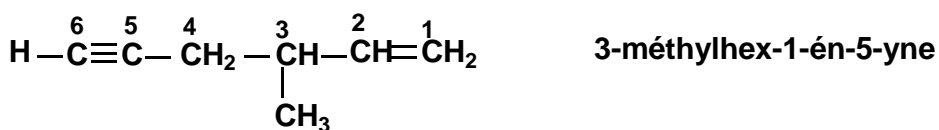


Les radicaux sont obtenus en remplaçant la terminaison "**yne**" par "**ynyle**".

Remarque : Si un composé contient les deux types d'insaturations (doubles et triples liaisons), on donne les plus bas indices possibles à l'ensemble des liaisons multiples.



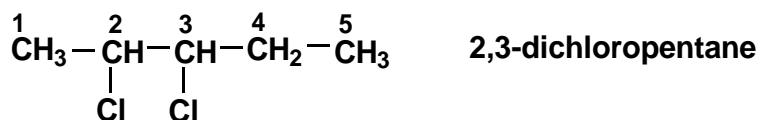
N.B : En cas d'ambiguïté, on donne le plus bas indice à la double liaison.



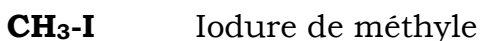
Remarque : Devant une voyelle le suffixe "**ène**" devient "én".

III/ NOMENCLATURE DES DERIVES HALOGENES (R-X)

On utilise le préfixe "**halogéno**" suivi du nom de l'**alcane**. Ce sont des halogénoalcane. Les règles de nomenclature des alcanes sont applicables aux halogénoalcane (R-X).



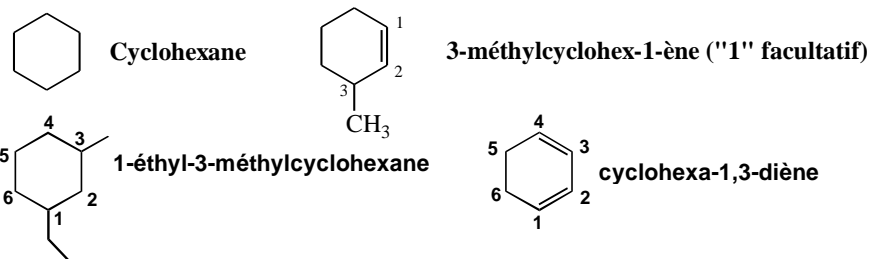
Remarque : On peut nommer les halogénoalcane comme étant des halogénures d'alkyle.



IV/ NOMENCLATURE DES COMPOSES CYCLIQUES

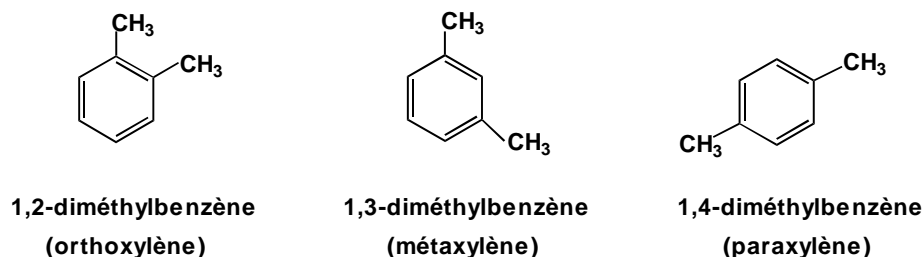
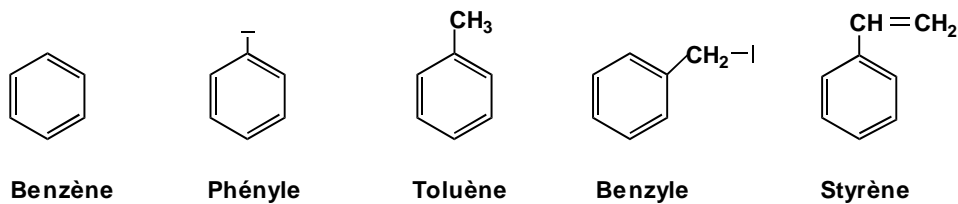
IV-1- Les homocycles

On utilise le préfixe "**cyclo**" suivi du nom de l'hydrocarbure acyclique comportant le même nombre de carbones. Les règles de nomenclature citées pour les hydrocarbures acycliques sont aussi valables pour les cycles.



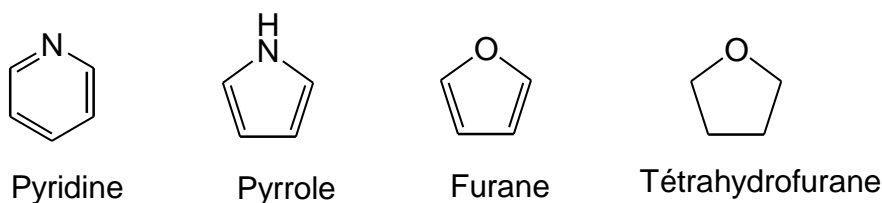
IV-2- Les cycles aromatiques

Tous les carbones du cycle sont hybridés sp². Dans cette série, on n'utilise que des noms triviaux.



IV-3- Les hétérocycles

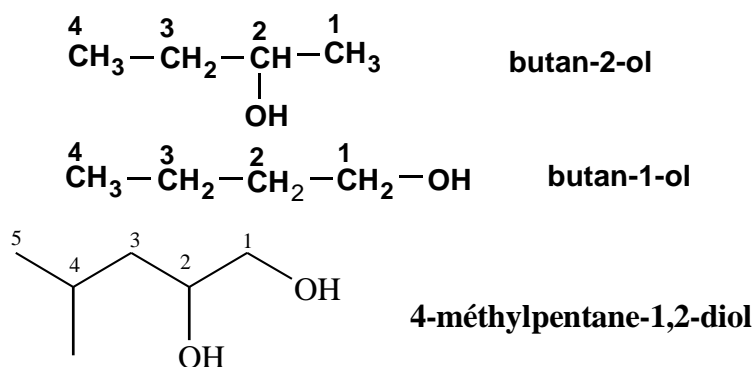
Les règles de nomenclature UICPA pour les hétérocycles ne seront pas traitées dans ce programme, cependant on donnera quelques noms triviaux des hétérocycles.



V/ NOMENCLATURE DES FONCTIONS SIMPLES ET MULTIPLES

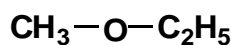
V-1- Les alcools : R-OH

On utilise le suffixe "ol" à la place de "e" terminal de l'hydrocarbure correspondant. Si la molécule contient plus d'une fonction alcool, la terminaison **ol** est précédée d'un préfixe multiplicatif di, tri (diols, triols...).



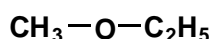
V-2- Les éthers (oxydes) : R-O-R'

On utilise le nom oxyde suivi des noms des radicaux.

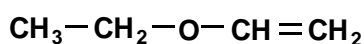


Oxyde d'éthyle et de méthyle

Pour les plus simples, on peut utiliser le préfixe alkoxy (R'-O-) suivi du nom de l'alcane correspondant à la chaîne la plus longue (R-H avec R contient plus de carbone que R').



Méthoxyéthane



Ethoxyéthylène (oxyde d'éthyle et de vinyle)

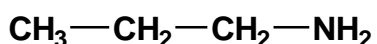
V-3- Les amines

a) Amine primaire (R-NH₂)

On utilise le nom de l'alcane suivi de la terminaison "amine" (avec élision éventuelle du "e" muet).



Ethanamine (éthylamine)



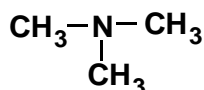
Propan-1-amine (propylamine)

b) Amine secondaire (RR'NH), amine tertiaire (RR'R''N)

Si elles sont symétriques (les deux ou les trois groupes radicaux R sont identiques), les amines secondaires ou tertiaires sont nommées selon la même règle que les amines primaires, mais en faisant précéder le nom des groupes R par le préfixe multiplicatif **di** ou **tri**.

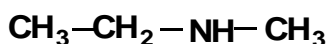


Diéthylamine

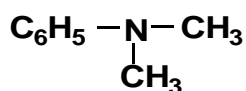


Triméthylamine

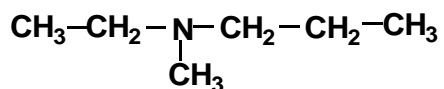
Le nom des amines mixtes est précédé de la lettre **N** éventuellement répétée.



N-méthyléthylamine



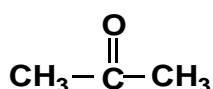
N,N-diméthylanilin



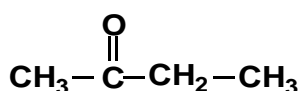
N-éthyl-N-méthylpropylamir

V-4- Les cétones : R-COR' avec R et R' ≠ H

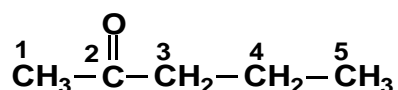
On ajoute le suffixe "one" au nom de l'hydrocarbure correspondant avec élision du e muet précédé d'un indice de position.



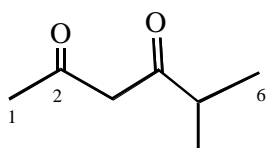
Propanone (nom trivial acétone)



Butanone



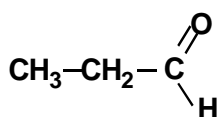
Pentan-2-one



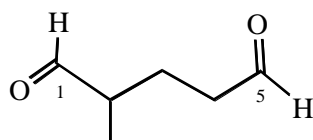
5-méthylhexane-2,4-dione

V-5- Les aldéhydes : R-CHO

Le suffixe "al" (**dial** pour un dialdéhyde, ...) remplace le "e" terminal dans le nom de l'hydrocarbure correspondant. Le carbone du groupe -CHO porte toujours le numéro 1 et l'indice de position de la fonction est habituellement omis.

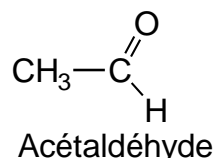
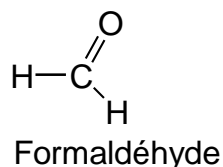


Propanal



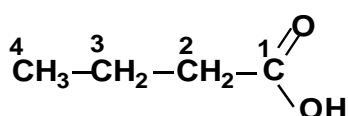
2-méthylpentanedial

Quelques noms triviaux :

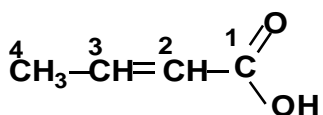


V-6- Acides carboxyliques : R-COOH

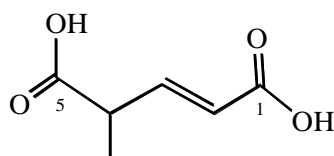
On utilise le préfixe **acide** suivi du nom de l'hydrocarbure correspondant avec la terminaison "**oïque**" (**dioïque** pour un diacide, ...). Le carbone du groupe fonctionnel (COOH) porte toujours le numéro 1 et on omet donc l'indice de position.



Acide butanoïque



Acide but-2-énoïque



Acide 4-méthylpent-2-énoïque

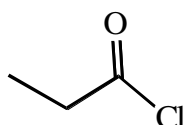
Quelques noms triviaux :



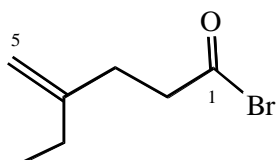
V-7- Dérivées des acides carboxyliques

V-7-1- Halogénures d'acides : R-COX

On remplace dans le nom de l'acide correspondant la terminaison "oïque" par "**oyle**". Les halogénures d'acyles (R-COX) sont nommés en faisant précéder le nom du groupe acyle (RCO-) par le préfixe halogénure de.



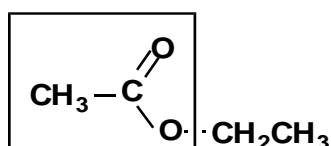
Chlorure de propanoyle (ou de propionyle)



Bromure de 4-éthylpent-4-énoyle

V-7-2- Esters : **R-CO₂R'**

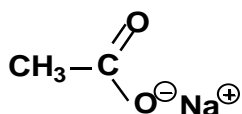
Le suffixe "**oïque**" de l'acide correspondant est remplacé par le suffixe "**oate**" en faisant suivre le mot ainsi obtenu du nom du radical R' lié par la préposition de.



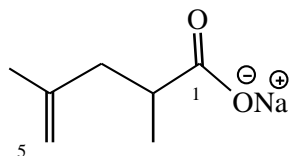
Ethanoate d'éthyle
nom trivial **acétate d'éthyle**

V-7-3- Sels d'acides : **R-COO-M⁺**

Le remplacement de l'hydrogène fonctionnel d'un acide par un métal **M** donne un sel d'acide. Les sels se nomment comme les esters en remplaçant le nom du groupe **R'** par celui du métal.



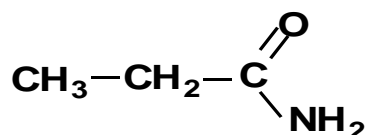
Ethanoate de sodium
nom trivial **acétate de sodiu**



2,4-diméthylpent-4-énoate de sodium

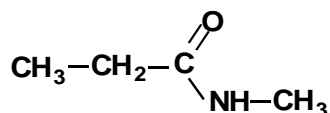
V-7-4- Amides : **R-CONH₂**

On remplace dans le nom de l'acide correspondant la terminaison "**oïque**" par le suffixe "**amide**".

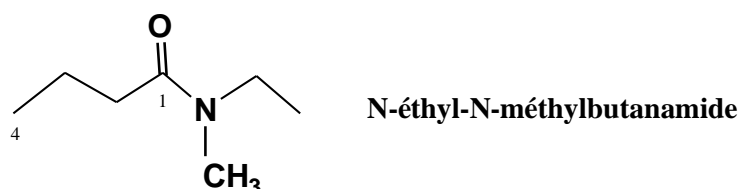


Propanamide

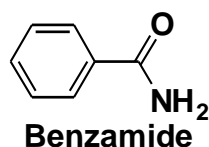
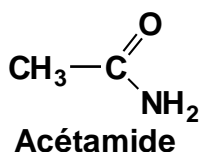
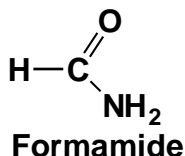
Remarque : Tout substituant sur l'azote est précédé de la lettre N.



N-méthylpropanamide

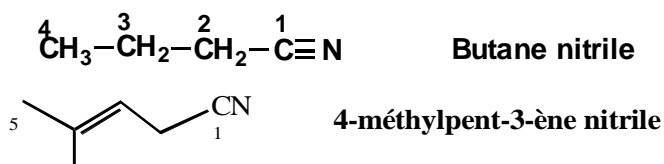


Quelques noms triviaux :

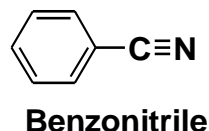
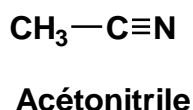


V-7-5- Nitriles : **R-C≡N**

Pour nommer les nitriles, on ajoute la terminaison **nitrile** au nom de l'hydrocarbure correspondant.



Quelques noms triviaux :



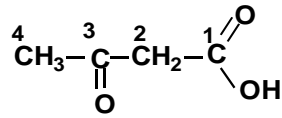
VI/ NOMENCLATURE DES COMPOSES A PLUSIEURS FONCTIONS

La chaîne principale est celle qui contient la fonction prioritaire, le plus d'insaturations, plus de fonctions secondaires et plus de ramifications. Elle détermine le nom de l'hydrocarbure correspondant.

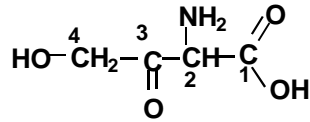
- Le nom est suivi d'un suffixe qui est celui de la fonction principale.
- Les autres fonctions sont alors considérées comme des substituants et sont indiquées par leurs préfixes (tableau 2) classés par ordre alphabétique avec les ramifications.
- La chaîne principale est numérotée de manière à donner le plus petit indice possible à la fonction prioritaire.

Dans le cas où un composé contient deux ou plusieurs fonctions de même valence, un ordre de priorité conventionnel a été établi (tableau 2).

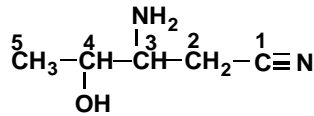
Exemples :



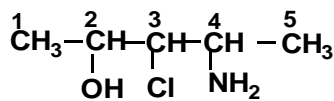
Acide 3-oxobutanoïque



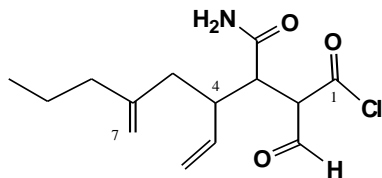
Acide 2-amino-4-hydroxy-3-oxobutanoïque



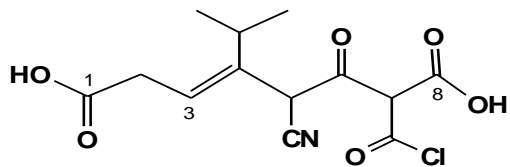
3-amino-4-hydroxypentane nitrile



4-amino-3-chloropentan-2-



Chlorure du 3-carboxamido-2-formyl-6-propyl-4-vinylhept-6-énoyle



Acide 7-chloroformyl-5-cyano-4-isopropyl-6-oxooct-3-ènedioïque

Tableau 2 : Nomenclature des fonctions classées par ordre de priorité.

| FONCTION | FORMULE | SUFFIXE | PREFIXE |
|--------------------|--|---------|----------------|
| ACIDE CARBOXYLIQUE | $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$ | OIQUE | CARBOXY |
| ESTER | $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OR}'$ | OATE | ALCOXYCARBONYL |
| HALOGENURE | $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{X}$ | OYLE | HALOGENOFORMYL |
| AMIDE | $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2$ | AMIDE | CARBOXAMIDO |
| NITRILE | $\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}$ | NITRILE | CYANO |
| ALDEHYDE | $\text{R}-\text{CHO}$ | AL | FORMYL |
| CETONE | $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}'$ | ONE | OXO |
| ALCOOL | $\text{R}-\text{OH}$ | OL | HYDROXY |
| AMINE | $\text{R}-\text{NH}_2$ | AMINE | AMINO |
| COMPOSE NITRE | $\text{R}-\text{NO}_2$ | _____ | NITRO |
| COMPOSE HALOGENE | $\text{R}-\text{X}$ | _____ | HALOGENO |

Conclusion : Les noms des composés organiques s'écrivent comme suit :

PREFIXE CHAINE PRINCIPALE ... INSATURATION SUFFIXE

Ramifications possède la fonction prioritaire, suffixe des liaisons Fonction
 et fonctions le plus d'insaturations, multiples prioritaire
 secondaires de fonctions secondaires
 et de ramifications

On donne l'indice de position le plus petit, tout d'abord, au suffixe puis à l'insaturation et enfin au préfixe.

Chapitre IV : ISOMERIE PLANE

Deux molécules isomères ont **même formule brute** mais elles ont des **formules développées différentes**. On dit qu'entre ces composés il y a une relation d'isomérisation. Des substances isomères n'ont pas les mêmes propriétés physiques et/ou chimiques.

La disposition des atomes dans des molécules isomères peut différer de plusieurs façons, ce qui explique l'existence de divers types d'isomérisation.

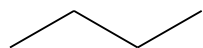
On distingue deux sortes d'isomérisation plane :

- 1) isomérisation de constitution,
- 2) isomérisation tautomérique.

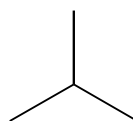
I/ ISOMERIE DE CONSTITUTION

I-1- Isomérisation d'enchaînement ou de squelette

Les squelettes des hydrocarbures saturés, de même formule brute, peuvent être différents et sont plus ou moins ramifiés pour donner des isomères avec des propriétés physiques différentes.

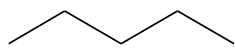


Butane, P.E = -0.5°C

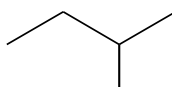


Isobutane, P.E = -10°C

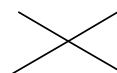
Il faut mentionner que l'isomère qui possède la structure la plus ramifiée aura le point d'ébullition le plus bas.



Pentane, P.E = 35°C



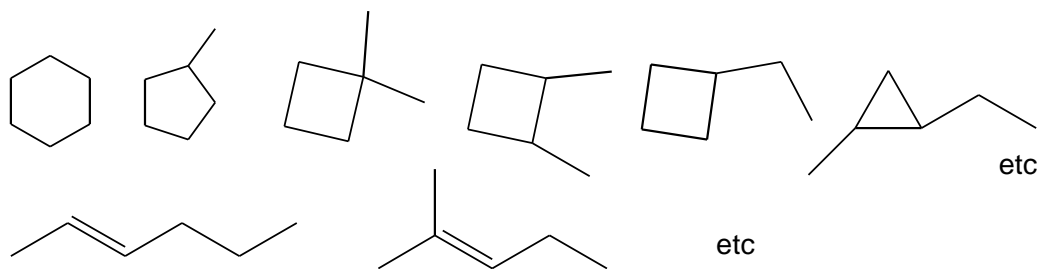
Isopentane, P.E = 25°C



Néopentane, P.E = 9°C

Aussi, l'isomérisation de squelette se trouve entre les cycles et les alcènes aliphatiques (acycliques).

Exemple : C_6H_{12} , I = 1 (une double liaison ou un cycle).



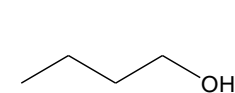
I-2- Isomérisie de position

Deux molécules sont des isomères de position lorsqu'elles ont le même squelette carboné et ne se différencient que par la position d'un atome, d'un groupe d'atomes (fonction) ou d'une liaison multiple.

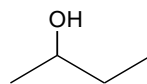
Leurs propriétés chimiques sont habituellement voisines, mais leurs propriétés physiques sont différentes (température d'ébullition, densité, ...).

Exemples :

1)

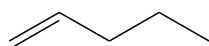


Butan-1-ol, P.E = 117.7°C

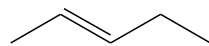


Butan-2-ol, P.E = 98°C

2)



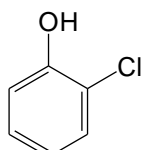
Pent-1-ène, P.E = 30°C



Pent-2-ène, P.E = 37°C

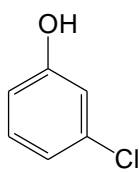
Autre exemple d'isomérisie de position

C_6H_5ClO , I=4.



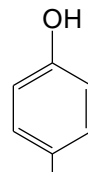
I

P.E = 195°C
P.F = 9.3°C



II

P.E = 214°C
P.F = 33°C



III

P.E = 219°C
P.F = 43.5°C

Les composés aromatiques I, II et III sont 3 isomères de position.

Remarque : Notion de liaison hydrogène (L.H)

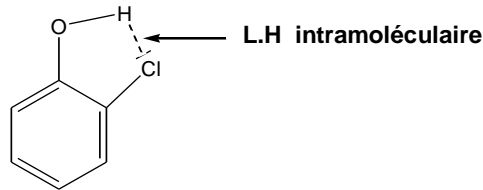
C'est une liaison de faible énergie, elle se réalise entre un atome d'hydrogène légèrement acide et un atome électronégatif possédant au moins un doublet libre tels que les halogènes (F, Cl, Br, I) et les hétéroatomes (N, O, S).

La liaison hydrogène peut être **intramoléculaire** ou **intermoléculaire**, elle est représentée par des pointillés.

a) Liaison hydrogène intramoléculaire

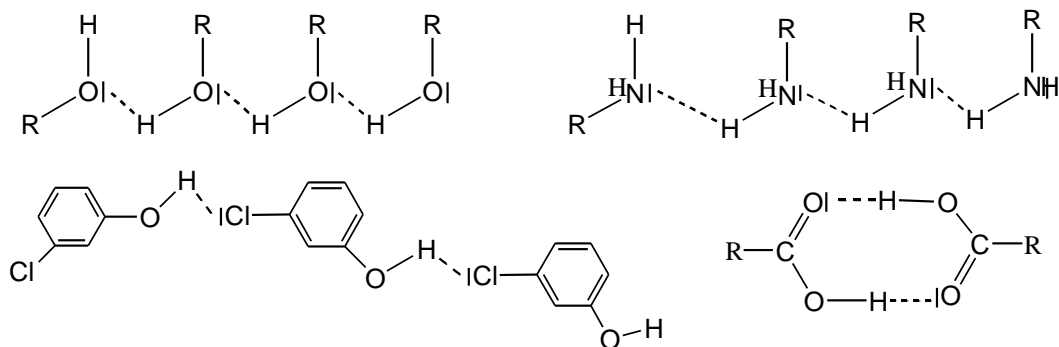
Elle s'établit dans la même molécule. Elle se forme toujours pour créer un cycle à cinq ou à six chaînons (cycle stable).

Exemple



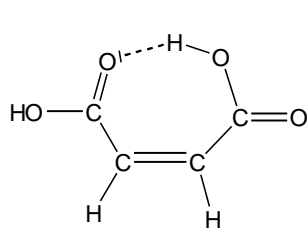
b) Liaison hydrogène intermoléculaire

Elle s'établit entre deux molécules.

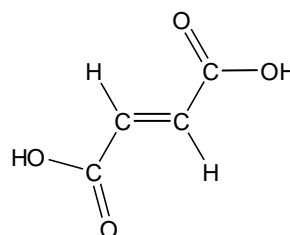


Conséquence de L.H : La liaison hydrogène peut avoir une influence importante sur les propriétés physiques et chimiques des composés. Elle peut avoir des effets sur les points de fusion, d'ébullition, la solubilité, la conformation et l'acidité des molécules.

Exemple



Acide maléique, P.F = 131°C
 $Pk_{a1} = 1.92$, $Pk_{a2} = 6.23$

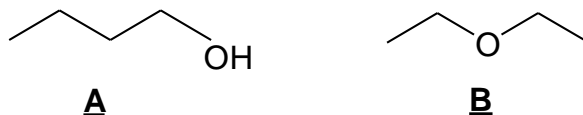


Acide fumarique, P.F = 287°C
 $Pk_{a1} = 3.02$, $Pk_{a2} = 4.38$

I-3- Isomérisation de fonction

Lorsque des molécules, de même formule brute, diffèrent par le groupement fonctionnel on dit qu'elles sont des isomères de fonction.

Exemple

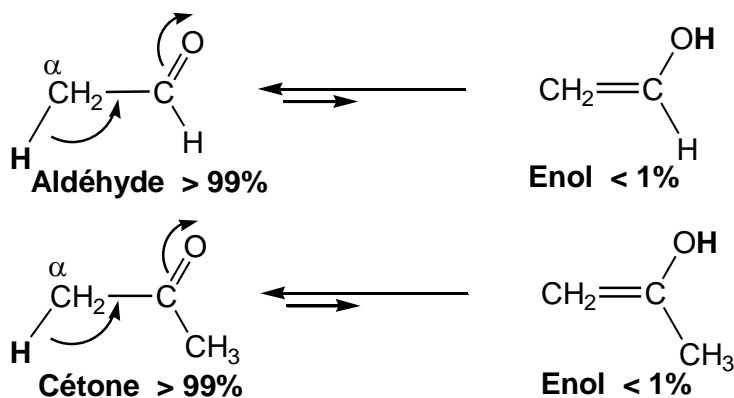


A et **B** sont deux isomères de fonction.

II/ ISOMERIE TAUTOMERIE

Des composés tautomères sont des isomères de même chaîne carbonée pouvant se transformer de façon réversible l'un en l'autre. Ces isomères possèdent un hydrogène labile, porté par le carbone (ou l'azote dans les amides) en position α par rapport au groupement carbonyle (C=O) ou imine (CH=NH) qui migre sur un hétéroatome appartenant à la même molécule. La tautomérie est donc l'équilibre entre les deux formes tautomères. Elle concerne les cétones, les aldéhydes, les amides et les imines.

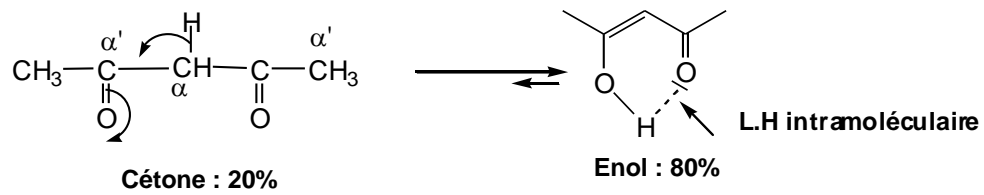
II-1-Tautomérie des aldéhydes et des cétones



L'aldéhyde et son énol ainsi que la cétone et son énol s'appellent des formes tautomères.

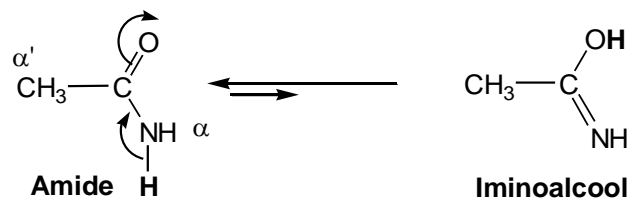
Remarque : C'est l'hydrogène en position α par rapport au groupe carbonyle (C=O) qui migre car cet hydrogène est légèrement acide.

Cas particulier :

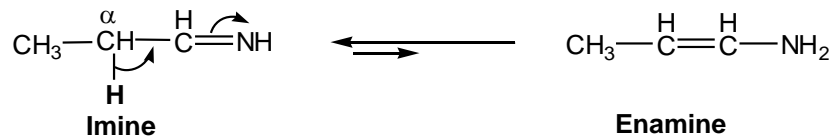


Dans ce cas, la forme énolique est prépondérante (plus stable) car elle est stabilisée par la L.H intramoléculaire conduisant à un cycle à six chaînons qui est stable.

II-2-Tautomérie des amides



II-3-Tautomérie des imines



Chapitre V : STEREOCHIMIE

ISOMERIE CONFORMATIONNELLE

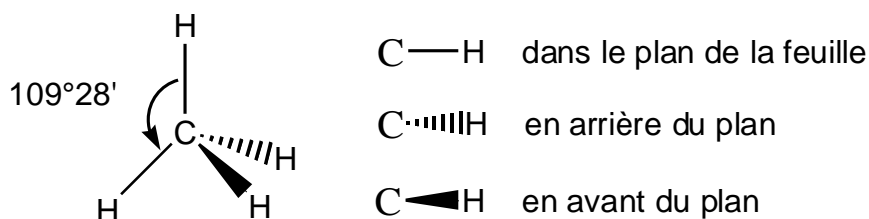
La stéréochimie moléculaire traite la disposition des atomes dans l'espace à trois dimensions.

I/ REPRESENTATION DES MOLECULES ACYCLIQUES

I-1- Molécule contenant un carbone sp^3

Pour représenter une molécule contenant un carbone sp^3 en projective (dans l'espace), on dessine deux liaisons dans le plan de la feuille, une en arrière et l'autre en avant du plan.

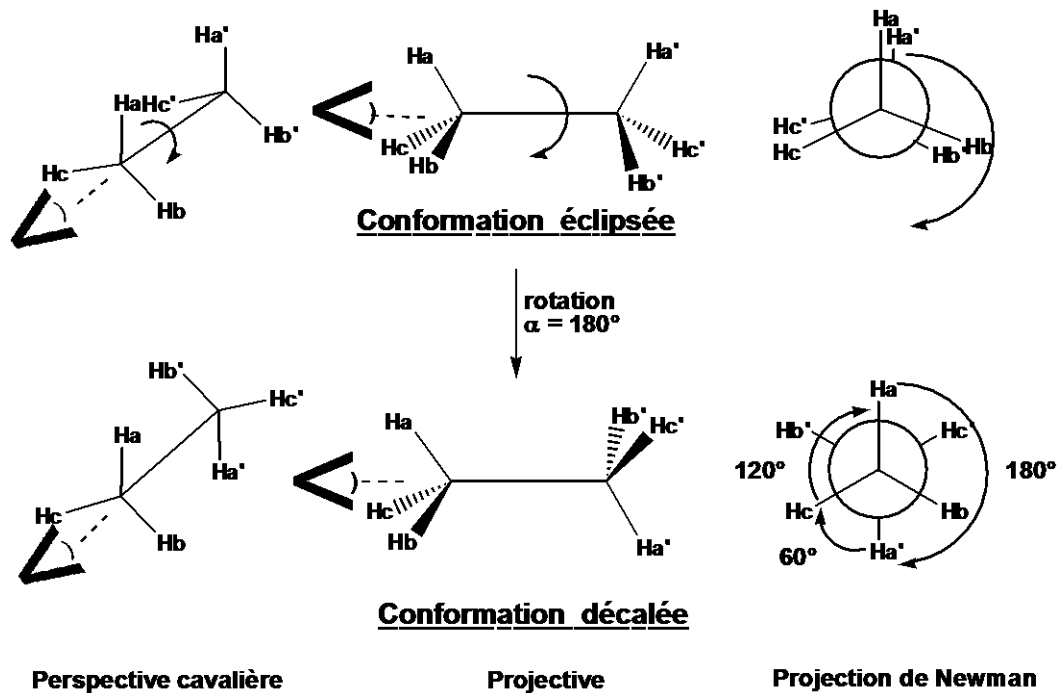
Exemple : CH_4 (méthane)



I-2- Molécule contenant deux carbones sp^3

Les représentations en **projectives** (dans l'espace ou en perspective cavalière) ou de **Newman** peuvent être utilisées pour représenter des molécules contenant deux carbones sp^3 .

La représentation de Newman est une projection de la molécule sur un plan perpendiculaire à l'axe $C_{sp^3}-C_{sp^3}$ en regardant selon cet axe. **Cette représentation est souvent utilisée pour montrer la disposition relative des liaisons formées par deux atomes adjacents.**



Dans la conformation éclipsée, les liaisons C-H des deux groupements méthyles se font face deux par deux.

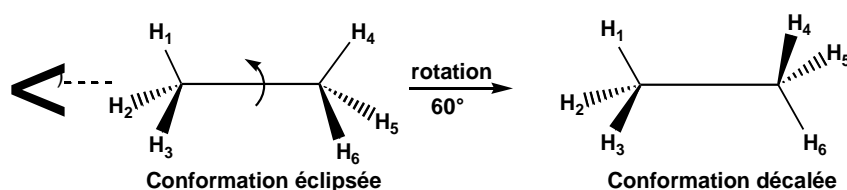
Dans la conformation décalée, les liaisons C-H des deux groupes CH_3 se trouvent en face de la bissectrice des angles formés par celles de l'autre.

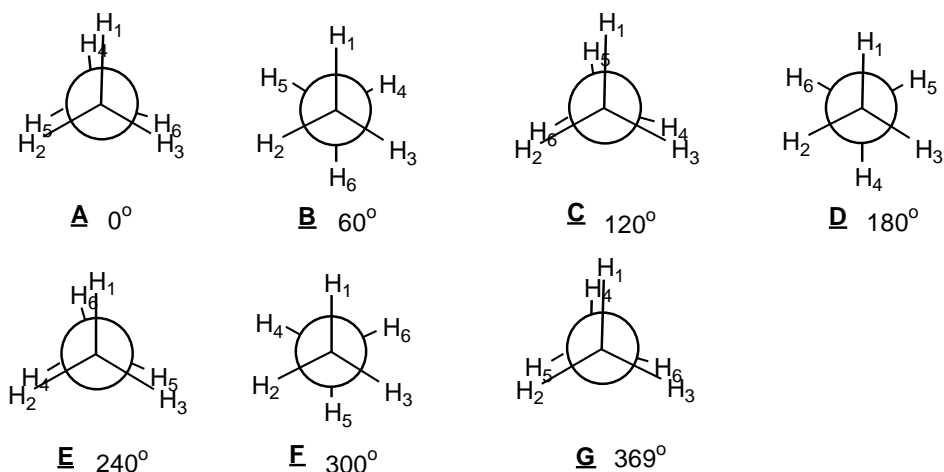
On passe de l'une de ces conformations à l'autre par une rotation de 180° de l'un des deux groupements CH_3 autour de la liaison $\text{Csp}^3\text{-Csp}^3$.

I-3- Analyse conformationnelle des chaînes saturées aliphatiques

I-3-1- conformation de l'éthane

Les deux groupements CH_3 de l'éthane peuvent tourner librement l'un par rapport à l'autre autour de la liaison C-C. Parmi l'infinité de conformations possibles obtenues par rotation autour de la liaison C-C, le maximum et le minimum de stabilité sont atteints pour l'angle dièdre $\varphi = 0^\circ, 60^\circ, 120^\circ, 180^\circ, 240^\circ, 300^\circ$ et 360° .





Les différentes conformations de l'éthane n'ont pas la même stabilité.

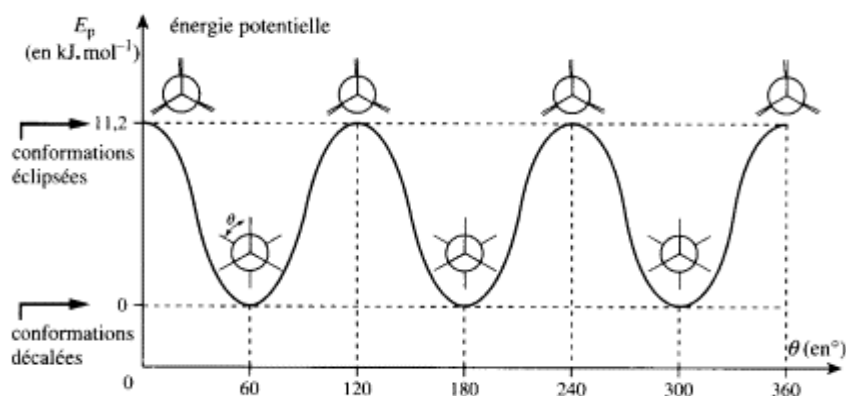
Les conformations éclipsées **A**, **C**, **E** et **G** sont les moins stables à cause des interactions (gènes, encombrements) stériques importantes entre les hydrogènes d'un CH₃ avec ceux de l'autre. Les liaisons C-H des deux CH₃ sont plus proches les unes des autres d'où un minimum de stabilité et une énergie **E₂** la plus élevée.

Les conformations décalées **B**, **D** et **F** où les interactions (gènes, encombrements) stériques entre les hydrogènes d'un CH₃ avec ceux de l'autre sont réduites au minimum. Les liaisons C-H sont éloignées les unes des autres d'où un maximum de stabilité et une énergie **E₁** la plus faible.

E₁ (conformations décalées) < **E₂** (conformations éclipsées)

L'énergie nécessaire pour passer de la conformation décalée à la conformation éclipsée s'appelle énergie (ou barrière) de rotation. Pour la molécule d'éthane, elle est de l'ordre de 12 KJ/mole.

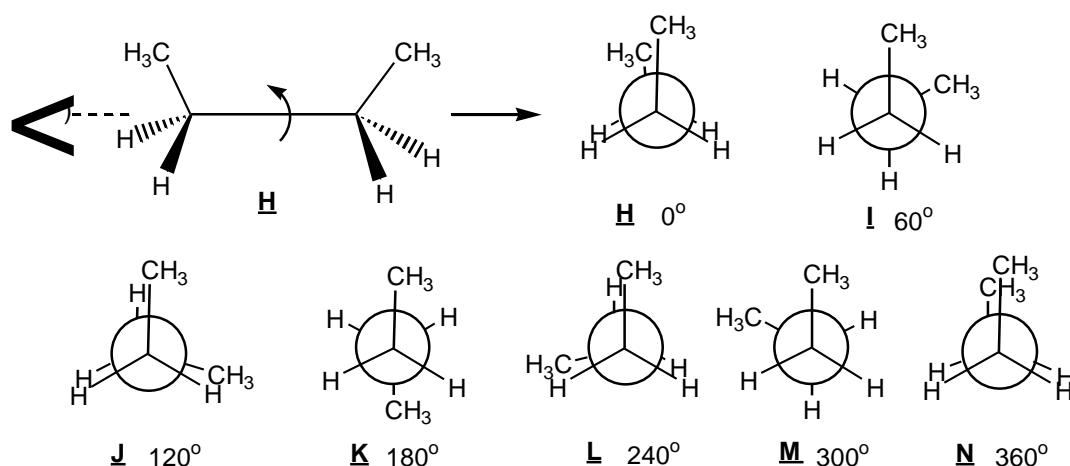
Le diagramme énergétique de rotation de l'éthane en fonction de l'angle dièdre a l'allure ci-dessous.



Les conformations décalées et éclipsées sont inséparables mais la molécule de l'éthane se présente beaucoup plus en conformation décalée qu'en conformation éclipsée.

I-3-2- conformation du butane

La rotation autour de la liaison C₂-C₃ de la molécule du butane donne les différentes conformations principales ci-dessous.



La conformation **K** est la plus stable (moins de gênes stériques), on l'appelle conformère décalé anti ou opposé. Il correspond à l'énergie **E₁** la plus faible.

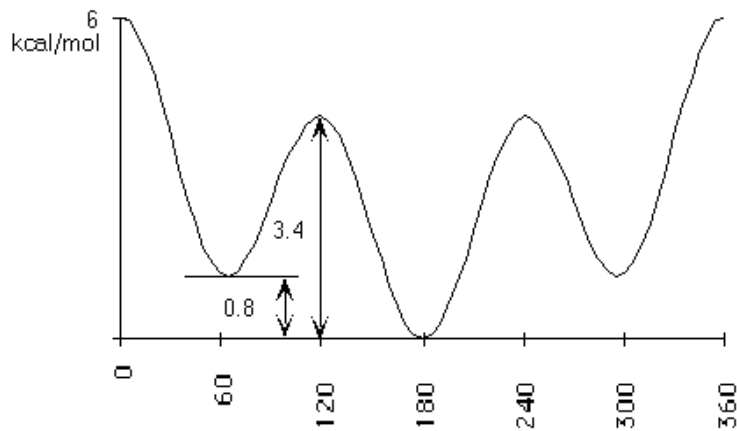
Les formes **I** et **M** sont décalées gauches ou obliques, elles sont moins stables que **K** d'où une énergie **E₂**.

Les formes **J** et **L** sont des conformations quasiment (partiellement) éclipsées d'où une énergie **E₃**.

Les formes **H** et **N** sont des conformères totalement éclipsés, elles sont les moins stables (interactions stériques importantes) d'où une énergie **E₄**.

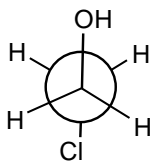
$$E_1 < E_2 < E_3 < E_4$$

Le diagramme énergétique de rotation autour de la liaison C₂-C₃ du butane est le suivant :

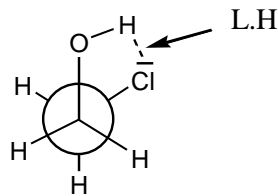


Remarque : Dans certains cas, la conformation décalée gauche est plus stable que la conformation décalée anti à cause de l'existence de la liaison hydrogène intramoléculaire qui stabilise la molécule.

Exemple : Cl-CH₂-CH₂-OH



Conformation décalée anti moins stable que la décalée gauche



Conformation décalée gauche stabilisée par l'existence de L.H intramoléculaire

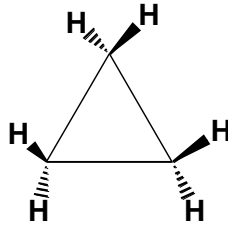
Autres exemples : Cl-CH₂-CH₂-NH₂, HO-CH₂-CH₂-OH, etc.

II/ REPRESENTATION DES MOLECULES CYCLIQUES SATUREES

La fermeture d'une chaîne carbonée en un cycle provoque des tensions qui n'existent pas dans les molécules acycliques.

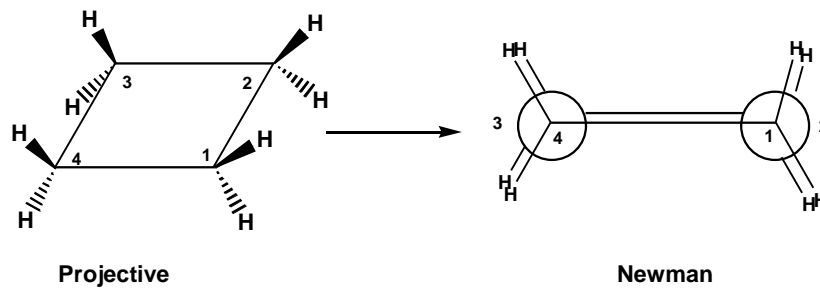
II-1- Cyclopropane

Le cyclopropane est nécessairement plan et les angles de liaison sont de 60° (<< 109°28' d'un carbone sp³), d'où une forte tension du cycle. Donc, le cycle est instable et s'ouvre facilement.

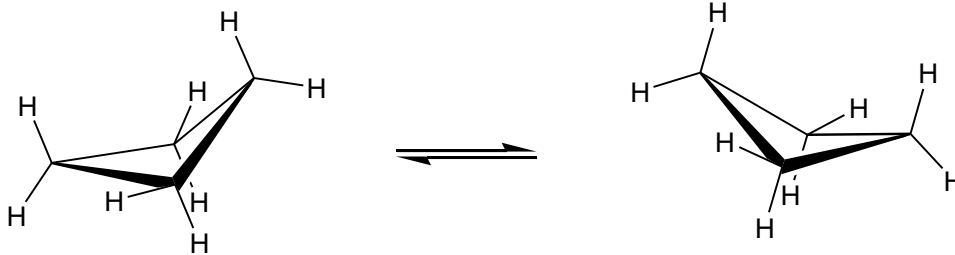


II-2- Cyclobutane

La conformation plane du cyclobutane est éclipsée mais elle est plus stable que celle du cyclopropane car la tension du cycle est plus faible ($\square = 90^\circ$).

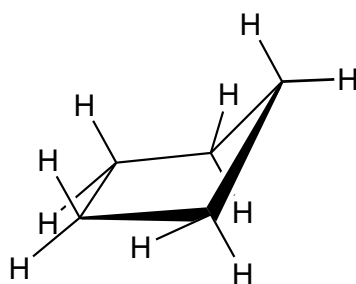


Remarque : Le cyclobutane peut adopter une conformation plus stable où un carbone est placé en dessus du plan formé par les trois autres. Dans cette conformation, les liaisons **C-H ne sont pas éclipsées**.



II-3- cyclopentane

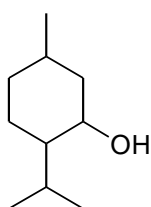
La conformation enveloppe du cyclopentane, où un carbone est au dessus du plan des quatre autres, est stable (minimum des interactions stériques entre les hydrogènes portés par les carbones adjacents).



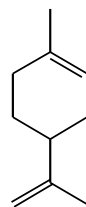
II-4- Cyclohexane

C'est le cycle le plus important en chimie organique, on trouve ses dérivés dans un grand nombre de produits naturels grâce à sa grande stabilité par rapport aux autres cyclanes.

Exemple :



Menthol



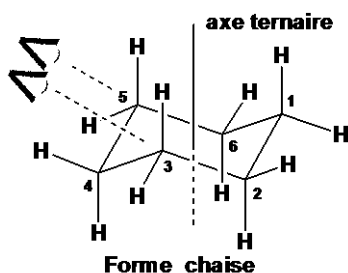
Limonène

Le cyclohexane peut prendre deux conformations principales dénommées forme chaise et forme bateau. Ces deux conformations sont en équilibres et se transforment facilement l'une en l'autre.

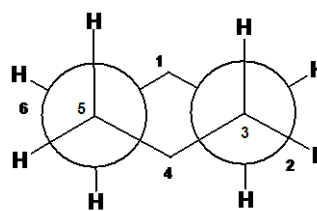
II-4-1- Conformation chaise

C'est la conformation la plus stable, elle ne présente ni interaction stérique ni tension du cycle.

Dans cette conformation, il y a six liaisons C-H axiales et six liaisons équatoriales. Les liaisons axiales sont parallèles à l'axe ternaire qui est perpendiculaire au plan moyen de la molécule. Tandis que les liaisons équatoriales sont dirigées vers l'extérieur du cycle et sont parallèles aux liaisons non adjacentes du carbone considéré.



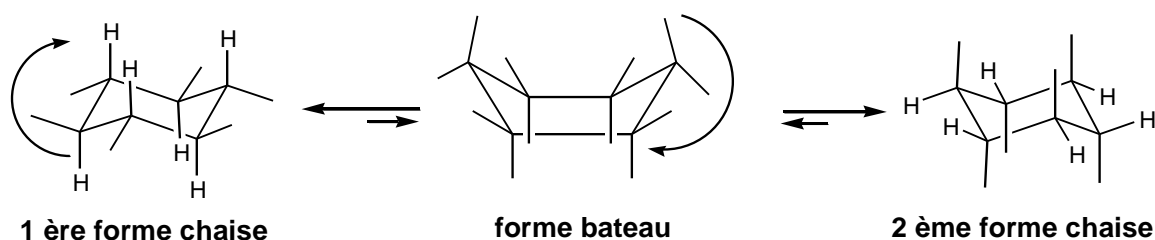
Forme chaise



Projection de Newman

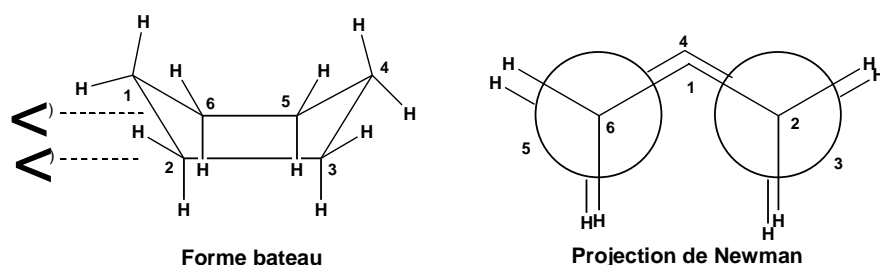
La projection de Newman de la forme chaise selon les liaisons C₃-C₂ et C₅-C₆, montre que toutes liaisons C-H sont décalées par conséquent c'est une conformation stable (moins de gênes stériques).

Remarque : Une forme chaise peut se transformer en une autre forme chaise en passant par la forme bateau (par rotation autour des liaisons C-C). Lors de ce processus, les liaisons axiales dans la première forme chaise deviennent équatoriales dans la seconde et inversement.



II-4-2- Conformation bateau

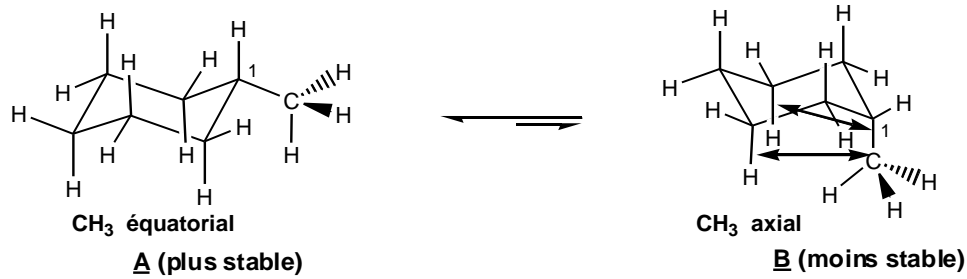
C'est la conformation la moins stable, elle présente des interactions stériques (hydrogènes éclipsés).



La projection de Newman de la forme bateau selon les liaisons C₂-C₃ et C₆-C₅, montre que toutes liaisons C-H sont éclipsées par conséquent la forme bateau est moins stable (gênes stériques importantes) que la forme chaise.

Cyclohexane monosubstitué : **Méthylcyclohexane**

Il peut exister sous deux formes chaises en équilibre dont l'une est prépondérante.



Cet équilibre est fortement déplacé vers la forme **A** où le **groupement méthyle** est en position **équatorial** (moins de gênes stériques). Tandis que le **groupement méthyle**, en position **axial**, dans la forme **B** subit des interactions stériques (répulsions) par les hydrogènes axiaux en positions 3 et 5 rendant cette conformation instable.

Chapitre VI : ISOMERIE OPTIQUE

I/ CHIRALITE

Les composés organiques comme les objets courant peuvent être symétriques ou dissymétriques.

Une molécule ou un objet est **dissymétrique** si elle est non superposable à son image dans un miroir plan et ne possède ni plan ni centre de symétrie.

On dit que cette molécule est **chirale**. Dans le cas inverse, elle est symétrique par conséquent elle est **achirale**.

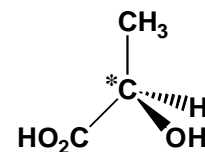
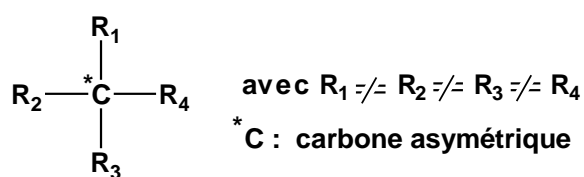


P : plan de symétrie contenant C-OH, C-H et la bissectrice de l'angle formé par les 2 C-CH₃

I : centre de symétrie

Ces deux molécules sont **achirales** car elles possèdent un élément de symétrie (plan ou centre de symétrie).

Une molécule dissymétrique est une molécule qui contient au moins un carbone asymétrique. Cette molécule peut ne présenter aucun élément de symétrie donc elle est **chirale**. Le carbone asymétrique noté *C est un carbone hybridé sp³ dont les 4 substituants sont tous différents.

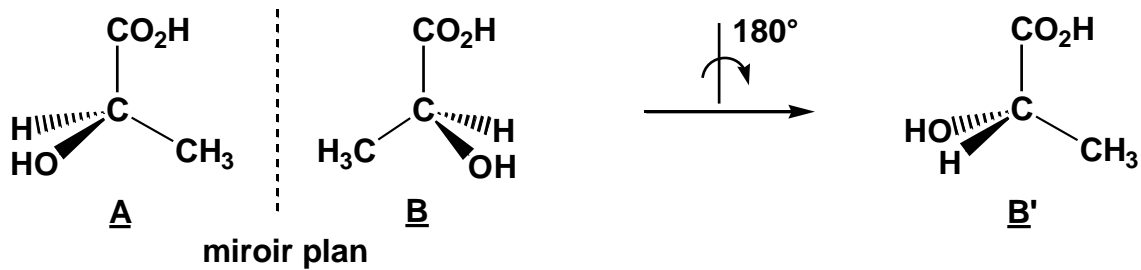


Ces deux molécules sont chirales.

II/ MOLECULES CONTENANT UN SEUL CARBONE ASYMETRIQUE

Une molécule chirale existe sous deux formes géométriques (l'une est l'image de l'autre dans un miroir plan). Ces deux formes sont dites énantiomères ou inverses optiques ou antipodes optiques.

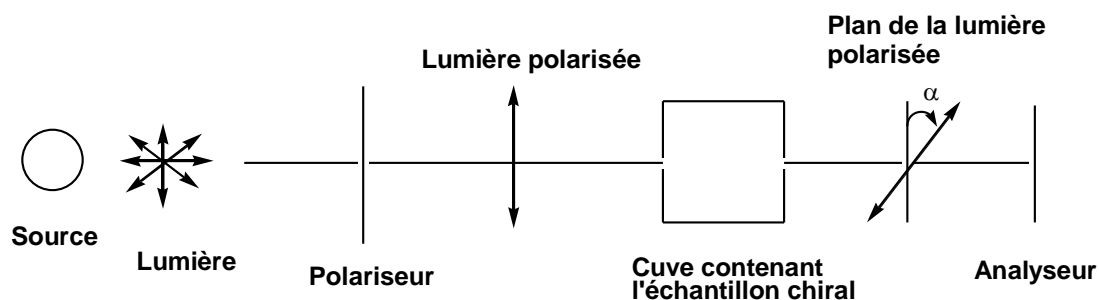
Exemple : Acide lactique CH₃-*CHOH-CO₂H



La rotation de 180° de la représentation **B** autour de la liaison C-CO₂H conduit à la représentation **B'** qui décrit évidemment la même molécule. On note que les représentations **A** et **B** (**B** identiques à **B'**) ne sont pas superposables. Ce sont deux stéréoisomères appelés aussi énantiomères ou inverses optiques.

Les deux énantiomères possèdent des propriétés chimiques et physiques identiques à l'exception de leur action sur la lumière polarisée.

Deux énantiomères possèdent des pouvoirs rotatoires identiques mais de signes opposés. L'énantiomère qui dévie la lumière polarisée vers la droite (dans le sens des aiguilles d'une montre) est appelé **dextrogyre** (droite ou (d,+)). Par contre l'autre qui la dévie vers la gauche est appelé **lévogyre** (left ou (l,-)).



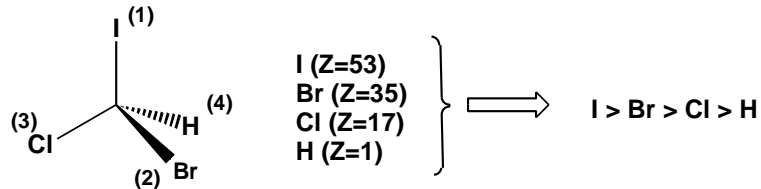
Remarque : Un mélange équimolaire (50% de chacun d'eux) des énantiomères n'a pas de pouvoir rotatoire, c'est un mélange racémique. On désigne le racémique par le symbole (\pm) ou (dl). Son action sur la lumière polarisée est nulle. On dit que le racémique est optiquement inactif par compensation. La séparation de deux énantiomères du racémique s'appelle **résolution** ou **dédoubléme**nt du racémique.

III/ CONFIGURATIONS ABSOLUES R ET S

III-1- Règles de Cahn-Ingold et Prelog

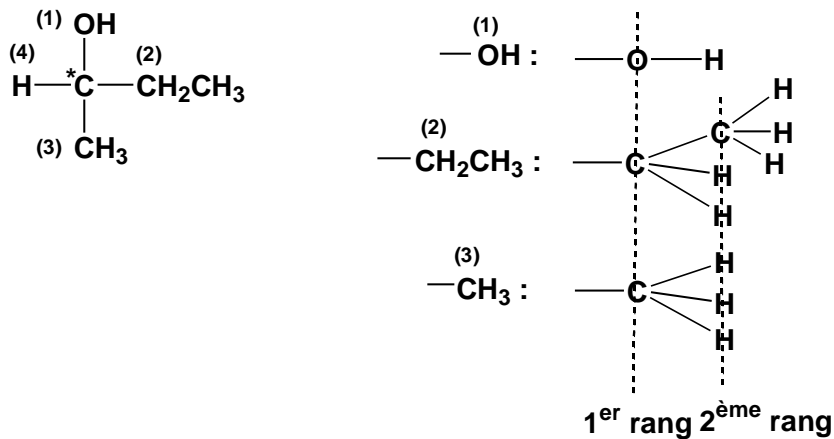
On classe les substituants du C* par ordre décroissant du numéro atomique (Z). Le numéro 1 est attribué à l'atome portant le Z le plus élevé.

Exemple



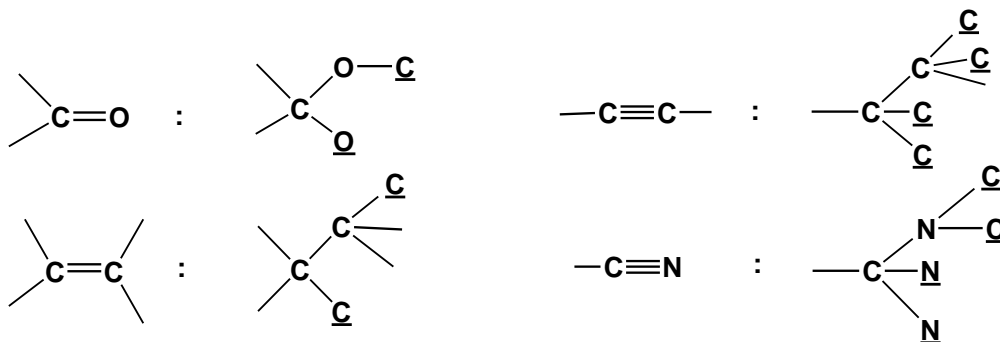
Si au premier rang on rencontre le même Z, on examine l'atome suivant (deuxième rang) et ainsi de suite jusqu'à la différence.

Exemple

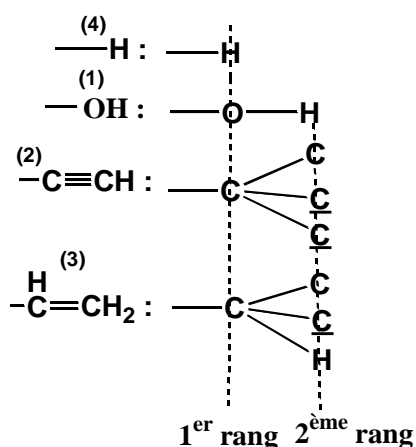
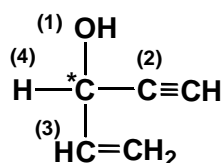


L'oxygène (Z=8) a priorité sur le carbone (Z=6) et CH₃CH₂ a priorité sur CH₃.

Un atome lié par une liaison multiple est pris en compte autant de fois qu'il y a de liaisons.



Exemple



III-2- Examen de la molécule

Après avoir établie le classement des substituants du C^* , on regarde la molécule dans la direction de l'axe (C^* -substituant le moins prioritaire).



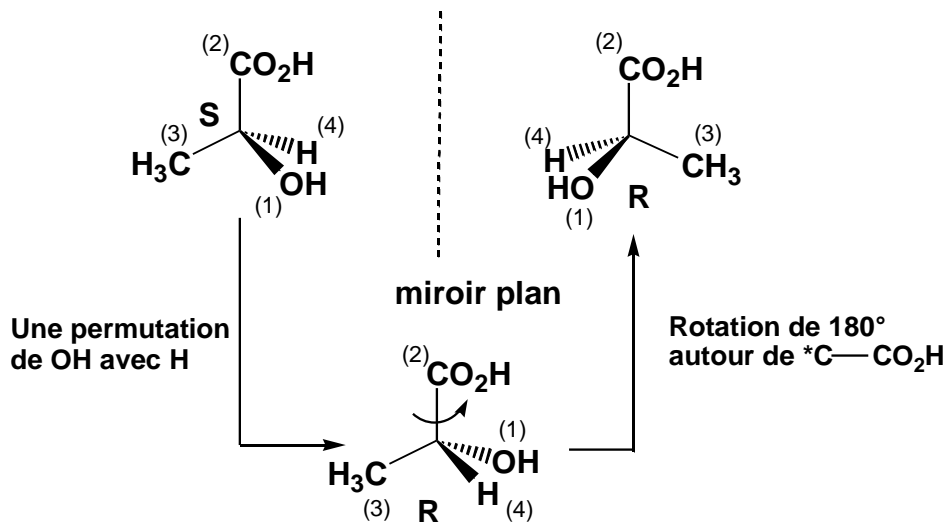
Si les substituants classés (1), (2), (3) sont disposés dans le sens des aiguilles d'une montre c'est la configuration R (Rectus = Droite). Dans le cas inverse c'est la configuration S (Sinister= Gauche).



Remarque : La configuration R n'est pas systématiquement D (dextrogyre) et la configuration S n'est pas systématiquement L (lévogyre).

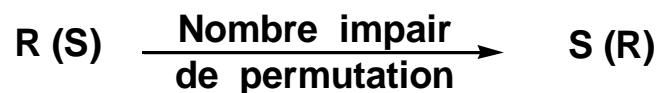
Exemple : L'acide lactique $\text{CH}_3\text{-}^*\text{CH}(\text{OH})\text{-COOH}$

Cette molécule présente un C^* donc elle existe sous forme de deux isomères optiques (énantiomères). Pour les trouver, on représente l'un dans l'espace puis on cherche son image dans un miroir plan.

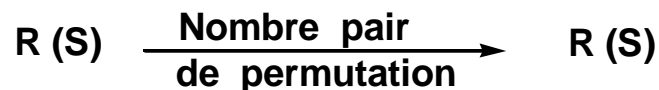


Remarque : Dans une représentation en projective, si le substituant classé (4) est placé en avant, la lecture sera inversée.

Sur une représentation spatiale, un nombre impair de permutation des substituants inverse la configuration.

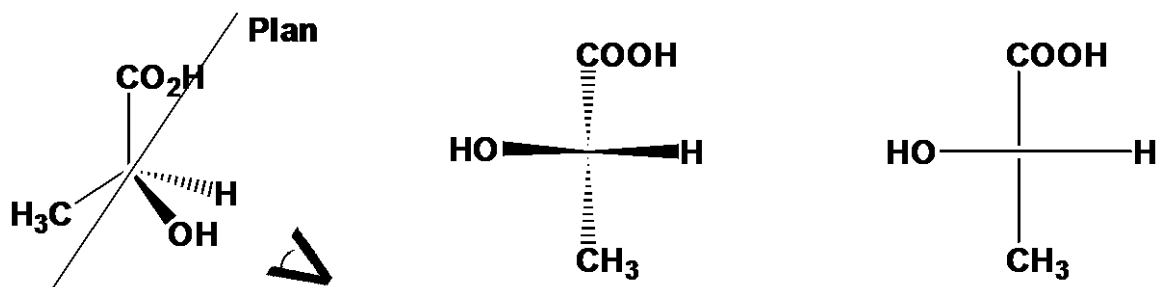


Par contre, un nombre pair de permutation ne change pas la configuration.



III-3- Projection de Fischer

C'est une projection d'une représentation spatiale dans un plan. Pour traduire en projection de Fischer une représentation dans l'espace, il faut obligatoirement que les liaisons horizontales viennent vers l'observateur.



Remarque : Pour avoir une projection de Fischer il faut que:

- la chaîne carbonée principale soit sur l'axe vertical.

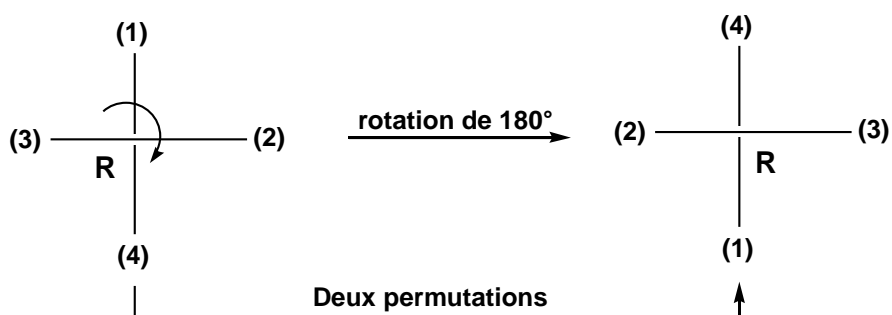
- la fonction la plus oxydée ou le carbone de plus petit indice (nomenclature) doit être placé en haut.

Si le plus petit substituant (4) est sur l'axe verticale, la lecture de la configuration est directe. S'il est sur l'axe horizontal, la lecture est inversée.

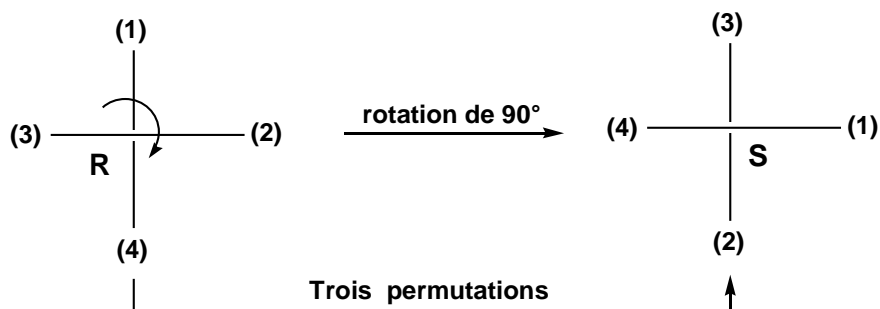
Exemple



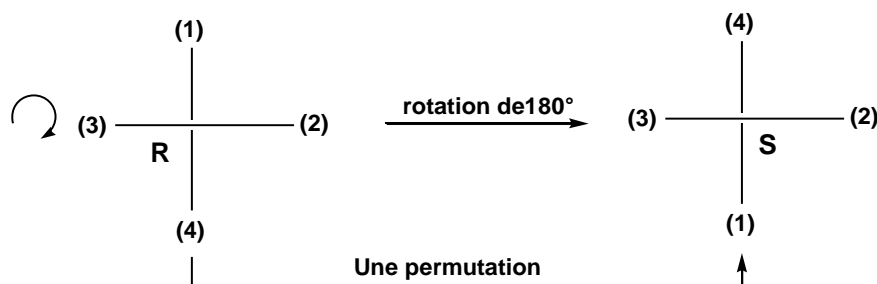
Une rotation de 180° dans le plan du papier ou un nombre pair de permutation des substituants ne change pas la configuration de la molécule.



Une rotation de 90° dans le plan du papier ou un nombre impair de permutation des substituants change la configuration.



Une rotation de 180° hors du plan du papier ou un nombre impair de permutation inverse la configuration.



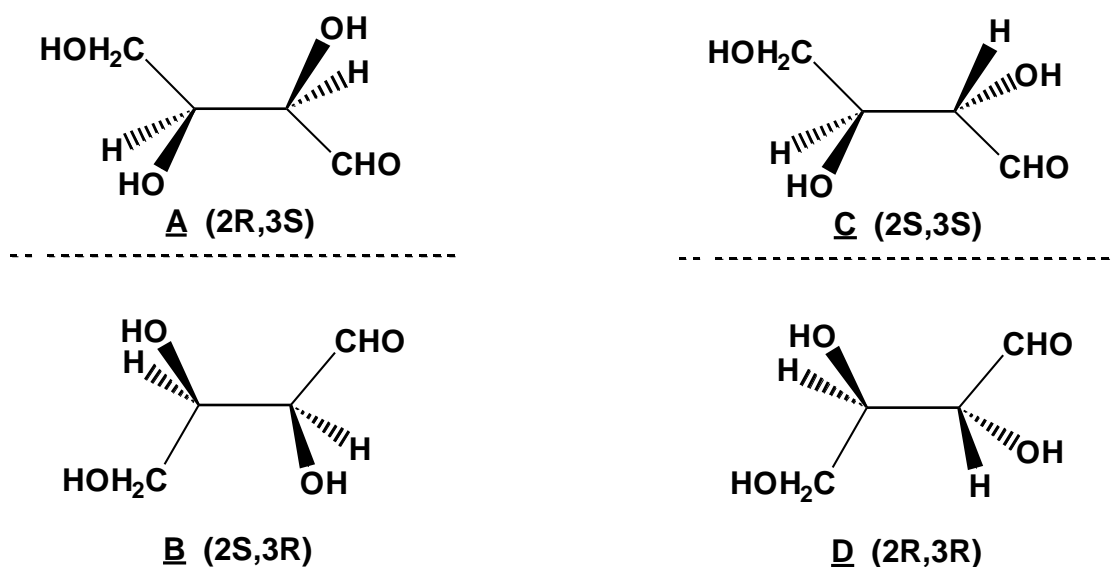
IV/ Composés CONTENANT deux carbones asymétriques

Une molécule ayant n carbones asymétriques peut avoir 2^n stéréoisomères au maximum. Dans le cas de deux carbones asymétriques, on aura $2^2 = 4$ stéréoisomères au maximum.

IV-1- Molécules possédant deux *C différents

Une molécule ayant deux *C différents existe sous forme de $2^2 = 4$ stéréoisomères (R,R), (S,S), (S,R) et (R, S).

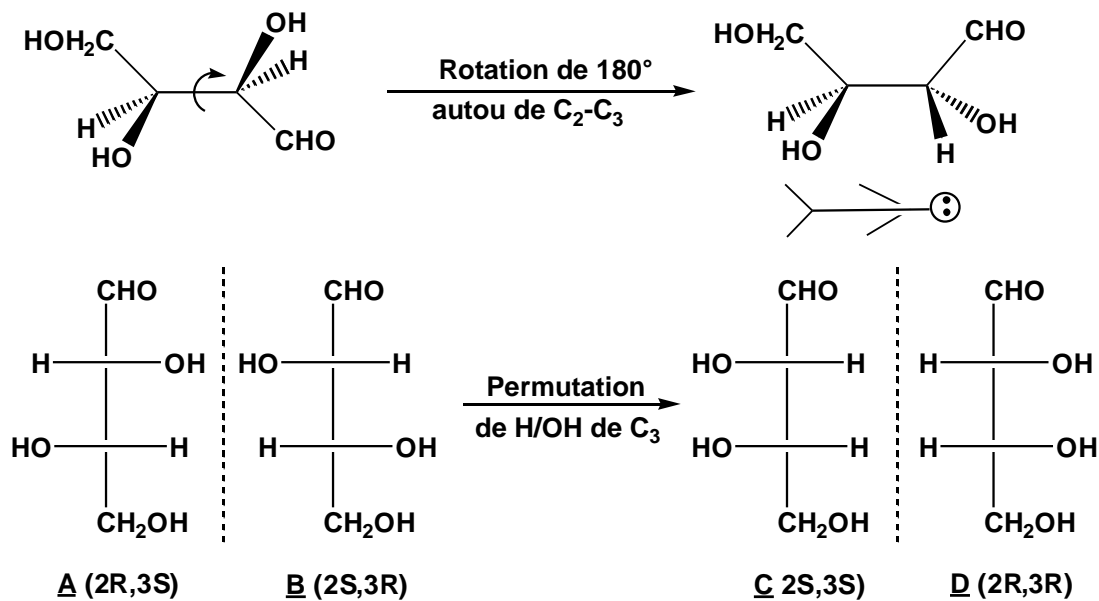
Exemple : 2,3,4-trihydroxybutanal $\text{HOCH}_2\text{-*CHOH-*CHOH-CHO}$



Représentation en projection de Fischer

Pour faciliter le passage d'une représentation dans l'espace d'une molécule ayant 2 *C en projection de Fischer, on représente dans l'espace la

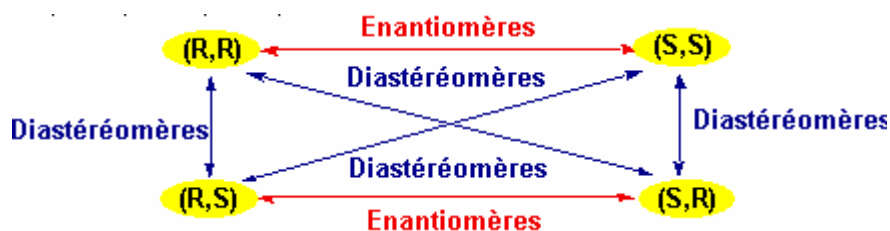
conformation éclipsée et la chaîne carbonée principale dans le plan de la feuille. Les règles pour les projections de Fischer des molécules à 1 *C restent valables pour les molécules à 2 *C.



Le passage de **A** à **B** et de **C** à **D** se fait par l'inversion de la configuration des deux carbones asymétriques. Donc **A** et **B** d'une part et **C** et **D** d'autre part constituent deux couples d'énantiomères.

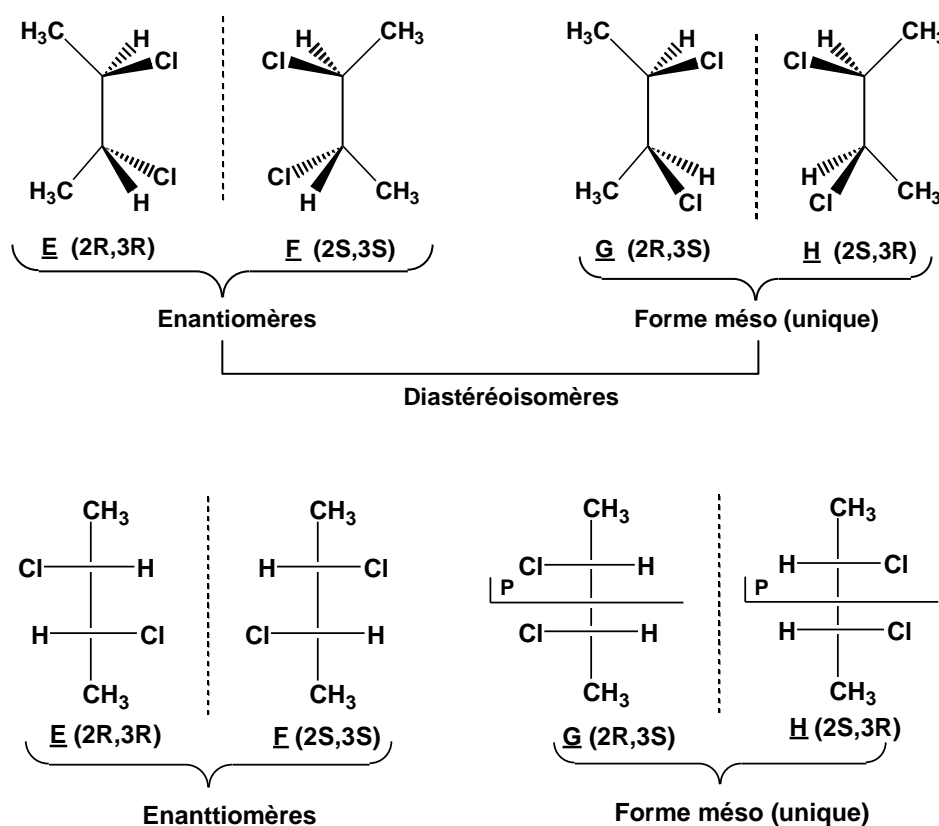
Le passage de **A** à **C** ou à **D** (**B** à **C** ou à **D**) ne comporte que l'inversion de la configuration d'un seul carbone asymétrique donc **A** et **C**, **A** et **D**, **B** et **C**, **B** et **D** sont des diastéréoisomères. Dans le cas de 2*C, le passage d'un diastéréoisomère à un autre se fait par l'inversion de la configuration d'un seul *C.

Conclusion : Les stéréoisomères associés à la présence de deux carbones asymétriques d'une molécule et leurs relations sont :



IV-2- Molécules possédant deux *C identiques

Exemple : 2,3-dichlorobutane $\text{CH}_3\text{-}^*\text{CHCl-}^*\text{CHCl-CH}_3$, on a 2 $^*\text{C}$ identiques donc on n'aura que trois stéréoisomères au lieu de quatre.



Les deux représentations **G** et **H** sont superposables donc elles sont identiques. Il s'agit d'une seule forme appelée forme méso. Celle-ci est inactive sur la lumière polarisée même si elle contient 2 $^*\text{C}$ (elle est achirale) en raison de la présence d'un plan de symétrie (l'effet du $^*\text{C}$ de configuration R sur la lumière polarisée est compensé par l'effet de l'autre $^*\text{C}$ de configuration S).

Conclusion : Le méso est toujours de configuration (S,R)/(R,S). Il est optiquement inactif en raison de la présence d'un plan de symétrie qui divise la molécule en deux moitiés identiques.

Chapitre VII : ISOMERIE GEOMETRIQUE

Cis-trans ou Z-E

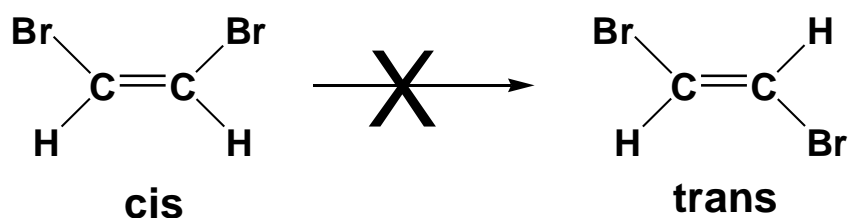
I/ ISOMERIE GEOMETRIQUE POUR LES ALCENES

La présence de la double liaison empêche la rotation des deux carbones sp^2 l'un par rapport à l'autre du fait du recouvrement latéral des orbitales p. Elle constitue un tronçon plan et rigide. Si les deux atomes de carbone sp^2 portent chacun deux substituants différents, on peut distinguer deux structures spatiales différentes non superposables. Ces 2 structures s'appellent deux isomères géométriques.

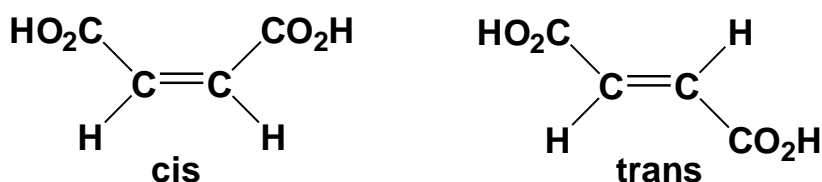
I-1- Isomérisie cis-trans

L'isomérisie cis-trans ne s'applique que si les substituants sur les carbones sp^2 sont identiques.

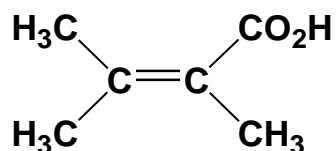
Exemple : le 1,2-dibromoéthylène $BrCH=CHBr$ existe sous deux isomères géométriques (diastéréoisomères).



Autre exemple : $HO_2C-CH=CH-CO_2H$, ce composé possède deux isomères géométriques.



Remarque : Si les deux groupements portés par le même carbone sont identiques, l'isomérisie géométrique n'existe pas.



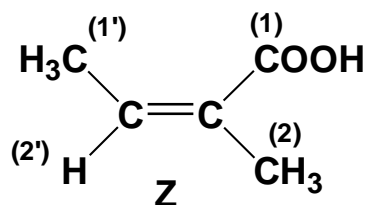
Pas d'isomérisation géométrique

N.B. L'isomérisation géométrique cis et trans ne s'appliquent que si on a des substituants identiques sur les deux carbones sp^2 . Pour certaines molécules, il est difficile d'utiliser la nomenclature cis et trans. Pour cela, on définit une nouvelle nomenclature appelée **E** (de l'allemand **E**ntgegen qui signifie de part et d'autre ou opposé) et **Z** (de l'allemand **Z**usammen qui signifie ensemble).

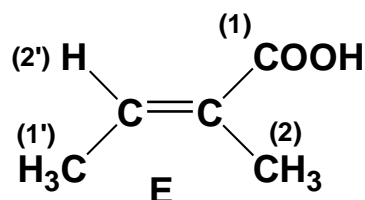
I-2- Isomérisation Z-E

Cette nomenclature est applicable à tous les alcènes. Elle est basée sur les règles de Cahn, Ingold et Prélog. On classe les deux substituants de chacun des deux carbones sp^2 par numéro atomique (Z) décroissant (voir isomérisation optique).

Exemple : Acide 2-méthylbut-2-énoïque



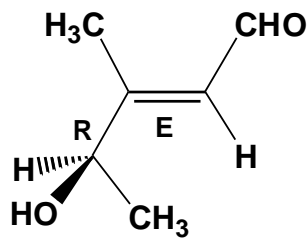
Acide (Z)-2-méthylbut-2-énoïque



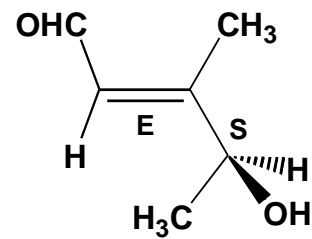
Acide (E)-2-méthylbut-2-énoïque

Isomérisation géométrique et optique

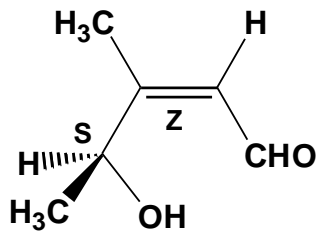
Exemple : $\text{CH}_3\text{-CH(OH)C(CH}_3\text{)=CHCHO}$, cette molécule présente deux types d'isomérisation : une isomérisation optique (*C) et une isomérisation géométrique (une double liaison). Donc on aura 4 isomères de configuration (**Z, R**), (**Z,S**), (**E,R**) et (**E,S**).



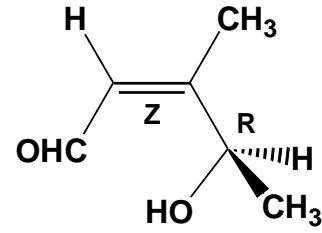
(E,4R)-4-hydroxy-3-méthylpent-2-éнал



(E,4S)-4-hydroxy-3-méthylpent-2-éнал

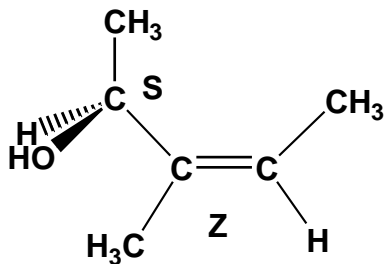


(Z,4S)-4-hydroxy-3-méthylpent-2-éнал

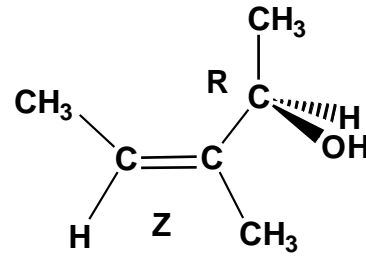


(Z,4R)-4-hydroxy-3-méthylpent-2-éнал

AUTRE EXEMPLE: $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)$



(2S,Z)-3-méthylpent-3-én-2-ol



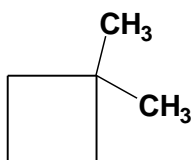
(2R,Z)-3-méthylpent-3-én-2-ol

DE MEME, ON AURA LES DEUX AUTRES STEREOISOMERES : (2R,E)-3-METHYLPENT-3-EN-2-OL ET SON IMAGE DANS UN MIROIR PLAN.

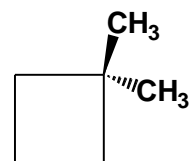
II/ ISOMERIE GEOMETRIQUE Cis-Trans POUR les cycloalcanes

II-1-Diméthylcyclobutane

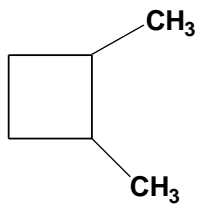
1) 1,1-Diméthylcyclobutane



Ce composé ne présente ni isomérisation optique ni isomérisation géométrique donc un seul stéréoisomère qui existe

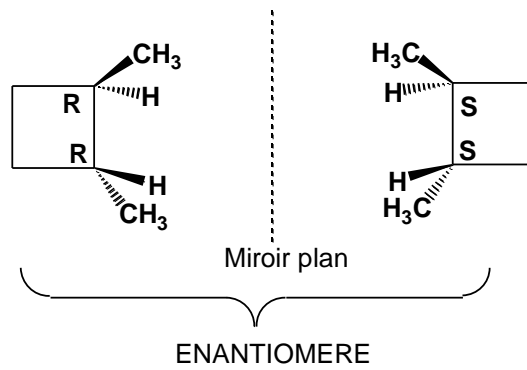


2) 1,2-Diméthylcyclobutane

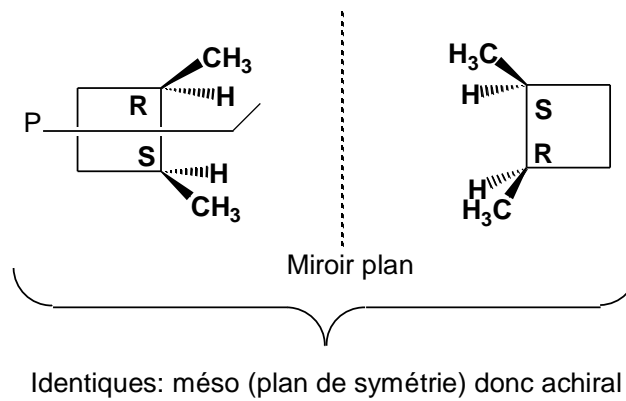


- Isomérisme géométrique donc cis et trans
- Isomérisme optique: 2°C identiques donc on aura 3 stéréoisomères au maximum.

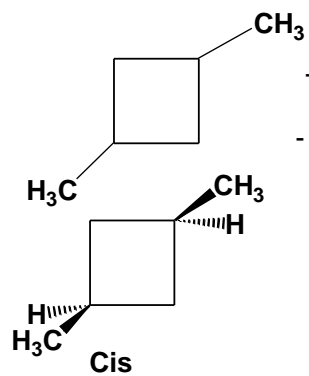
Trans :



Cis



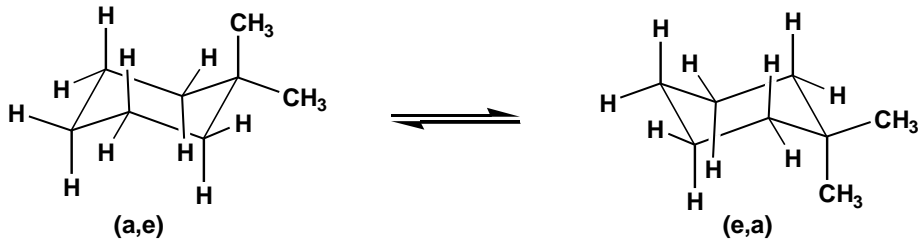
3) 1,3-Diméthylcyclobutane



- Pas de *C donc pas d'isomérisme optique
- Isomérisme géométrique donc cis et trans

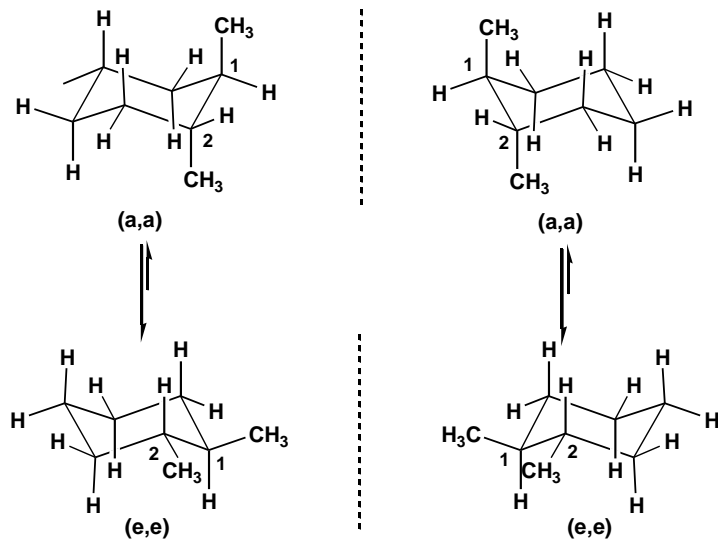
II-2- Diméthylcyclohexane

1) 1,1-Diméthylcyclohexane : Pas d'isomérisation optique ni géométrique.

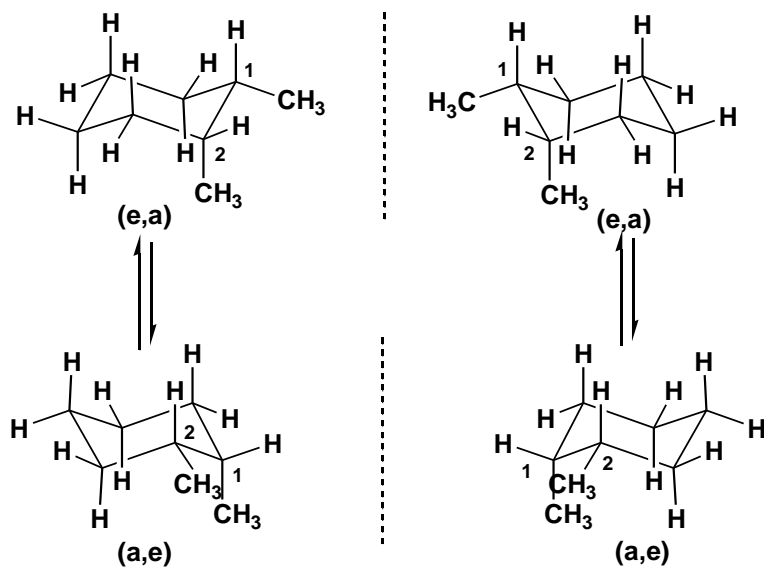


2) 1,2-Diméthylcyclohexane

Trans



Cis

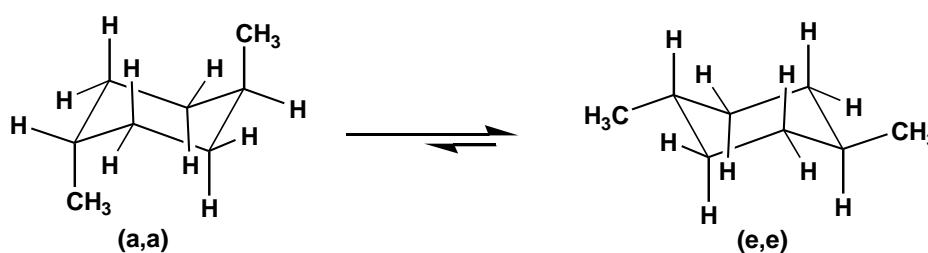


Le cis 1,2-diméthylcyclohexane est un méso, il est optiquement inactif sur la lumière polarisée.

3) 1,4-Diméthylcyclohexane

Ce composé ne possède pas d'isomérisation optique mais il existe sous forme de deux isomères géométriques cis et trans.

Trans



Cis

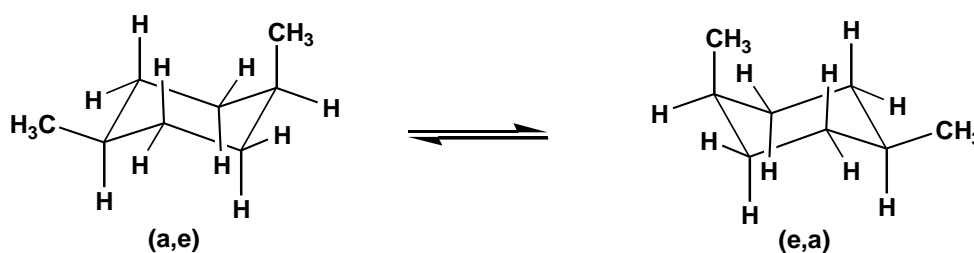
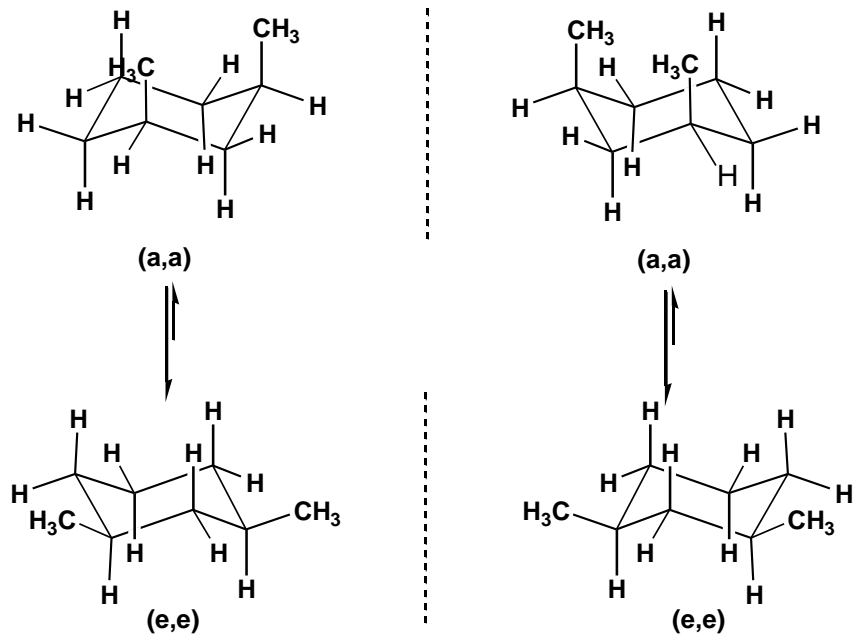


Tableau (résumé)

| Position des deux substituants | 1,2 ou 1,4 | 1,3 ou 1,5 |
|--------------------------------|-------------------|------------|
| Cis | a, e | a, a |
| | e, a | e, e |
| Trans | a, a | a, e |
| | e, e | e, a |

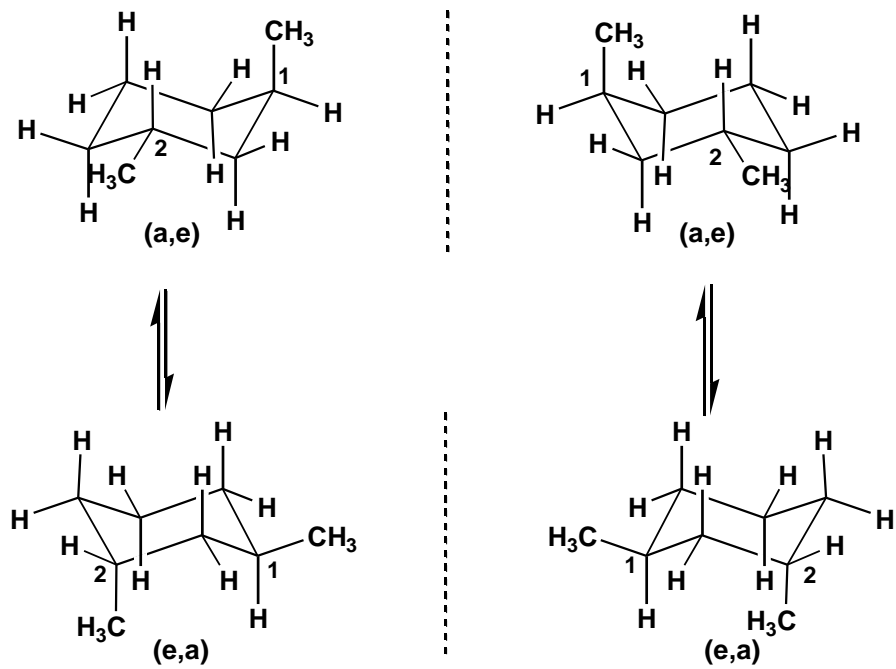
4) 1,3-Diméthylcyclohexane

Cis



Cis est le méso, il est optiquement inactif.

Trans



Chapitre VIII : EFFETS ELECTRONIQUES

Ce sont les **électrons de valence** qui interviennent lors des réactions chimiques soit par **effet inductif** soit par **effet mésomère**.

I/ EFFET INDUCTIF

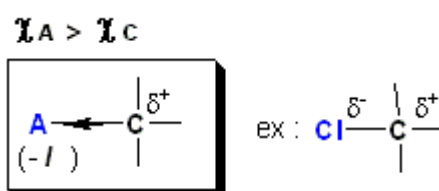
C'est un phénomène électronique qui se transmet par les électrons □□□Ce phénomène polarise la liaison avec apparition de **charges partielles** sur les atomes et un **moment dipolaire** dans la molécule. La densité électronique est plus forte autour de l'atome le plus électronégatif.

Il existe deux types d'effets électroniques inductifs :

- donneur d'électrons (+I),
- attracteur d'électrons (-I).

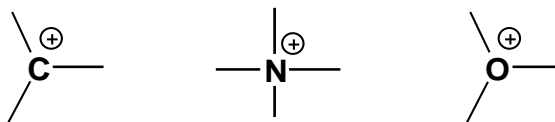
I-1- Effet inductif attracteur d'électrons (-I)

Si l'électronégativité de l'atome **A** est supérieure à celle de l'atome de carbone **C**, on dit que **A** exerce un **effet inductif attracteur** sur le carbone **C**. On le note (-I).



Cet effet (-I) est exercé par :

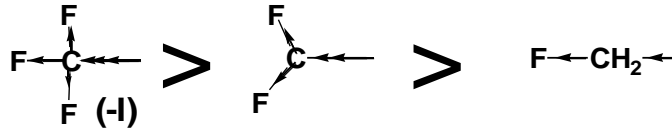
- 1- Tout atome chargé positivement,



- 2- les hétéroatomes (O, S, N),
- 3- les halogènes (Cl, Br, I, F),
- 4- les carbones hybridés sp et sp^2 .

Les effets inductifs attracteurs (-I) sont additifs.

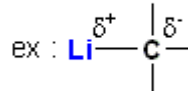
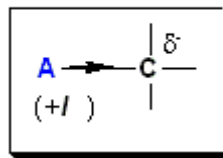
Exemple :



I-2- Effet inductif donneur d'électrons (+I)

Si l'électronégativité de C est supérieure à celle de **A**, on dit que l'atome **A** exerce un **effet inductif donneur** sur **C**. On le note (+I).

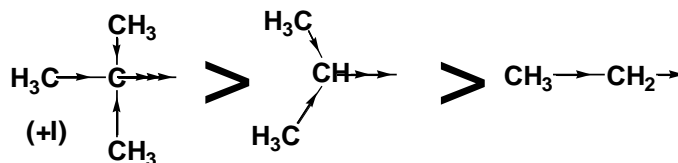
$$\chi_C > \chi_A$$



Cet effet (+I) s'exerce par les atomes les moins électronégatifs que le carbone tels que : les métaux et les radicaux alkyles.

Ces effets inductifs donneurs (+I) sont additifs.

Exemple :

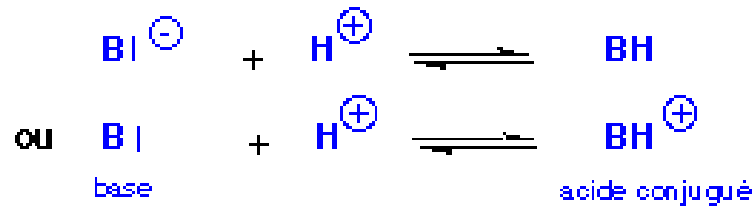


I-3- Conséquences des effets inductifs

Ces effets électroniques ont des influences importantes sur les propriétés physiques et chimiques des molécules.

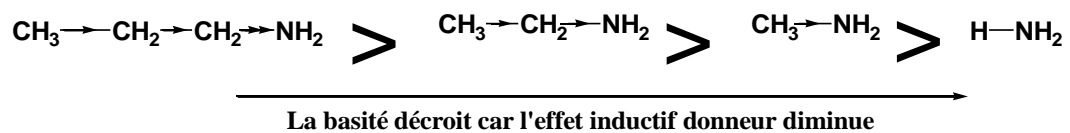
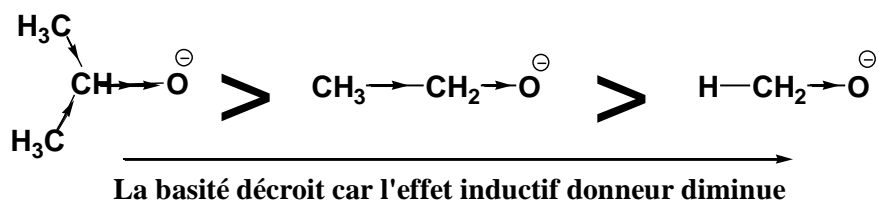
1) Force de base organique

Selon BRÖNSTED, une base est un accepteur de proton.



Une base est d'autant plus forte si elle est soumise à des effets donneurs d'électrons (+I).

Exemple :



2) Force des acides organiques

Selon BRÖNSTED, un acide est un donneur de proton.

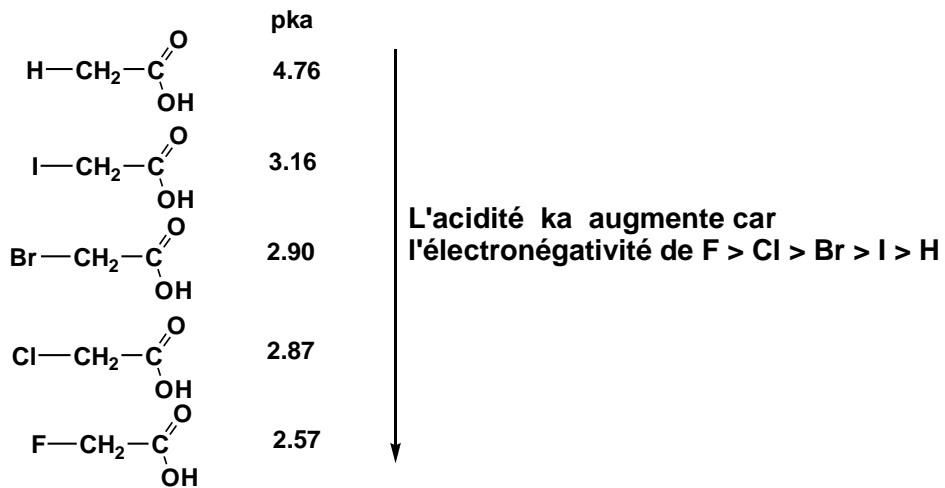


Un acide est d'autant :

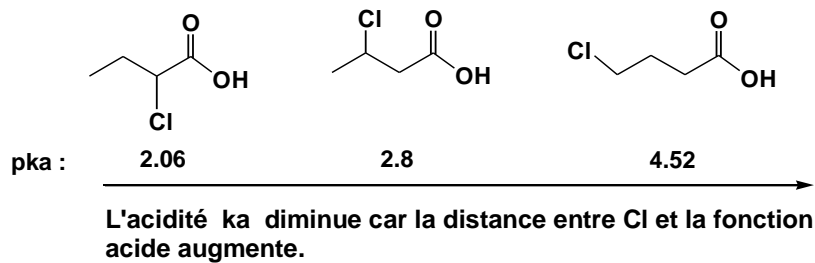
- **plus fort** s'il est soumis à des effets inductifs attracteurs d'électrons (-I),
- **plus faible** s'il est soumis à des effets inductifs donneurs d'électrons (+I).

a) Effet inductif (-I) sur l'acidité

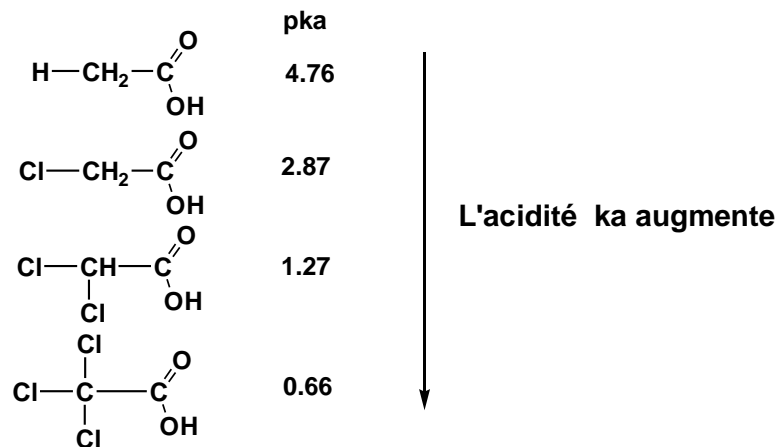
□) L'effet augmente avec l'électronégativité



□) L'effet diminue avec la distance

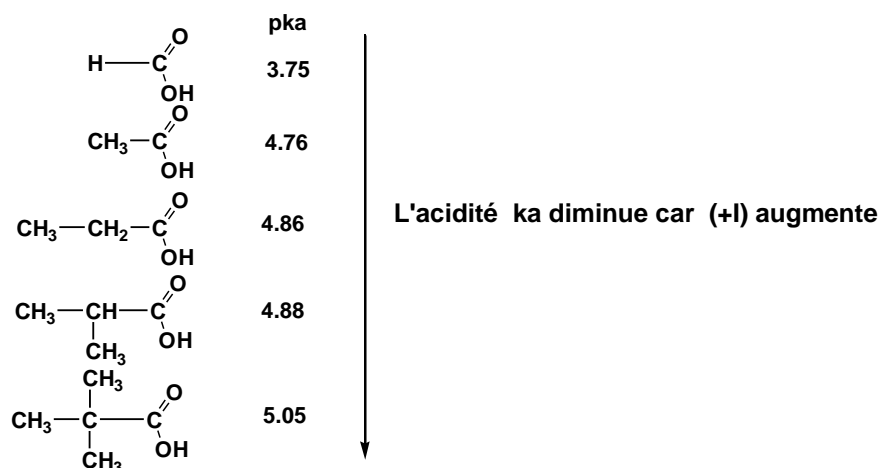


□) L'effet inductif est additif



b) Effet inductif (+I) sur l'acidité

Inversement, les groupements donateurs d'électrons par effet inductif (+I) **diminuent l'acidité.**

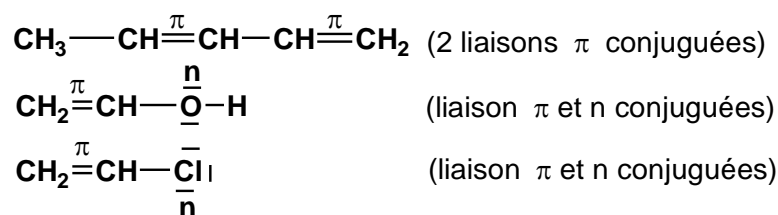


II/ CONJUGAISON ET AROMATICITE

II-1- Conjugaison

La conjugaison concerne les électrons π de la liaison multiple et les doublets non liants n des hétéroatomes et des halogènes. Lorsqu'un groupe fonctionnel peut fusionner ses orbitales avec la double ou la triple liaison de la molécule, on dit que ce groupe est conjugué avec la liaison multiple.

Exemple :



Remarque : On peut avoir conjugaison entre une **orbitale vacante** et une liaison π ou n .



N.B. Les liaisons π et n sont conjuguées quand elles sont séparées par une seule simple liaison.

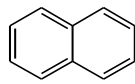
II-2- Aromaticité

Les systèmes cycliques contenant un nombre impair de doublets π et n conjugués sont dits **aromatiques**. Ces composés vérifient la règle de **Huckel** : $4n + 2$ (n : nombre d'électrons π et n)

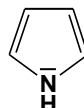
Exemple :



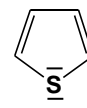
Benzène



Naphtalène



Pyrrole



Thiophène

III/ effet mésomère

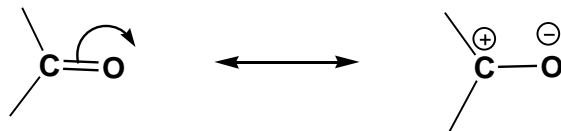
C'est un effet électronique qui se transmet par les électrons π et par fois par les électrons n .

Il y a deux effets **mésomères** **attracteurs d'électrons (-M)** et **donneurs d'électrons (+M)**.

III-1- Effet mésomère attracteur (-M)

Les groupements attracteurs d'électrons par **effet mésomère (-M)** sont les hétéroatomes (O, N, S) hybridés **sp** et **sp²** et tout atome chargé positivement.

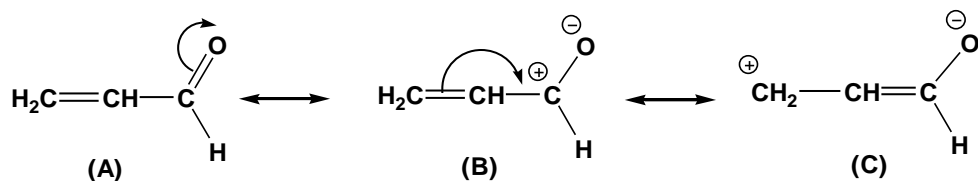
1) Groupement carbonyle



: indique la migration de 2 e-

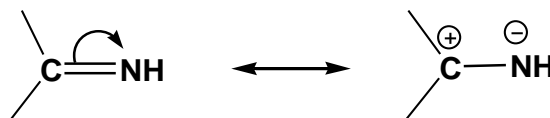
: signifie la délocalisation (mésomérie ou résonance) des e-

Exemple :



(A), (B) et (C) sont des formes limites (formes de résonance).

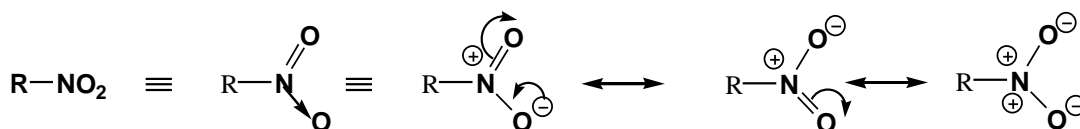
2) Imines



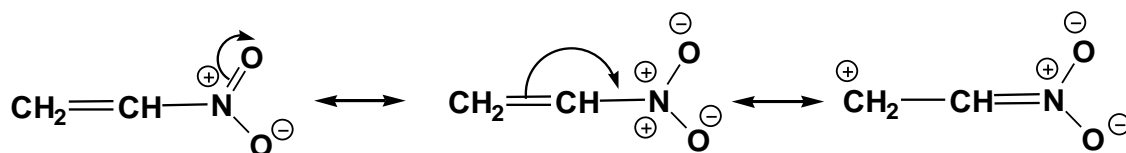
3) Nitriles



4) Dérivés nitrés



Exemple :

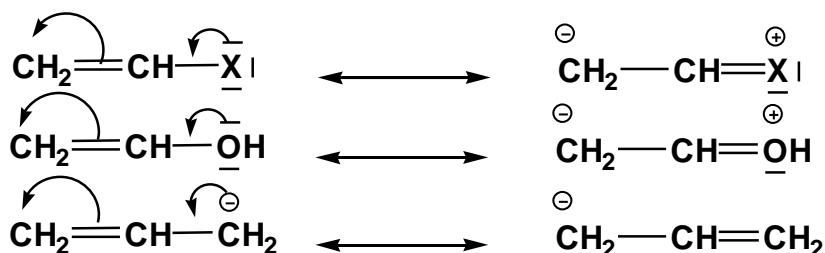


Remarque : Les effets électroniques attracteurs par effet (-M) augmentent l'acidité et diminuent la basicité comme les effets attracteurs par effet (-I).

III-2- Effet mésomère donneur (+M)

Les groupements donneurs par (+M) sont les hétéroatomes hybridés sp^3 , les halogènes (Cl, Br, I, F) et tout atome chargé négativement.

Exemple

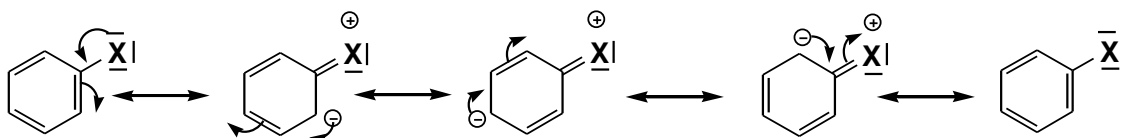


Remarque : Les effets électroniques donneurs par (+M) augmentent la basicité et diminuent l'acidité comme les effets donneurs par (+I).

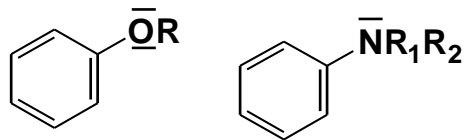
N.B. Si les deux effets (inductif et mésomère) vont en sens contraire, c'est l'**effet mésomère qui l'emporte** (prépondérant). C'est le cas des halogènes et les hétéroatomes hybridés sp^3 si le doublet n est conjugué.

Exemples :

1)



2)



Ces deux composés auront les mêmes formes limites que l'halogénobenzène.

3) L'alkylbenzène exerce des effets électroniques donneurs.

Exemple :

