

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITE MUSTAPHA STAMBOULI DE MASCARA

FACULTÉ DES SCIENCES ET TECHNOLOGIE



# **Polycopié de Cours**

## **CHIMIE ORGANIQUE**

Ce Polycopié de cours est destiné aux étudiants de :

**2<sup>ème</sup> Année/ Génie des Procédés**

**Présenté par : Dr. Nabila BEKHTI**

Algérie  
2021-2022

## **Avant-propos**

La chimie organique s'intéresse à la description et aux transformations impliquant des composés comportant des atomes de carbone et d'hydrogène, et éventuellement, d'autres éléments (les hétéroéléments) tels que l'oxygène, l'azote, le phosphore ou le soufre. Notre approche de la chimie organique cherche à aider l'étudiant à appréhender la plupart de ces aspects.

Une molécule organique est formée d'un ensemble précis d'atomes (C,H...) connectés de façon stable les uns aux autres par des liaisons chimiques. La nature, l'ordre et la manière dont ces atomes sont connectés, ainsi que leur disposition spatiale conditionnent les propriétés physiques, chimiques et biologiques de la molécule.

L'objectif de ce cours est de définir les bases permettant de répéter, distinguer, identifier et nommer les différentes molécules correspondant à un même ensemble d'atomes (formule brute) pour pouvoir comprendre leurs propriétés et concevoir leur synthèse en proposant une démarche logique, basée sur les grands mécanismes réactionnels, et nécessitant très peu de connaissances préalables,

Ce cours de chimie organique est traité sous forme de chapitres thématiques et suit un programme agréé par le ministère d'enseignement supérieur, est conforme au nouveau programme de la réforme entrée en vigueur depuis 2015 (harmonisation des Licence et master). Il s'adresse principalement aux étudiants de la deuxième année licence (Semestre 3), domaine Sciences et Technologie, filière Génie des procédés, son usage est évidemment possible pour les étudiants du domaine Sciences de la matière.

Ce polycopié n'est qu'un complément de cours. Il ne pourra, en aucune façon, dispenser l'étudiant de sa présence en cours, j'espère que les lecteurs y trouveront un bon support pédagogique qui soit à même de les initier aux fondements de la chimie organique.

**Table des matières**

**Chapitre 1 : Introduction à la chimie organique**

1. L'atome de carbone .....	01
1.1. Valence.....	02
1.1.1. Etat fondamental et Etat de valence (excité) .....	03
1.1.2. Règle de l'octet .....	05
1.2. Hybridation .....	05
1.2.1. Orbitales atomiques.....	06
1.2.2. Les orbitales hybridées du carbone.....	06

**Chapitre 2 : Les composés organiques ; Représentations structurales**

**et Nomenclature**

1. Représentations structurales .....	13
1.1. Formule brute.....	13
1.2. Formule semi-développée.....	14
1.3. Formule développée .....	14
1.4. Formule développée topologique.....	15
2. Principales classes de composés organiques.....	15
2.1. Hydrocarbures .....	16
2.1.1 Hydrocarbures saturés.....	16
2.1.2 Hydrocarbures insaturés .....	17
2.2. Composés fonctionnels avec des hétéroatomes .....	17
3. Nomenclature de composés organiques.....	17
3.1. Hydrocarbures aliphatiques.....	18
Hydrocarbures aliphatiques saturés (Alcanes Linéaires) .....	19
Hydrocarbures insaturés linéaires.....	22
Hydrocarbures cycliques (Cycloalcanes) .....	24
Hydrocarbures aromatiques .....	25
Composés avec Groupements Fonctionnels.....	27
3.3.1. Les alcools .....	28
3.3.2. Les Thiol .....	28
3.3.3. Les Aldéhydes.....	29
3.3.4. Les Cétones .....	30
3.3.5. Les acides carboxyliques.....	31

**Chapitre 3 : Isoméries et Stéréoisomérisation**

1. Détermination de la formule brute.....	33
2. Détermination d'indice d'insaturation.....	33
3. Représentation spéciale d'un composé organique .....	34
4. Isomérisation.....	36
Isomérisation plane ou isomérisation de constitution.....	36
Isomérisation de squelette ou de chaîne.....	37
4.1.2. Isomérisation de position.....	37
4.1.3. Isomérisation de fonction.....	37
4.1.4. Tautomérisation.....	37
4.2. Stéréoisomérisation.....	38
4.2.1. Isomérisation de conformation .....	38
4.2.2. Isomérisation de configuration .....	39

**Chapitre 4 : Effets électroniques**

1. Liaison chimique.....	49
Liaisons chimiques fortes .....	49
Liaisons chimiques faibles.....	51
2. Électronégativité.....	53
3. Le moment dipolaire.....	53
4. Effets électroniques.....	55
4.1.Effets inductifs.....	55
4.2.Effets mésomères .....	57

**Chapitre 5 : Mécanismes réactionnels**

1. Mode de rupture de liaisons .....	65
2. Différence entre réactif et substrat .....	66
3. Nucléophiles et électrophiles .....	66
4. Intermédiaires réactionnels .....	67
5. Les grands types de réactions organiques .....	69
Références bibliographiques.....	73
Exercices.....	74

**Chapitre 1 :**

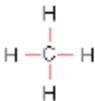
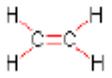
**Introduction à la chimie organique**

**1. L'atome de carbone :**

Le carbone est l'élément de base de la chimie organique. Les composés organiques renferment du carbone et un nombre très limité d'éléments autres que le carbone. En particulier : hydrogène, oxygène, azote, phosphore, soufre et halogènes.

Le symbole de l'atome de carbone est :  $^{12}_6\text{C}$ . Cet atome possède 6 protons ainsi que 6 électrons qui se répartissent, dans l'état fondamental, sur les deux premières couches suivant la formule électronique (K)<sup>2</sup> (L)<sup>4</sup>.

Cette répartition électronique fait apparaître 4 électrons périphériques (extérieurs). Pour saturer sa couche externe à 8 électrons et respecter la règle de l'octet, l'atome de carbone doit accueillir 4 électrons et former 4 liaisons covalentes (4 doublets liants). Les quatre liaisons de l'atome de carbone peuvent être distribuées de trois façons différentes dans l'espace :

		
Exemple: le méthane	Exemple: L'éthylène	Exemple: L'acétylène
		

L'élément « carbone » est situé dans le milieu de la seconde période du tableau de Mendeleïev entre le bore (B) et l'azote (N).

Familles →	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
périodes ↓								
1	1,008 1 H							4 2 He
2	6,94 3 Li	9,01 4 Be	10,81 5 B	12,01 6 C	14,01 7 N	16 8 O	19 9 F	20,18 10 Ne
3	22,99 11 Na	24,31 12 Mg	26,98 13 Al	28,09 14 Si	30,97 15 P	32,06 16 S	35,45 17 Cl	39,95 18 Ar

↑ masse atomique  
 12,01  
 6 C  
 ↑  
 n° atomique (Z) : nombre d'électrons  
 qui gravitent autour du noyau de l'atome

Le carbone appartient à la 4<sup>ème</sup> famille des éléments. Son numéro atomique, (Z), est 6 ; il possède donc 6 électrons e<sup>-</sup> (deux sur la couche 1, et quatre sur la couche 2) qui gravitent autour du noyau, lequel est constitué de 6 protons chargés positivement ce qui confère la neutralité électrique de l'atome. Sa configuration électronique est : 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>2</sup>.

### Valence :

La valence est le nombre de liaisons covalentes que peut faire un atome dans une molécule, l'Hydrogène est monovalent, l'Oxygène est divalent, l'Azote est trivalent et le carbone est tétravalent. Dans les composés organiques, il faut toujours respecter la tétravalence du carbone. Dans ce tableau sont indiquées les valences usuelles de quelques éléments.

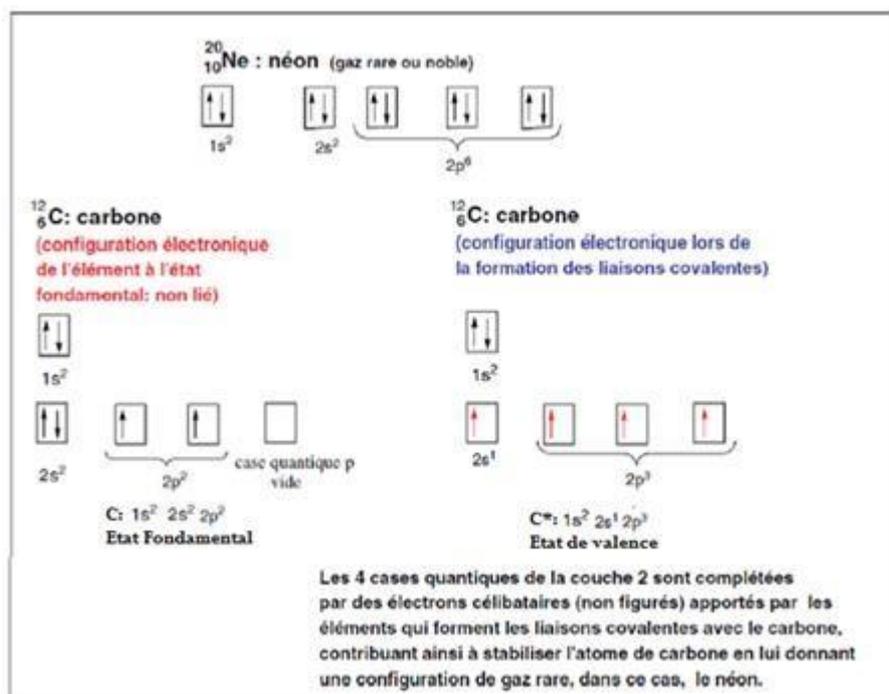
Elément	Nombre des électrons (Z)	Numéro de la période	Valence	Exemples de composés
N	7	2	3	NH <sub>3</sub> ; NF <sub>3</sub>
O	8	2	2	H <sub>2</sub> O ; Cl <sub>2</sub> O
F	9	2	1	HF
P	15	3	3 5	PH <sub>3</sub> ; PCl <sub>3</sub> PCl <sub>5</sub>
S	16	3	2 4 6	H <sub>2</sub> S ; SCl <sub>2</sub> SF <sub>4</sub> ; SCl <sub>4</sub> SF <sub>6</sub>
Cl	17	3	1 3 5	HCl ; ClF ClF <sub>3</sub> ClF <sub>5</sub>

**Etat fondamental et Etat de valence (excité) :**

Dans son état fondamental, l'atome de carbone contient deux électrons célibataires, sa valence devrait donc être égale à 2.

En effet l'approche d'autres atomes modifie la structure électronique externe de carbone ; chacun des quatre électrons périphériques est alors célibataire. L'atome de carbone ne se trouve plus dans son état fondamental mais dans un état de valence d'énergie supérieure. On notera cet état excité par C\* : un des deux électrons de la couche *s* est passé à l'orbitale  $2p_z$  pour être dans l'état excité suivant :  $1s^2 2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$  (formation de quatre valences), trois orbitales *p* et une orbitale *s* se combine pour former 4 orbitales  $sp^3$ .

On verra, par ailleurs, que suivant le cas, les quatre, trois ou deux des orbitales associées à ces électrons célibataires ne sont plus ni *s* ni *p* mais d'un type intermédiaire :

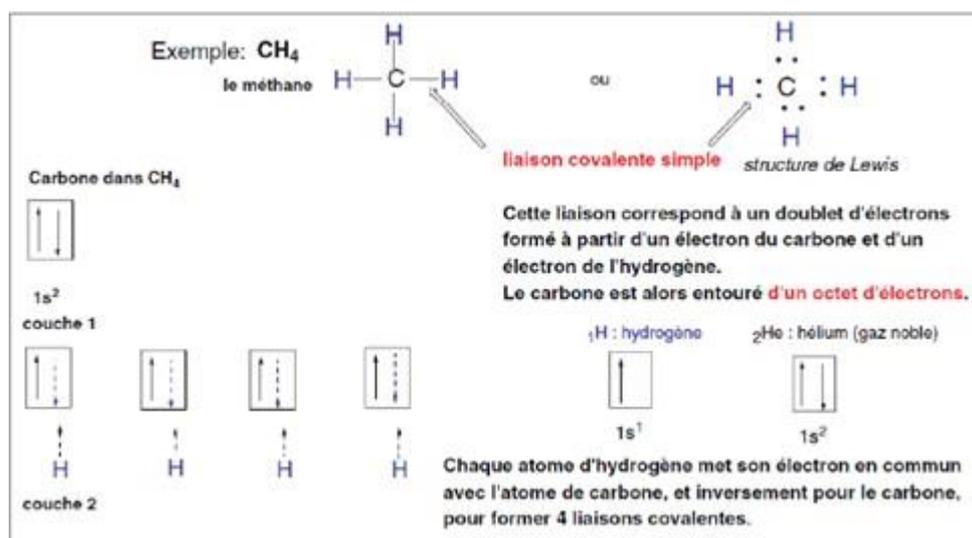


Une case quantique figurée par un petit rectangle ne peut pas recevoir plus de deux électrons de même type *s* ou *p* (pour les deux premières couches). Tous les électrons d'un atome sont disposés dans des cases quantiques où ils sont seuls, électrons dits «célibataires» ou par deux, électrons dits «appariés» formant une paire ou un doublet d'électrons. Dans ce dernier cas, ils ont des spins contraires

représentés par des flèches inversées, ce qui signifie que leurs rotations par rapport à leurs axes de symétrie sont inversées.

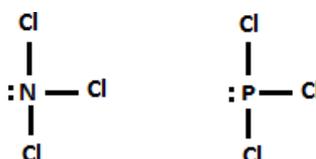
Une liaison covalente, symbolisée par un trait, résulte donc de la mise en commun d'un électron célibataire par chaque atome qui la constitue, ces deux électrons définissent le doublet de liaison. Il est possible qu'un élément, comme l'oxygène ou l'azote, mette en commun plusieurs de ses électrons avec le carbone, créant ainsi des doubles (2 doublets = 4 électrons) ou triples liaisons (3 doublets = 6 électrons), chaque liaison gardant un caractère covalent.

Comme la figure ci-dessous le montre, le méthane est constitué d'un atome de carbone lié par quatre liaisons covalentes aux quatre atomes d'hydrogène. Le carbone obtient ainsi 8 électrons (octet d'électrons) sur sa seconde couche (comme le néon) et chacun des hydrogènes acquiert par sa liaison au carbone un électron ce qui lui donne la configuration électronique de l'hélium.



On connaît les molécules NCl<sub>3</sub> et PCl<sub>3</sub> mais comment expliquer que NCl<sub>5</sub> n'existe pas alors que PCl<sub>5</sub> est une molécule parfaitement stable ?

Dans l'azote comme dans le phosphore, les électrons externes sont au nombre de 3 électrons célibataires ; d'où l'existence de NCl<sub>3</sub> et PCl<sub>3</sub>.

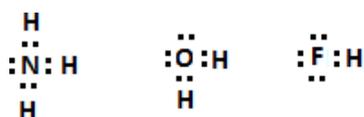


La formation de  $\text{PCl}_5$  fait intervenir 5 électrons célibataires qui se répartissent dans les sous-couches  $3s$ ,  $3p$  et une orbitale  $3d$ .

Par contre la couche externe de l'azote (couche L,  $n=2$ ) ne contient pas de sous-couche  $d$ .

**Règle de l'octet :**

On voit aisément, à l'aide des diagrammes de Lewis, que les éléments de la seconde période, tels que N, O et F, s'entourent de 8 électrons externes dans leurs différents composés. Il en est de même des autres éléments lorsque leur valence est minimale. Cette structure externe à 8 électrons est celle des gaz nobles (dernière colonne de la classification).



Lorsque les atomes, au sein d'une molécule, s'entourent de 8 électrons, ils sont dits satisfaire à la *règle de l'octet*. Cette règle.

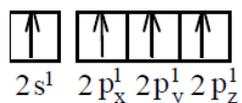
**Hybridation :**

La liaison chimique peut être décrite par la théorie des orbitales moléculaires. Dans une liaison chimique, les orbitales atomiques de chaque électron vont se mélanger pour donner deux orbitales appelées « orbitales moléculaires » dans lesquelles les deux électrons sont délocalisés.

À l'état fondamental le carbone possède la configuration électronique suivante :  $\text{C}_6 : 1s^2 2s^2 2p^2$ , donc on devrait s'attendre à ce que le carbone soit bivalent.

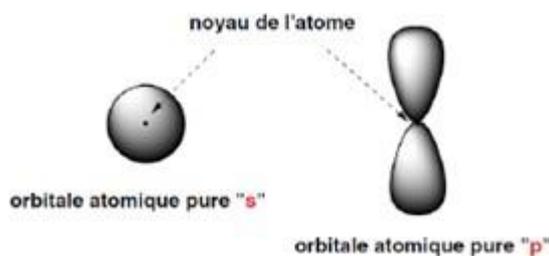


Alors que dans la molécule de méthane  $\text{CH}_4$  par exemple, les 4 liaisons sont identiques. Pour expliquer ceci on doit songer à l'existence d'un état de valence sous la forme :  $1s^2 / 2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$

**Orbitale atomique :**

L'orbitale d'un électron dans un atome est le lieu géométrique de l'espace où il existe une très forte probabilité de le trouver. Le carbone et les autres éléments de la seconde période sont constitués de deux types d'électrons : électrons *s* et électrons *p*. Les éléments de la première période, hydrogène et hélium ne possèdent que des électrons *s*. Une orbitale atomique a le même sens que le nuage électronique ou la sous couche ou case quantique.

Les orbitales atomiques des électrons *s* sont décrites par des sphères centrées sur le noyau de l'atome, que cet électron soit *1s* (première couche correspondant à l'hydrogène,  $1s^1$ , avec un seul électron, et à l'hélium,  $1s^2$ , avec deux électrons, ou *2s*, correspondant alors aux électrons *s* de la seconde couche (lithium, béryllium, bore, carbone, azote, oxygène, fluor, néon) et dont le nombre *n* n'excède pas deux (remplissage d'une seule case quantique par couche).



Par contre, les orbitales atomiques des électrons *p* sont représentées par deux lobes symétriques par rapport au noyau de l'atome. Ces électrons *p* ne sont présents qu'à partir de la couche 2 où ils n'excèdent pas le nombre de 6.

**Les orbitales hybridées du carbone :**

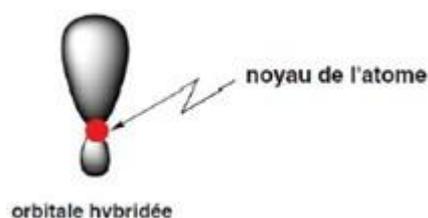
Lorsque le carbone forme des liaisons covalentes avec d'autres atomes, les électrons de la seconde couche  $2s^2 2p^2$  présents à l'état fondamental dans deux cases quantiques, une *s* et deux *p*, se répartissent dans les quatre cases quantiques qui constituent la couche 2, une *s* et trois *p* et deviennent  $2s^1 2p^3$ .

Selon la nature des liaisons créées entre le carbone, et d'autres atomes, le carbone est dit dans l'état d'hybridation  $sp^3$  (quatre liaisons simples),  $sp^2$  (deux liaisons simples et une double liaison) ou  $sp$  (une liaison simple et une triple liaison).

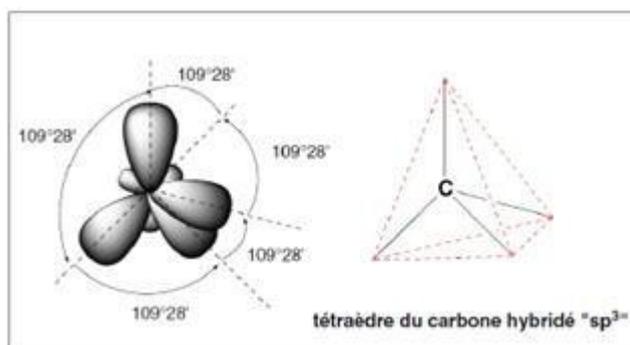
Une liaison entre atomes correspond à un recouvrement des orbitales des deux électrons mis en commun formant ainsi une orbitale moléculaire. Si ce recouvrement est coaxial, la liaison est dite  $\sigma$  (sigma). S'il est latéral, la liaison ainsi créée est dite  $\pi$  (pi).

1) L'hybridation  $sp^3$  (carbone tétraédral) :

Dans le cas où un atome de carbone forme quatre liaisons simples  $\sigma$  avec d'autres atomes, celui-ci est dans l'état d'hybridation  $sp^3$ . Les 4 électrons de la seconde couche deviennent hybrides (entre  $s$  et  $p$ ) et leurs 4 orbitales deviennent hybridées. Elles sont représentées par deux lobes dissymétriques centrés sur le noyau de l'atome.



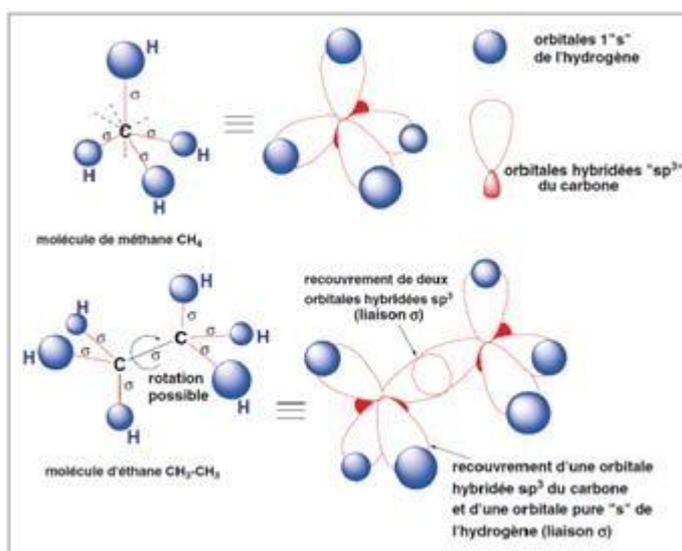
Les quatre axes de symétrie de ces orbitales hybridées du carbone font entre eux des angles dièdres égaux de  $109^\circ 28'$  et quatre plans (pyramide). Le noyau du carbone est au centre de la représentation. On parle alors de C tétraédral ou une structure tétraédrique.



Ce type d'hybridation est celui du carbone dans le méthane  $CH_4$  : 4 liaisons  $\sigma$  équivalentes sont formées par recouvrement des 4 orbitales hybridées  $sp^3$  du

carbone avec les 4 orbitales  $s$  sphériques de 4 atomes d'hydrogène formant un système tétraédrique.

Outre le méthane, cette hybridation du carbone se retrouve dans tous les alcanes de formule générale  $C_nH_{2n+2}$ , comme l'éthane  $C_2H_6$ , le propane  $C_3H_8$ , le butane  $C_4H_{10}$ , etc.

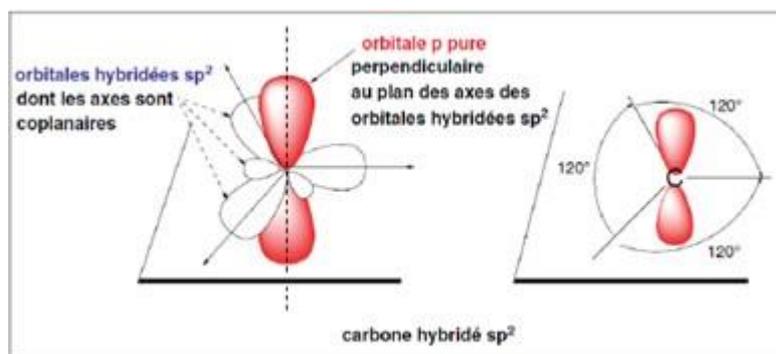


Il y a libre rotation autour des liaisons simples  $\sigma$  ce qui permet à deux groupes carbonés adjacents de tourner l'un par rapport à l'autre, comme les deux groupes méthyles dans la molécule d'éthane  $CH_3-CH_3$ .

## 2) L'hybridation $sp^2$ (carbone trigonal) :

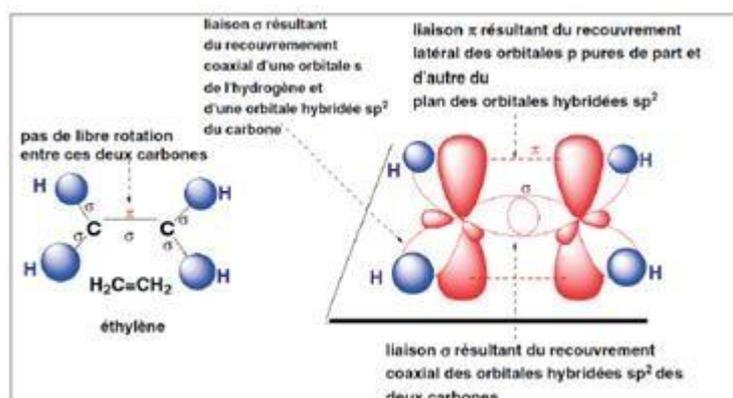
Dans ce type d'hybridation des orbitales atomiques du carbone, une seule orbitale  $p$  de la couche 2 reste pure, elle est donc figurée comme un haltère symétrique.

Les 3 autres orbitales sont hybridées  $sp^2$  à partir de l'orbitale  $s$  et des deux orbitales  $p$  restantes. Les 3 orbitales hybridées  $sp^2$  sont équivalentes, leurs axes de symétrie sont coplanaires et font entre eux des angles de  $120^\circ$ . L'orbitale  $p$  pure se situe de part et d'autre de ce plan, et son axe lui est perpendiculaire.



Ce type d'hybridation est caractéristique des doubles liaisons entre carbones  $>C=C<$ , entre C et O dans le groupe carbonyle  $>C=O$ , et ses analogues,  $>C=S$  (thione) et  $>C=N-$  (imine, groupe présent aussi dans les hydrazones,  $>C=N-N<$  et semicarbazones,  $>C=N-NH$  CO-N< et oximes,  $>C=N-OH$ ). Le carbone est alors dit Ctrigonal. Dans l'éthylène, chaque atome de carbone de la double liaison est hybridé  $sp^2$  et forme :

- Trois liaisons  $\sigma$ , deux avec l'hydrogène et une avec l'autre carbone,
- Une liaison  $\pi$ , par recouvrement latéral des deux orbitales  $p$  pures des deux atomes de carbone hybridés  $sp^2$ .



La double liaison est donc formée d'une liaison  $\sigma$  et d'une liaison  $\pi$  (soit, en tout, 4 électrons). La molécule est plane (les noyaux des deux carbones et des quatre hydrogènes dans l'éthylène sont coplanaires) et les angles de liaisons sont de  $120^\circ$ .

Les doubles liaisons représentent des régions de la molécule à forte densité électronique. Elles seront donc très facilement attaquées, en particulier, par des entités chargées positivement telles que  $H^+$ , le proton, provenant par exemple

d'acides hydrohalogénés (formule générale HX avec X = halogène, comme dans HCl, HBr) ou d'un carbone chargé positivement appelée carbocation.

Cette attaque pourra s'effectuer sur chaque face du plan  $sp^2$  ce qui peut conduire, dans certains cas, à deux composés différents par leur représentation dans l'espace.

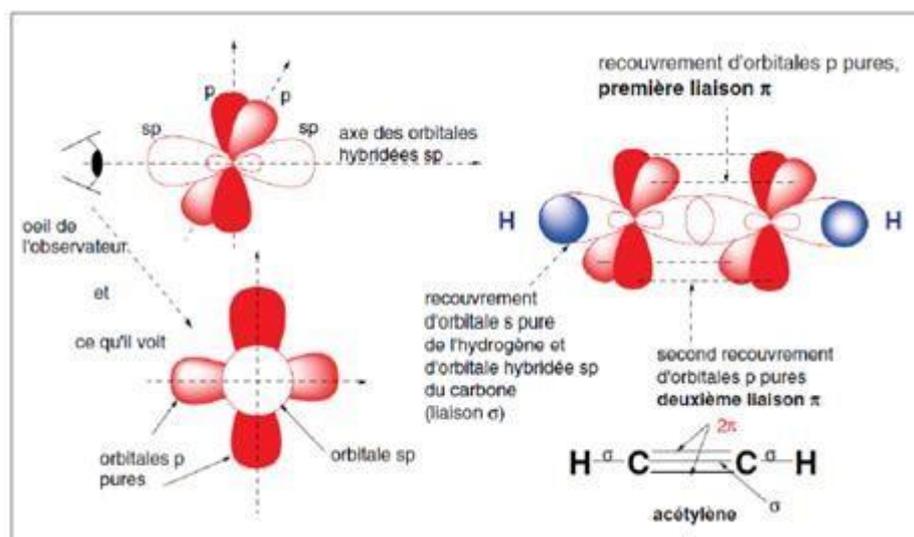
En raison du recouvrement latéral des orbitales  $p$  pures (liaison  $\pi$ ), les doubles liaisons sont bloquées, il n'y a plus libre rotation entre les carbones hybridés  $sp^2$  dans les conditions dites normales (température de 25 °C, 1 atm). Toutefois, sous l'action d'un rayonnement ultraviolet, ou de température élevée, ce qui correspond à un fort apport d'énergie à la molécule, le recouvrement latéral des orbitales  $p$  n'est plus assuré et une rotation autour de la liaison  $\sigma$  devient possible (ce mécanisme est à la base du phénomène de la vision).

### 3) L'hybridation $sp$ (carbone linéaire ou digonal) :

Lorsque le carbone est dans l'état d'hybridation  $sp$ , deux orbitales  $p$  pures sont accompagnées de deux orbitales hybridées  $sp$  équivalentes et formées à partir de l'orbitale  $s$  et de la troisième orbitale  $p$  de la couche 2 du carbone. Les angles de valence sont égaux à 180° et la molécule est linéaire (plane).

– Les axes des deux orbitales  $sp$  sont colinéaires.

– Les axes des deux orbitales  $p$  pures sont perpendiculaires entre eux et à l'axe commun des orbitales hybridées  $sp$ .



Le carbone ainsi hybridé, forme deux liaisons  $\sigma$  et deux liaisons  $\pi$  ce qui conduit dans l'acétylène  $\text{HC}\equiv\text{CH}$  (2 carbones hybridés  $sp$  liés) à une triple liaison (soit six électrons).

Cette forte concentration d'électrons a pour conséquence, comme pour les doubles liaisons, l'attaque des entités chimiques pauvres en électrons, dont  $\text{H}^+$  et les carbocations (groupes dont un carbone porte une charge positive).

Outre l'acétylène, ce type d'hybridation du carbone se retrouve dans tous les alcynes de formule générale,  $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ , comme le propyne :  $\text{C}_3\text{H}_4$ , le butyne :  $\text{C}_4\text{H}_6$ , etc., et la fonction nitrile  $-\text{C}\equiv\text{N}$ . (Un cas particulier concerne l'allène qui ne possède pas de triple liaison).

**Chapitre 2 :**

**Les composés organiques : Représentations structurales et Nomenclature**

Les noms des composés organiques ont été donnés par rapport :

- A leurs origines telles que : citranol (citron), acide formique (fourmis), cumène (cumin), menthol (menthe)...
- A leurs formes géométriques : cubane, prismanes...
- Noms complexes : penicilline, saccharose, chlorophyle...
- Et même ordinaire ou vulgaire : acide barbiturique qui correspond à la journée de Sainte-Barbara.

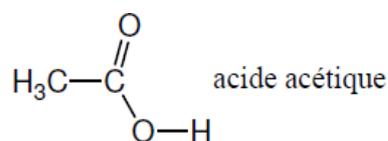
C'est pour ça que les chimistes ont pensé qu'une nomenclature basée sur des règles universelles et systématiques est nécessaire et s'impose d'où la nomenclature scientifique. Le but recherché de cette dernière est d'établir un langage commun à l'ensemble de la communauté scientifique mondiale.

L'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC) qui est une association savante non lucrative qui s'intéresse à la progression et à l'évolution scientifique de la chimie, a fixé les règles de la Nomenclature pour la chimie organique en 1965. Ces règles ont été modifiées en 1982 en ce qui concerne la nomenclature des Hétérocycles et en 1988 pour l'ensemble des règles d'écriture.

La nomenclature systématique en chimie organique permet de dénommer tous les composés quelle que soit leur complexité. Seulement pour diverses raisons, beaucoup de composés organiques importants ont des noms courants qui ne donnent aucune indication précise quant à leurs structures.

Le nom usuel (ou trivial) d'un composé est un nom consacré par l'usage, il a souvent une origine historique, ou évocateur de sa source naturelle.

Exemple : acide acétique, du latin *acetum* (vinaigre) :

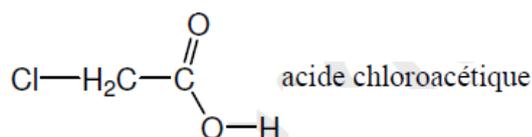


Le nom systématique est quant à lui établi selon des règles strictes édictées par un organisme international (IUPAC). Il permet à tout chimiste de retrouver la structure exacte d'un composé.

Exemple : acide éthanoïque

La terminaison -oïque indique l'appartenance de ce composé à la famille des acides carboxyliques, donc sa structure fait apparaître le groupement fonctionnel  $\text{-COOH}$ . Le début du nom éthan- indique que ce composé possède deux carbones. Acide éthanoïque correspond donc à  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , acide acétique.

L'IUPAC admet pour la construction des noms systématiques l'utilisation de certains noms d'usage : exemple les dérivés de l'acide acétique sont construits avec ce nom, et non pas à partir d'acide éthanoïque :



La nomenclature permet de :

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

### **1. Représentation structurale de composés organiques :**

Les chimistes organiciens utilisent différentes représentations des molécules selon les besoins : écriture d'équations chimiques associées aux réactions, description de mécanismes réactionnels, classification dans une base de données.

Les composés organiques peuvent être présentés par une formule moléculaire : brute, semi-développée, développée plane et spatiale.

#### **Formule brute :**

La formule brute d'une molécule apporte uniquement une information sur le nombre et le type d'atomes qui la constituent, elle ne renseigne ni sur l'agencement des atomes dans l'espace, ni sur la nature des liaisons chimiques.

Une formule brute peut correspondre à plusieurs molécules différentes appelées isomères.

L'écriture d'une formule brute commence toujours par l'atome de carbone ( $C_x$ ), après l'hydrogène ( $H_y$ ) ensuite les hétéroatomes (F, N, O...) qui doivent être dans l'ordre alphabétique.

*Exemple :*  $C_7H_4FNO_3$

### **Formule semi-développée :**

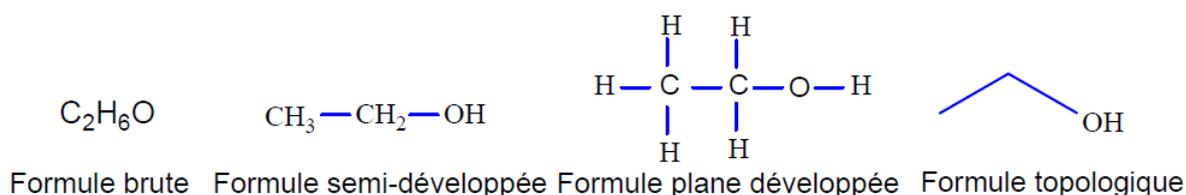
La formule semi-développée ou formule structurale condensée est la plus pratique et usuelle. Elle ne fait apparaître que les liaisons entre les atomes de carbone et les atomes autres que l'Hydrogène. Les liaisons avec les atomes d'Hydrogène ne sont pas représentées. Les insaturations sont précisées, les doubles non liants peuvent être ou ne pas être représentés.

*Exemple :* l'urée ( $H_2N-CO-NH_2$ ) a pour formule brute ( $CH_4N_2O$ ) et la propanone ou acétone ( $CH_3-CO-CH_3$ ), et sa formule brute ( $C_3H_6O$ ).

### **Formule développée :**

La formule développée indique la nature des liaisons interatomiques, ce qui permet de connaître le squelette carboné, les différentes fonctions, et, dans certains cas, la disposition relative dans l'espace des divers groupements qui constituent la molécule. On peut remarquer dans les exemples présentés ci-dessous les différentes possibilités d'écriture des formules développées : dans un premier cas tous les atomes sont représentés par leur symbole, dans le second cas, l'abréviation des groupes comme Me pour méthyle, Et pour éthyle... est utilisée. Enfin, dans le dernier cas, écriture simplifiée, la chaîne carbonée est représentée simplement par des traits simple, double ou triple selon le cas, et seules les fonctions apparaissent.

*Exemple :*



La détermination de la formule développée fait appel à différentes techniques physicochimiques comme la spectrographie infrarouge (IR) qui indique les fonctions présentes et apporte quelques renseignements sur la nature des groupes carbonés, la spectroscopie dans l'ultraviolet (UV), plus spécifique des doubles et triples liaisons, la spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (RMN) qui permet de différencier soit les protons ( $^1H$  RMN), soit les carbones, ( $^{13}C$  RMN) selon leur environnement.

**Formule développée topologique (ou formule structurale abrégée) :**

Dans cette représentation, les chaînes carbonées sont représentées par des traits obliques (inclinés) disposés en zigzag (angle de  $120^\circ$ ) dont chaque extrémité correspond à un atome de carbone. Les Hydrogènes sont omis (négligés), exceptés ceux liés à un hétéroatome, voire un carbone de fonction (telle que CHO pour aldéhyde). Les liaisons impliquent des hétéroatomes ainsi que les liaisons multiples sont représentées.

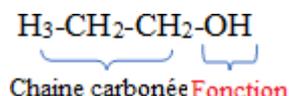
Conventions d'écriture :

Formule	éthanol	acétone (ou propanone)
Brute	$C_2H_6O$	$C_3H_6O$
Développée Plane	$\begin{array}{c} H & H \\   &   \\ H-C & -C-OH \\   &   \\ H & H \end{array}$	$\begin{array}{c} H & O & H \\   &    &   \\ H-C & -C & -C-H \\   & &   \\ H & & H \end{array}$
Semi-développée	$H_3C-CH_2-OH$ ou Et-OH	$CH_3-CO-CH_3$ ou Me-CO-Me
Développée topologique		

**2. Principales classes de composés organiques :**

Une molécule organique peut être définie comme une chaîne carbonée sur laquelle se greffe un certain nombre de fonctions (ou groupes fonctionnels) qui confèrent à la molécule l'essentiel de ses propriétés chimiques particulières. La

chaîne carbonée est constituée de l'ensemble des atomes de carbones liés entre eux dans la molécule. Le groupe fonctionnel est lié à la présence d'insaturation(s) (liaison double ou triple) ou d'atome(s) ou groupe(s) d'atomes autres que H ou C, appelés hétéroatomes.



Les composés organiques peuvent être classés comme étant :

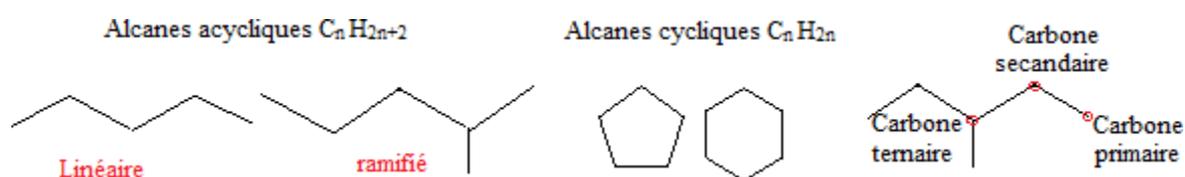
- Acycliques (sans cycle), carbocycliques (cycles ne comportant que du carbone) ou hétérocycliques (cycles comportant un à plusieurs hétéroatomes, c'est-à-dire des atomes autres que le carbone et l'hydrogène) ;
- Saturés (aliphatiques) ou insaturés (doubles ou triples liaisons) ;
- Aromatiques ou non aromatiques (acycliques ou cycliques) ;
- Fonctionnels (alcool, amine, cétone...), la fonction déterminant les propriétés générales du composé.

### Hydrocarbures :

Sont appelés hydrocarbure les dérivés de la chimie organique ne comportant que des atomes de Carbone et d'Hydrogène.

### Hydrocarbures saturés :

Ce sont les alcanes, composés comportant uniquement des liaisons simples C-C ou C-H). On distingue les alcanes acycliques (formule brute  $C_n H_{2n+2}$ ) qui peuvent être linéaire ou ramifiés et les alcanes cycliques (formule brute  $C_n H_{2n}$ ). Comme déjà vu dans Chapitre 1 ; les atomes de carbone sont tétragonaux, hybridés  $sp^3$ , et peuvent être primaires, secondaires ou tertiaires selon le nombre d'atomes de carbone qui leur sont liés directement.



### **Hydrocarbures insaturés :**

Les hydrocarbures insaturés comportent une ou des liaison (s) multiple (s) entre atomes de carbone. On distingue principalement :

- Les alcènes qui contiennent une double liaison, la formule brute d'un alcène linéaire est  $C_n H_{2n}$ .
- Les alcynes qui contiennent une triple liaison, la formule brute d'un alcyne linéaire est  $C_n H_{2n-2}$ .
- Les hydrocarbures aromatiques contiennent généralement plusieurs insaturations.

### **Composés fonctionnels avec des hétéroatomes :**

Les autres fonctions sont celles qui contiennent les hétéroatomes.

### **3. Nomenclature de composés organiques :**

L'atome de carbone peut donner quatre liaisons avec les autres atomes ; en se liant entre eux les atomes de carbone donnent des molécules stables qui possèdent des chaînes carbonées de longueur variable. L'étude de ces composés constitue la chimie Organique. Pour nommer les molécules, il est nécessaire de connaître les règles adoptées par l'union internationale de chimie pure et appliquée (IUPAC). Cette nomenclature universelle, est donc un grand outil pour les chimistes partout dans le monde.

Une molécule organique est constituée :

- d'un squelette carboné (chaîne principale) constitué par des enchaînements carbonés aux formes diverses (chaîne, cycle, ...).
- d'insaturations (doubles ou triples liaisons).
- de groupes fonctionnels caractéristiques des fonctions chimiques (alcool, acide, amine...)

Le nom systématique d'un composé organique comprend en général trois parties :

PREFIXE-----UNITE STRUCTURALE FONDAMENTALE ----- SUFFIXE

## Chapitre 2 : Les composés organiques : Représentations structurales et Nomenclature

La partie Préfixe regroupe tous les substituants classés par ordre alphabétique et portant chacun l'indice de son emplacement.

La partie Unité Structurale Fondamentale (USF) indique le nombre d'atomes de carbone dans la chaîne principale la plus longue et qui contient le groupement fonctionnel (Suffixe).

La partie Suffixe désigne la fonction principale présente sur l'Unité Structurale

Fondamentale.

Les termes utilisés pour nommer USF :

Nombre d'Atomes de Carbone	USF	Nombre d'Atomes de Carbone	USF
1	méth	10	déc
2	éth	11	undéc
3	prop	12	dodéc
4	but	13	tridéc
5	pent	14	tetradéc
6	hex	15	pentadéc
7	hept	20	iecos
8	oct	21	heneicos
9	non	22	docos

### Hydrocarbures aliphatiques :

Les hydrocarbures aliphatiques sont des composés constitués de carbone et d'hydrogène. Il peut s'agir de molécules à chaîne ouverte, linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée, dont la nomenclature est la suivante :

- alcanes (ou paraffines) — hydrocarbures saturés ;
- alcènes (ou oléfines) — hydrocarbures insaturés ayant au moins une ou plusieurs doubles liaisons ;
- alcynes (ou acétyléniques) — hydrocarbures insaturés ayant au moins une ou plusieurs triples liaisons.

**Hydrocarbures aliphatiques saturés (Alcane Linéaires) :**

Les hydrocarbures saturés acycliques ont pour formule  $C_nH_{2n+2}$  et sont appelés **alcane**s.

Dans cette famille le suffixe est « **ane** ». Toutes les liaisons sont simples et chaque carbone est lié 4 fois à d'autres atomes de carbone ou d'hydrogène. La molécule la plus simple est constituée d'un atome de carbone lié à 4 atomes d'hydrogène. Le nom de ce composé ( $CH_4$ ) est obtenu en prenant l'USF du nom pour un atome de carbone (méth) et le nom de la famille (-ane) pour donner *méthane*.

Noms des alcanes dans la nomenclature UIPAC.			
1	$CH_4$		méthane
2	$C_2H_6$		éthane
3	$C_3H_8$		propane
4	$C_4H_{10}$		butane
5	$C_5H_{12}$		pentane
6	$C_6H_{14}$		hexane
7	$C_7H_{16}$		heptane
8	$C_8H_{18}$		octane
9	$C_9H_{20}$		nonane
10	$C_{10}H_{22}$		décane

**a. Groupes univalents dérivant d'un alcane linéaire (Notion de radical) :**

Un groupe (on dit aussi groupement ou radical) univalent dérivant d'un alcane linéaire est formellement obtenu par enlèvement d'un atome d'hydrogène sur un atome de carbone terminal sa formule devient  $C_nH_{2n+1}$ . Le nom du groupe est obtenu en remplaçant la terminaison « **ane** » de l'alcane correspondant par « **yle** ». Le nom générique des groupes univalents dérivant d'un **alcane** est groupe **alkyle**.

1	CH <sub>3</sub>	méthyle	
2	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	éthyle	
3	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	Propyle ou isopropyle	

**b. Alcane Ramifiés :**

Etant donné que l'atome de carbone échange quatre liaisons avec les autres atomes, il est possible, qu'il existe dans la chaîne carbonée, un atome de carbone lié au moins à 3 autres atomes de carbone. Un tel alcane est dit ramifier.

- carbone primaire (I), un atome de carbone lié à un seul autre atome de carbone, dans ce cas il est évident qu'il se trouve en bout de chaîne.
- carbone secondaire (II), un atome de carbone lié à deux autres atomes de carbone.
- carbone tertiaire (III), un atome de carbone lié à trois autres atomes de carbone.

La possibilité d'avoir le même nombre et le même type d'atomes liés de manière différente est appelée isomérisation : des isomères sont des composés qui ont la même formule brute mais des arrangements atomiques différents.

Le premier alcane qui a des isomères est le butane avec deux isomères :



L'isomère A qui a 4 atomes de C est donc le butane. L'isomère B a 3 atomes de carbone dans sa chaîne et un quatrième atome de carbone relié à celui du milieu.

Pour appeler ce composé, la nomenclature UICPA impose les règles suivantes :

1. Déterminer la chaîne la plus longue dite *chaîne principale* qui fournit le nom de l'alcane de base, pour B *propane* car trois atomes de carbone.
2. Numéroté cette chaîne à partir d'une extrémité de telle façon que l'indice *i* du carbone porteur de la ramification soit minimal.

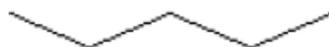
En cas d'identité d'indice, dans les deux sens de parcours de la chaîne, on compare le second substituant ; etc

**3. Nommer la ramification**

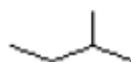
- en utilisant le nom de la racine de la plus longue chaîne carbonée dans la ramification (pour B *meth* car un seul carbone)
- en ajoutant i-yl où i est l'indice de position

Si plusieurs chaînes latérales sont présentes, elles sont énoncées dans l'ordre alphabétique. Le nom des groupes est alors séparé par un tiret, le dernier étant, lui, accolé au nom de la chaîne principale.

Les trois isomères du pentane sont appelés :



Pentane



2-méthylbutane



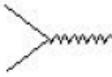
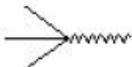
2,2-diméthylpropane

Vous pouvez voir les formes topologiques de ces isomères :

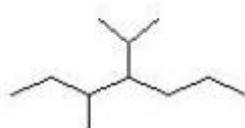


– La présence de plusieurs groupements non ramifiés identiques est indiquée par un préfixe multiplicatif : di (2), tri (3), tetra (4), penta (5), hexa (6), etc. Ce préfixe n'est pas pris en compte pour déterminer l'ordre alphabétique des substituants.

– Les numéros des atomes de carbone de la chaîne principale qui portent ces groupes sont indiqués dans l'ordre croissant, séparés par une virgule, l'ensemble étant mis entre tirets.

Nom des chaînes ramifiées		
Nombre de carbone dans les chaînes ramifiées	Nom	Représentation topologique
3	isopropyl	
4	sec-butyl	
4	isobutyl	
4	tert-butyl	

Bien que non autorisées par la nomenclature, on rencontre fréquemment les abréviations iPr et tBu respectivement pour les groupes isopropyle et tert-butyle.



4-isopropyl-3-méthylheptane

En nomenclature officielle le groupe isopropyl a pour nom le (1-méthyléthyl) ; d'où la règle la plus générale : quand un substituant situé en position *i* porte lui aussi des substituants, alors on numérote la chaîne de ce substituant à partir du premier carbone lié à USF. Le nom d'un tel substituant est mis entre crochet précédé d'un tiret et de son indice *i*. Son classement par ordre alphabétique dépend de la première lettre après le crochet.

### **Hydrocarbures insaturés linéaires :**

Les hydrocarbures insaturés linéaires possèdent une double ou une triple liaison carbone-carbone. Dans chacun des cas, le groupe est appelé en changeant le suffixe **ane** en **ène** pour la double liaison et en **yne** pour la triple liaison.

**a) Les alcènes :**

Ce sont des hydrocarbures éthyléniques de formule brute  $C_nH_{2n}$ . Ces composés sont nommés de telle sorte à donner l'indice le plus bas à la double liaison.

Exemple:  $CH_2=CH-CH_2-CH_3$  but-1-ène.

S'il y a plusieurs doubles liaisons, le composé est nommé de manière à donner l'indice le plus bas à l'ensemble des doubles liaisons. On ajoutera la lettre « a » à l'USF et le nom sera :

alca-x,y,z,.....-polyène.

Exemple:  $CH_2=CH-CH=CH-CH_2-CH_2-CH=CH_2$  octa-1, 3, 7-triène.

**b) Les alcynes :**

Ce sont des hydrocarbures acétyléniques de formule brute  $C_nH_{2n-2}$ .

Les règles exposées pour nommer les composés éthyléniques sont appliquées pour les alcynes.

Structure	Nom UICPA	Structure	Nom UICPA
$HC\equiv CH$	éthyne		pent-1-yne
$CH_3-C\equiv CH$	propyne		hex-1-yne
	but-1-yne		hex-3-yne

Si il y a plus d'une triple liaison, on utilise diyne, triyne, etc pour former le nom :

Structure	Nom UICPA
	oct-2,4-diyne
	2,2,9,9-tétraméthyldec-3,5,7-triyne

**c) Composés comportant des doubles et des triples liaisons :**

Lorsque des doubles et des triples liaisons se trouvent simultanément dans la même molécule, la chaîne principale est numérotée de manière à donner les indices les plus petits à l'ensemble des liaisons multiples et en cas de choix aux doubles liaisons. Le suffixe est : « p-én-q-yne ».

*Exemple:*  $\text{CH}_3\text{-CH}=\text{CH-C}=\text{CH}$  pent-3-én-1-yne.

$\text{HC}=\text{C-CH}=\text{CH-CH}=\text{CH}_2$  hexa-1, 3-dién-5-yne.

**Hydrocarbures cycliques (Cycloalcanes) :**

Les alcanes dont la chaîne carbonée principale est fermée sur elle-même en formant un cycle sont appelés **cycloalcanes**.

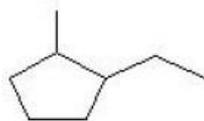
Par rapport à un alcane, la formule brute présente une seule insaturation : deux atomes d'hydrogène manquants pour former la liaison C - C fermant le cycle. Les cyclanes ne possèdent donc que des C tétraédriques.

Formule générale : cycloalcanes, un cycle  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$

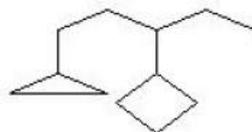
Si la chaîne carbonée du cycle est la chaîne principale, alors pour les nommer on utilise le préfixe cyclo suivi du nom de l'alcane linéaire de même nombre de C.

Cycloalcanes Non-substitués.

Formule	Nom	Formule Topologique	Formule	Nom	Formule Topologique
$\text{C}_3\text{H}_6$	cyclopropane		$\text{C}_5\text{H}_{10}$	cyclopentane	
$\text{C}_4\text{H}_8$	cyclobutane		$\text{C}_6\text{H}_{12}$	cyclohexane	



1-éthyl-2-méthylcyclopentane



3-cyclobutyl-1-cyclopropylpentane

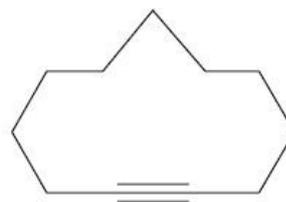
Pour la nomenclature des Cycloalcanes insaturés la terminaison sera **ène**, **diène**,..., **yne**, **diyne**, etc.



cyclohexène



cyclohex-1,3-diène



cycloundécyne

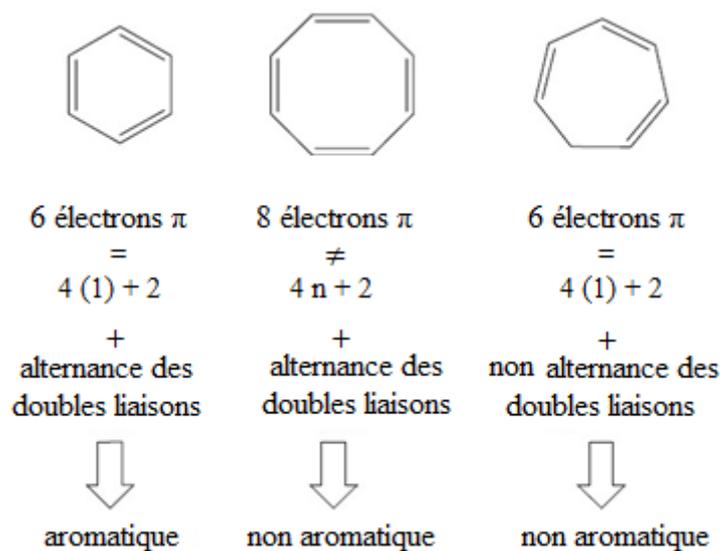
### **Hydrocarbures aromatiques :**

En 1931, le chimiste et physicien allemand *Erich Hückel* a proposé une théorie pour aider à déterminer si une molécule à cycle plan aurait des propriétés aromatiques. Sa règle stipule que si une molécule cyclique plane possède  $4n+2$  électrons  $\pi$ , elle est considérée comme aromatique. Cette règle sera connue sous le nom de Règle de Hückel.

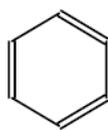
Lorsque vous décidez si un composé est aromatique, passez par la liste de contrôle suivante. Si le composé ne répond pas à tous les critères suivants, il n'est probablement pas aromatique.

- La molécule est cyclique ;
- La molécule est plane (tous les atomes de la molécule se trouvent dans le même plan) ;
- La molécule est entièrement conjuguée (elle possède des doubles liaisons alternées) ;
- La molécule a  $4n+2$   $\pi$  électrons ( $n=0$  ou un nombre entier positif).

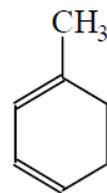
Exemple:



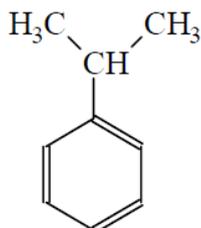
La plupart des HC monocycliques aromatiques ont un nom non-systématique :



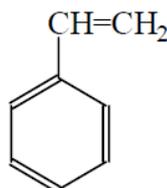
Benzène



Toluène

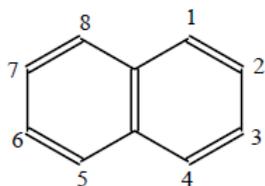


Cumène

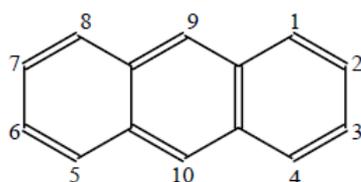


Styrène

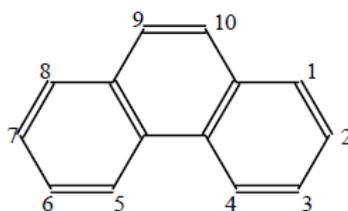
Il existe une grande variété de composés polycycliques dont les noms deviennent rapidement très compliqués. Nous ne nous intéresserons qu'à trois composés :



**naphtalène**



**anthracène**

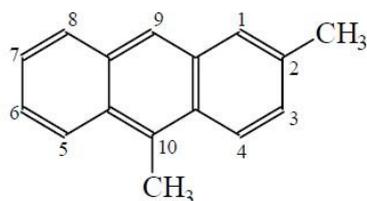


**phénantrène**

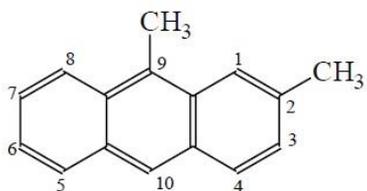
La numérotation dans le sens des aiguilles d'une montre commence par le carbone le plus haut dans le cycle de droite, les carbones communs à plusieurs cycles ne sont pas numérotés.

- Cette règle implique un positionnement correct de la molécule.

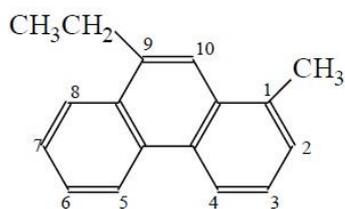
- L'anthracène fait exception à cette règle.



**2,10-diméthylantracène**

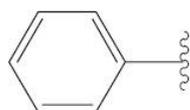


**2,9-diméthylantracène**

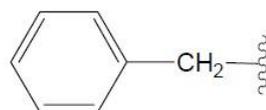


**9-éthyl-1-méthylphé nantrène**

Quelques Radicaux aromatiques :



phényle



benzyle

**Composés avec Groupements Fonctionnels :**

Pour Déterminer le nom d'une molécule fonctionnalisée, il faut :

- Déterminer la fonction principale : suffixe
- Déterminer la structure de base : chaîne ou cycle
- Nommer les substituants
- Numéroté
- Assembler les noms des substituants selon l'ordre alphabétique.

Si le composé comporte plusieurs fonctions, on attribue à la fonction principale l'indice le plus bas, les autres fonctions seront considérées comme secondaires (préfixes).

Les différents groupes fonctionnels sont classés selon l'ordre de priorité, On choisit comme groupe principal celui qui se trouve en premier, il est désigné

par le suffixe correspondant. Tous les autres groupes sont désignés par des préfixes.

**Les alcools :**

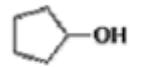
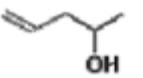
On appelle alcool tout composé dont le groupement - **OH** est le groupe principal, à condition que ce dernier ne soit pas porté par un atome de carbone appartenant au cycle d'un composé aromatique.

Suffixe	-ol
Préfixe	hydroxy

Les alcools sont nommés en ajoutant le suffixe (-ol), éventuellement précédé d'un préfixe multiplicatif convenable, au nom du composé fondamental obtenu en remplaçant formellement -OH par H. L'élision du e final du composé fondamental est effectuée lorsque c'est nécessaire.

Le composé fondamental est choisi et numéroté selon les règles définies précédemment (plus grand nombre de groupes -OH sur la chaîne principale, puis autres critères de chaîne).

Si un seul groupe -OH est présent, le numéro de l'atome de carbone qui le porte est indiqué, entre tirets, avant le suffixe *ol*. Si plusieurs groupes -OH sont présents, les numéros des atomes de carbone qui les portent sont indiqués, dans l'ordre croissant, séparés par une virgule, l'ensemble étant mis entre tirets, avant le préfixe multiplicatif précédent le suffixe *ol*:

$\text{CH}_2\text{-OH}$	méthanol
	cyclopentanol
$\text{HO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$	éthane-1,2-diol
	pent-4-en-2-ol

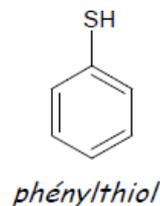
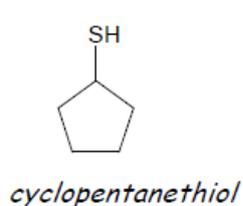
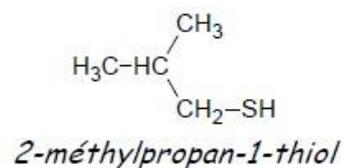
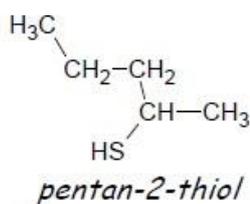
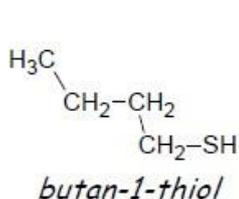
**Les Thiol :**

Les thiols sont les analogues soufrés des alcools. Les thiols R-SH sont caractérisés par la présence du groupement sulfhydryle (-**SH**)

## Chapitre 2 : Les composés organiques : Représentations structurales et Nomenclature

Les thiols sont nommés en ajoutant le suffixe (-thiol), éventuellement précédé d'un préfixe multiplicatif convenable, au nom du composé fondamental obtenu en remplaçant formellement -SH par H.

Terminaison	-SH
Suffixe	-thiol
Préfixe	Mercapto-



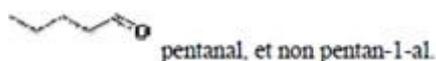
### Les Aldéhydes :

Les composés dont le groupe principal est le groupe - **CHO** sont appelés **aldéhydes**.

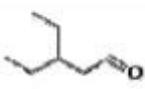
Suffixe	-al
Préfixe	-Formyl

Lorsque le groupe -CHO est le groupe principal d'un composé obtenu par remplacement formel du groupe - CH<sub>3</sub> final d'un hydrocarbure par -CHO, et que celui-ci n'est pas porté par un cycle, l'aldéhyde est nommé en remplaçant le *e* final du nom de l'hydrocarbure correspondant par *al*.

- La chaîne principale du composé est choisie de telle façon qu'elle contienne le groupe CHO, puis d'après les critères habituels. L'atome de carbone du groupe -CHO porte toujours le numéro 1.
- Puisque cet atome est toujours en bout de chaîne, cet indice 1 est omis dans l'appellation.



Lorsque le groupe -CHO est porté par un cycle, le nom de l'aldéhyde est obtenu en ajoutant la terminaison *carbaldéhyde* au nom du composé dans lequel -H est remplacé par CHO.

	méthanal (ou formaldéhyde)
	3-éthylpentanal
	2-bromohexanal

## Les Cétones

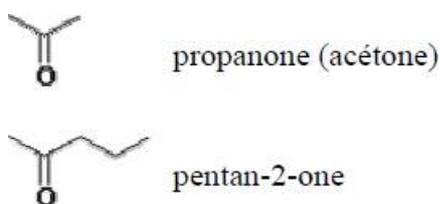
Les composés contenant un atome d'oxygène doublement lié à un seul atome de carbone, ce dernier étant lié à deux atomes de carbone, sont appelés cétones.

Suffixe	-one
Préfixe	oxo

Le nom d'une cétone non cyclique est formé en ajoutant au nom de l'alcane correspondant, obtenu en remplaçant O = par deux atomes d'hydrogène, le suffixe one éventuellement précédé d'un préfixe multiplicatif convenable.

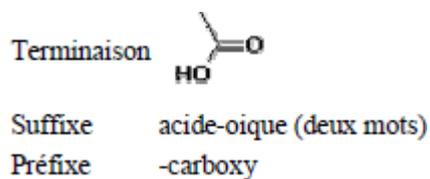
La numérotation de la chaîne principale est choisie de telle façon que l'ensemble des indices des atomes de carbone portant un atome d'oxygène doublement lié soit le plus bas. Le suffixe one, éventuellement muni de son préfixe multiplicatif, est précédé de l'ensemble des

Indices des atomes de carbone portant un atome d'oxygène doublement lié, séparés par une virgule, l'ensemble étant mis entre tirets.

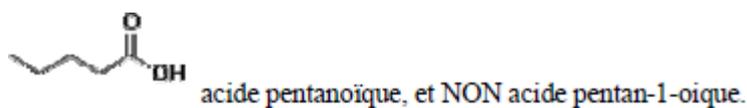


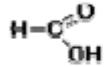
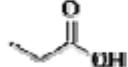
## Les acides carboxyliques

Les composés dont le groupe principal est le groupe -COOH sont appelés **acides carboxyliques**.

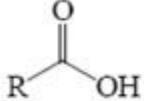
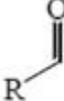
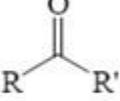


La chaîne principale de l'hydrocarbure est choisie de telle façon qu'elle contienne le groupe -COOH, puis d'après les critères habituels. L'atome de carbone du groupe -COOH porte toujours le numéro 1 ; comme pour les aldéhydes et les amides l'indice 1 est omis (négligé).



	acide méthanoïque (acide formique)
	acide propanoïque
	acide hex-2-énoïque

**Chapitre 2 : Les composés organiques : Représentations structurales et Nomenclature**

Fonction	Formule	Si la Fonction n'est pas Prioritaire (préfixe)	Si la Fonction est Prioritaire (suffixe)
Acide carboxylique		carboxy.....	Acide.....oïque
Aldéhyde		formyl...	.....al
Cétone		Oxo....	.....one
Alcool	R-OH	Hydroxyl....	.....ol
Thiol	R-SH	Mercapto....	.....thiol
Alcène	-CH=CH-		.....ène
Alcyne	-C≡C-		.....yne
Alcane	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -		.....ane

Chapitre 3 :Isoméries et Stéréoisomérie**1. Détermination de la formule brute :**

Soit une molécule A ( $C_xH_yO_zN_t$ ) de masse molaire  $M_{(A)}$ , constitué de  $n$  atomes de l'élément (E) (Carbone ou Hydrogène ou hétéroatome (O,N...)). La masse de E contenue dans une mole de A est donc  $M_{(A)} * n$ . Le pourcentage en masse de E dans A est :

$$\% E = (M_{(E)} * n / M_{(A)}) * 100$$

Soit

$$M_{(E)} * n / \% E = M_{(A)} / 100$$

Cette relation appliquée à tous les éléments donne :

$$12 x / \% C = y / \% H = 16 z / \% O = 14 t / \% N = M_{(A)} / 100$$

Ou  $x, y, z, t$  sont les nombres d'atomes de Carbone, d'Hydrogène, d'Oxygène et d'Azote dans la molécule A. La connaissance des pourcentages en masse de chaque élément constitutif, et l'ordre de grandeur de masse molaire d'une molécule permet de déterminer  $x, y, z, t, \dots$  sachant qu'ils sont entiers.

**2. Détermination de degré d'insaturation :**

Pour chercher les isomères correspondant à une même formule brute, il est utile de connaître le nombre d'insaturations. Un degré d'insaturation correspond à un manque de deux atomes d'hydrogène par rapport à l'alcane saturé correspondant et se traduit par une double liaison ou un cycle dans la structure.

L'indice d'insaturation ou degré d'insaturation est la somme des nombres de liaisons  $\pi$  et de cycles contenus dans la molécule. Pour un hydrocarbure de formule brute  $C_nH_xN_yO_zS_yX_w$  ( $X=F, Cl, Br, \text{ ou } I$ ), en la comparant à l'alcane saturé correspondant  $C_nH_{2n+2+y-w}$ , on obtient le nombre d'insaturations  $n_i$  :

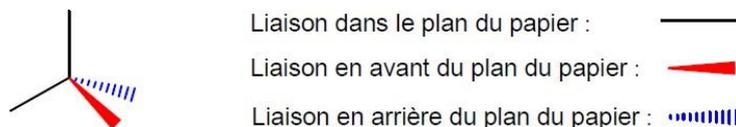
$$n_i = [(2n + 2 + y - w) - x] / 2$$

### 3. Représentation spéciale d'un composé organique :

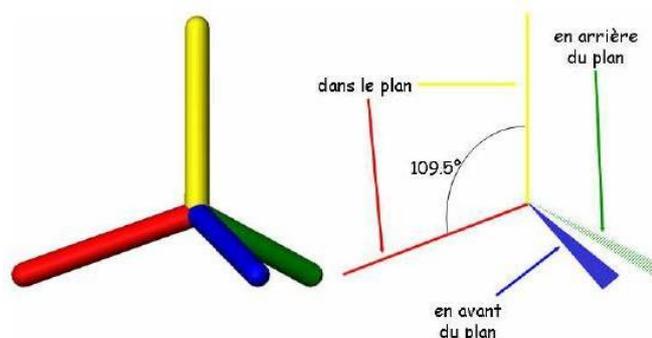
La formule développée plane ne permet pas de visualiser les molécules dans l'espace. Or, la majorité d'entre elles occupe un espace à trois dimensions et les positions relatives des substituants dans l'espace peuvent être différentes, pour les distinguer il faut faire une représentation spéciale de la molécule. Il existe différentes manières de représenter un composé organique dans l'espace :

#### a) *Représentation en perspective (représentation de Cram) :*

La représentation de Cram du carbone tétraédrique place deux substituants dans le plan (liaisons notées en traits pleins), les deux autres étant respectivement en avant et en arrière du plan de la feuille.



On place généralement la chaîne hydrocarbonée la plus longue dans le plan.

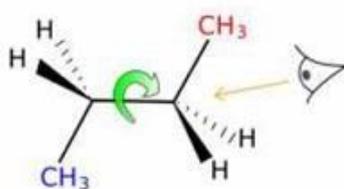


Cette représentation n'est utilisable que pour un nombre restreint d'atomes de carbone.

#### b) *Projection de Newman :*

La projection de Newman est obtenue :

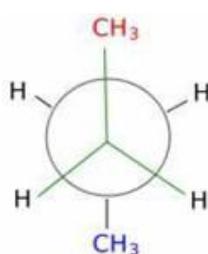
- en dessinant d'abord la molécule en perspective (représentation de Cram), la chaîne carbonée la plus longue étant de préférence dans le plan perpendiculaire ;
- la molécule est regardée dans l'axe d'une liaison simple Carbone-Carbone (entre deux atomes de carbone voisins) que l'on veut projeter ( $C_2-C_3$  ou  $C_3-C_2$ ) ;
- en tournant la molécule de  $90^\circ$  ;



- en projetant sur un plan les substituants du carbone 2 puis ceux du carbone 3.

Les liaisons de l'atome le plus proche (de l'observateur) sont représentées par des segments partant du même point, formant des angles de  $120^\circ$ .

Le second carbone (le plus éloigné de l'observateur), éclipsé par le premier, est représenté par un cercle. Les liaisons de cet atome sont représentées par des segments s'arrêtant à la périphérie du cercle.



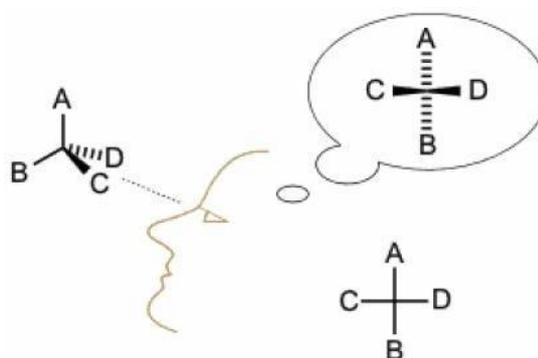
La Projection de Newman d'un composé organique permet d'étudier ses différentes conformations (on passe d'un conformère à un autre par rotation autour d'une liaison simple C-C).

### c) *Projection de Fisher :*

La projection de Fischer est utilisée principalement essentiellement en biochimie pour représenter les acides aminés et les sucres, structures comportant

plusieurs carbones asymétriques (c'est-à-dire substitués par quatre atomes ou groupes d'atomes différents). En projection de Fischer, les liaisons sont représentées par des traits pleins verticaux et horizontaux, selon les conventions suivantes :

- Les traits verticaux représentent les liaisons en arrière du plan.
- Les traits horizontaux représentent les liaisons en avant du plan.
- La chaîne carbonée la plus longue est placée verticalement et numérotée de haut en bas.
- Le chaînon de plus faible indice (le plus souvent associé au groupement le plus oxydé) est placé en haut.



#### 4. Isoméries :

Les isomères sont des composés chimiques ayant la même formule brute et qui diffèrent par :

- l'ordre ou la nature des liaisons (*isomérie de constitution*),
- ou par la disposition des atomes dans l'espace (*stéréoisomérie*).

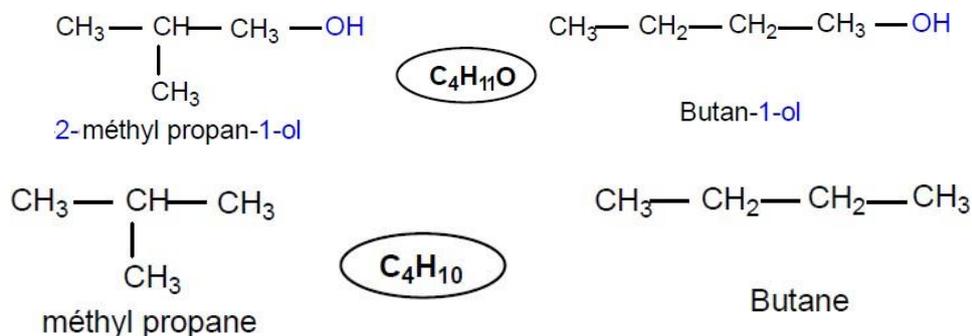
Il existe deux grandes classes d'isomérie : l'isomérie de constitution et la stéréoisomérie.

#### Isomérie plane ou Isomérie de constitution :

On appelle **isomères de constitution**, deux molécules qui diffèrent par l'ordre dans lequel les atomes sont connectés, donc ces deux composés possèdent la même formule brute mais ont des formules développées planes différentes. Les isomères ont des propriétés physiques, chimiques et biologiques différentes. On distingue trois types d'isomérie :

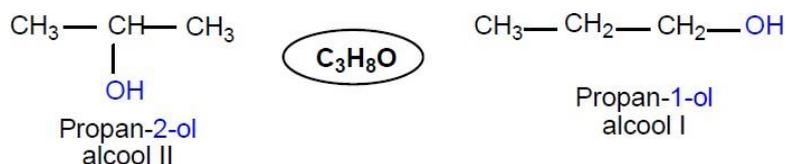
**Isomérisation de squelette ou de chaîne :**

Les isomères de chaîne ont la même fonction, mais l'enchaînement des atomes sur le squelette carboné est différent :



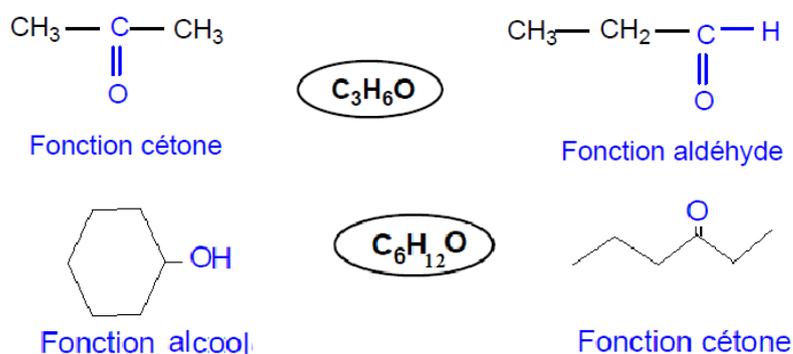
**Isomérisation de position :**

Les isomères de position ont la même fonction, même enchaînement carboné, mais le groupement fonctionnel ou une insaturation (une double liaison entre deux carbones) est porté par des carbones différents de la chaîne carbonée (positions différentes de la (des) fonction (s)) :



**Isomérisation de fonction :**

Les isomères de fonction ont des groupements fonctionnels et enchaînements carbonés différents :

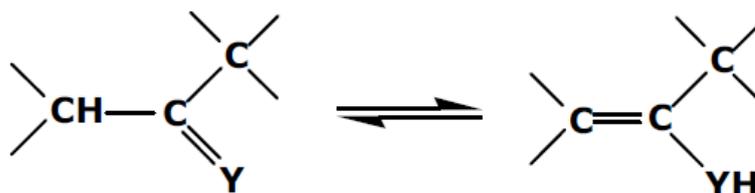


**Tautomérisation :**

On parle de tautomérisation lorsque deux isomères de fonction **A** et **B** sont en équilibre et se transforment l'un en l'autre de manière exceptionnellement aisée, généralement cette transformation de groupement fonctionnel en un autre se fait

par déplacement (migration) facile et rapide d'un atome d'hydrogène entre deux atomes (migration en 1,3) et d'une liaison  $\pi$ .

Les deux isomères **A** et **B** coexistent et sont appelés tautomères, sont en équilibre chimique, ce sont deux *isomères de fonction particuliers*. Les exemples les plus classiques sont l'équilibre céto-énolique entre une cétone et un énol ou encore la tautomérie imine-énamine.

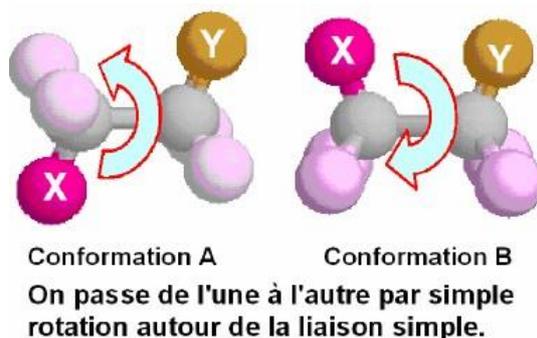


### Stéréoisomérie :

Lorsqu'on considère une molécule dans l'espace à trois dimensions, de nouveaux cas d'isomérie peuvent apparaître. On parle alors d'isomérie spatiale ou de stéréo-isomérie. On appelle stéréoisomères, des isomères qui ont la même formule développée plane mais qui diffèrent par l'arrangement spatial (disposition géométrique) de leurs atomes. Le mode d'interconversion entre stéréoisomères permet de distinguer les deux catégories : isomères de configuration ou des isomères de conformation.

### *Isomérie de conformation :*

Deux conformères représentent la même molécule, dans des dispositions spatiales et état d'énergie différents. Le passage d'une conformation à une autre se fait par simple rotation autour d'une liaison simple (liaison L), sans rupture de liaison. Ce passage ne nécessite que quelques KJ (faible barrière énergétique) et se fait rapidement à température ambiante et le même composé existe successivement sous différentes conformations en équilibre entre elles.



Les divers conformères d'une molécule peuvent être détectés par des techniques spectrales mais il n'est pas possible de les séparer. D'une manière générale, ils ne constituent pas des espèces chimiques distinctes.

L'isomérie de conformation, c'est-à-dire la possibilité que les molécules peuvent subir des déformations (de longueurs ou d'angle de liaisons) sans que leurs liaisons se cassent.

#### *Isomérie de configuration :*

Deux stéréoisomères dont la disposition spatiale différente des atomes n'est pas due à des rotations autour de liaisons simples sont appelés stéréoisomères de configuration. Les configurations différentes de deux stéréoisomères de configuration sont distinguées par des stériodescripteurs tels que Z/E, cis/trans ou R/S.

Les stéréo-isomères de configuration sont des molécules qui ne sont pas superposables. Ce sont des espèces isolables qui possèdent des propriétés physico-chimiques différentes. Deux stéréoisomères de configuration sont des entités séparables et le passage d'une configuration à une autre nécessite des ruptures des liaisons qui demanderaient beaucoup d'énergie, donc une barrière énergétique considérable pour passer de l'un à l'autre. A température ordinaire, l'agitation thermique ne suffit pas.

Sur la base de considérations de symétrie, on distingue deux types de stéréoisomères de configuration : les énantiomères et les diastéréoisomères.

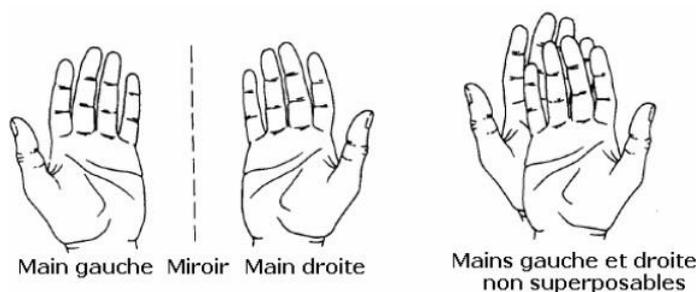
**1) Isomérisation optique et énantiomérisation :**

Deux molécules, images l'une de l'autre à travers un miroir plan (images spéculaires) et qui ne sont pas superposables, sont chirales et sont appelées énantiomères.

**a) Notion de chiralité :**

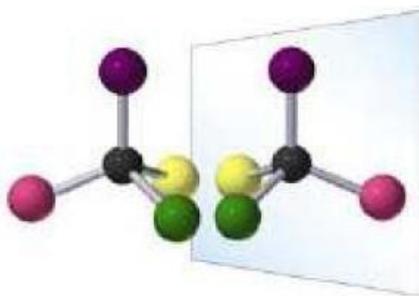
La chiralité d'un objet désigne sa propriété de ne pas être superposable à son image dans un miroir plan. Plusieurs composés qui existent dans les organismes vivants sont chiraux.

Une main est un objet chiral (du grec *kheir* = main) : la main droite et la main gauche sont images l'une de l'autre dans un miroir plan et ne sont pas superposables.



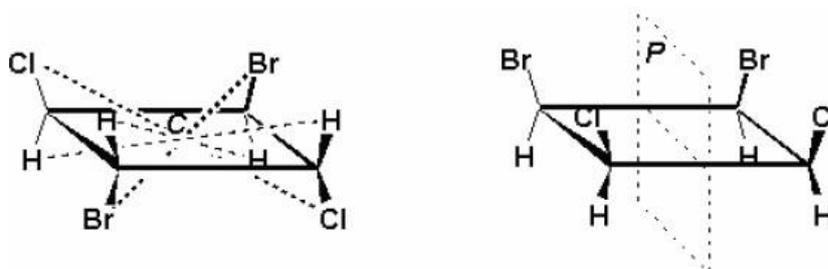
De nombreuses molécules organiques vérifient cette propriété et la condition géométrique nécessaire et suffisante pour qu'une molécule ne soit pas superposable à son image, et soit donc chirale, est qu'elle ne possède ni plan de symétrie, ni centre d'inversion ou plus généralement, pas d'axe de rotation-réflexion.

Dans une molécule, l'élément le plus souvent rencontré comme étant responsable de la chiralité correspond à un atome de carbone asymétrique (C\*) tétraédrique, ou d'hybridation  $sp^3$ , tétra-substitué par quatre atomes ou groupes d'atomes distincts (a, b, c, d). Un tel carbone est appelé centre stéréogène et appartient au groupe des éléments de chiralité centrale.



Les 2 stéréo-isomères, images non superposables, sont appelés énantiomères ou isomères optiques. On peut distinguer des molécules chirales (asymétriques) et des molécules achirales (symétriques).

Certaines molécules possèdent des carbones chiraux, mais sont toutefois superposables à leur image dans un miroir. Les molécules suivantes possèdent plusieurs carbones asymétriques :



Par contre, elles possèdent aussi un centre de symétrie ou un plan de symétrie. Posséder un centre de symétrie ou un plan de symétrie implique qu'une molécule pourra toujours être superposée à son image dans un miroir. Notons qu'une molécule qui n'est pas chirale, puisque superposable à son image spéculaire, est dite achirale, elle est symétrique.

#### b) Activité optique :

Contrairement aux molécules achirales, les molécules chirales sont des énantiomères purs qui ont la propriété de faire tourner ou dévier le plan de polarisation d'un faisceau de lumière polarisée qui les traverse d'une valeur égale mais en sens opposé. On dit que ces molécules sont optiquement actives ou douées de pouvoir rotatoire. L'angle de rotation de la lumière peut être mesuré à l'aide d'un polarimètre.

- L'énantiomère faisant tourner le plan de polarisation de la lumière vers la droite, pour un observateur placé face au faisceau émergent, est dit dextrogyre, noté (d), leur pouvoir rotatoire est positif et leur nom sera précédé du signe (+) ; (« qui tourne à droite », en latin *dextro* : droite).
- Celui faisant tourner le plan vers la gauche pour un observateur placé face au faisceau émergent, est dit levogyre, noté (l), leur pouvoir rotatoire est négatif et leur nom sera précédé du signe (-) ; (« qui tourne à gauche », en latin *laevus* : gauche.).
- Un mélange racémique est optiquement inactif car il contient les deux énantiomères en quantité équimolaire et a un pouvoir rotatoire nul. Le "racémique" est noté ( $\pm$ ).

L'angle de rotation observé ( $\alpha_{lu}$  en degré) dépend de la structure des molécules de l'échantillon, de la concentration de la solution ( $c$  en g. mL<sup>-1</sup>), du solvant, de la longueur de la cellule ( $l$  en dm) contenant la substance analysée, de la température ( $T$  en C°) et de longueur d'onde utilisée ( $D$ , raie du sodium 589 nm). Pour pouvoir faire des comparaisons, on utilise le pouvoir rotatoire spécifique  $[\alpha]_D$ .

$$[\alpha]_D^T = \frac{\alpha_{lu}}{l * c}$$

Réciproquement toute molécule optiquement active est chirale. La plupart des énantiomères possèdent des propriétés physicochimiques identiques, à l'exception de leur pouvoir rotatoire.

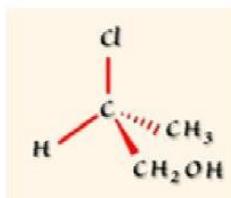
### c) Configurations absolues *R* et *S* :

La façon dont les énantiomères s'organisent dans l'espace permet d'attribuer par convention une configuration dite absolue à chacun d'eux. Ces configurations sont dites le plus souvent *R* (*rectus*) ou *S* (*sinister*). En chimie des sucres et des acides aminés, ces configurations sont quelques fois dites L ou D. 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* (*l*) ou *dextrogyre* (*d*) et inversement).

• **Règles de Cahn-Ingold-Prelog (C.I.P.) :**

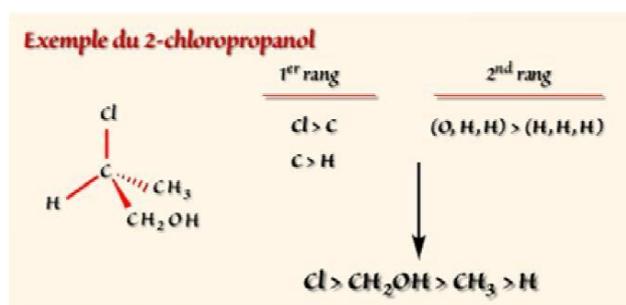
Les règles de Cahn-Ingold et Prelog permettent de définir des priorités entre groupes liés à l'élément donnant lieu à la stéréo-isomérie de configuration. Les différents groupes fixés sur un même carbone (tétraédrique ou trigonal) sont classés en considérant les atomes directement liés à ce carbone.



Exemple du 2-chloropropanol

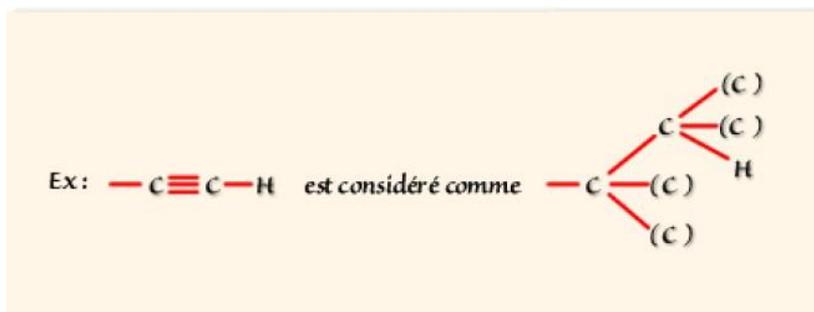
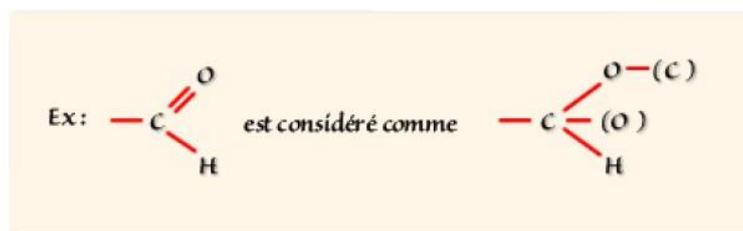
Les règles qui permettent de déterminer l'ordre de priorité des quatre substituant sont les suivantes :

- La priorité des atomes diminue avec leur numéro atomique *Z* ( $\text{Br} > \text{F} > \text{C} > \text{H}$ ).
- Pour deux atomes isotopes, la priorité diminue avec la masse ( $\text{D} > \text{H}$ ).
- Si les atomes directement attaches a un centre chiral sont identiques, on compare alors les atomes de 2<sup>ème</sup> rang.



Si c'est nécessaire, on considérera les atomes en 3<sup>ème</sup>, 4<sup>ème</sup> position...

- Les doubles ou triples liaisons sont décomposées en 2 ou 3 liaisons simples, en ajoutant des atomes fictifs, notés entre parenthèses et supposés porteurs d'atomes « fantômes » de numéro atomique nul.



- **Détermination de la configuration absolue :**

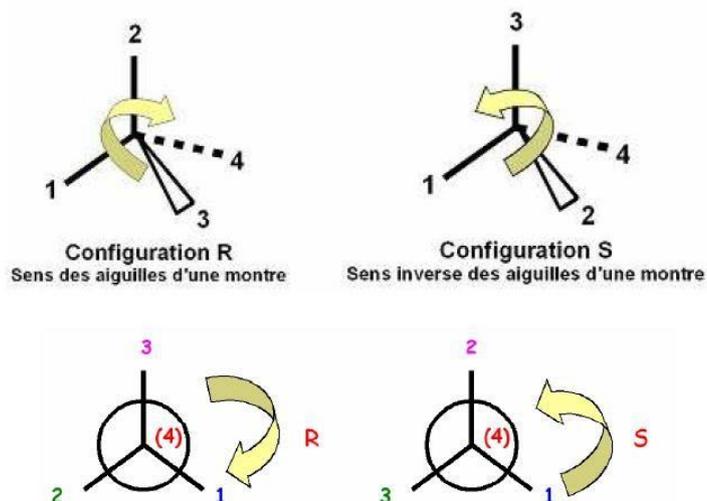
La nomenclature R/S permet d'indiquer la configuration absolue d'un centre stéréogène, pour définir il faut procéder en trois temps :

Classer les quatre substituants 1, 2, 3, 4, de l'atome de carbone asymétrique (C\*) selon les règles de Cahn, Ingold, Prelog par ordre de priorité décroissante :  $1 > 2 > 3 > 4$  ;

Faire une projection de Newman selon la liaison entre le centre stéréogène (C\*) et le substituant de plus faible priorité (4) dans le classement effectué précédemment (l'observateur étant placé de façon opposée à la liaison C\*-4) ;

Regarder dans quel sens on tourne pour parcourir les substituants dans l'ordre  $1 > 2 > 3$  :

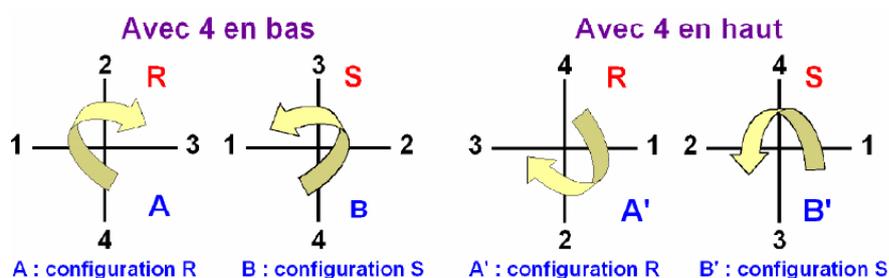
- ✓ Si l'ordre de priorité des groupes  $1 > 2 > 3$  suit la rotation des aiguilles d'une montre, la configuration est *R* (*rectus*, latin, droit).
- ✓ Si l'ordre de priorité suit la rotation inverse des aiguilles d'une montre, la configuration est *S* (*sinister*, latin, gauche). Le symbole est ajouté sous forme de préfixe au nom de la molécule.



La détermination des configurations absolues R et S peut se faire directement sur la projection de Fischer. Pour cela il faut suivre les règles suivantes :

**1<sup>er</sup> cas** : 4 se trouve en position verticale, le sens de rotation  $1 > 2 > 3$  donne directement la configuration absolue.

**2<sup>ème</sup> cas** : 4 se trouve en position horizontale, la séquence  $1 > 2 > 3$  indique l'inverse de la configuration absolue.



Il existe également une nomenclature particulière pour les molécules à deux carbones asymétriques. Lorsque, sur une représentation de Fischer, les composants lourds sont du même côté, on dit qu'ils sont **érythro-**, et lorsqu'ils sont opposés, on dit qu'ils sont **thréo-**.

La configuration absolue R ou S est indiquée entre parenthèse devant le nom du composé, avec le numéro du centre stéréogène considéré, si nécessaire.

2) *Isométrie géométrique et Diastéréoisomérie* :

Les diastéréoisomères sont des stéréo-isomères de configuration qui ne sont pas image l'un de l'autre dans un miroir. Les diastéréoisomères, à la différence des énantiomères, ne possèdent pas les mêmes propriétés physico-chimiques ; ils peuvent donc être plus facilement séparés par distillation, recristallisation ou chromatographie.

La diastéréoisomérie peut être due, soit à :

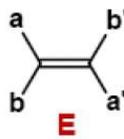
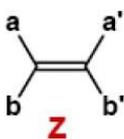
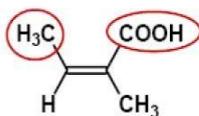
- ✓ Présence d'une double liaison.
- ✓ Existence de plusieurs carbones asymétriques.

a. **Isométrie géométrique des éthyléniques** :

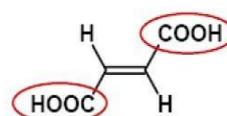
La présence d'une double liaison C=C (éthylénique), C=N (imine...) ou N=N (diazonium) empêche la rotation des deux atomes l'un par rapport à l'autre. Par conséquent, si chacun de ces deux atomes porte 2 groupements différents, il peut exister deux configurations distinctes appelées stéréo-isomères géométriques ou diastéréoisomères de type Z/E.

Pour les nommer, on utilise les règles (C.I.P) qui permettent de classer les groupements sur chaque carbone :

- Si les deux groupements prioritaires **a** et **a'** sont du même côté de l'axe de la double liaison, il s'agit de l'isomère **Z** (de la langue allemande : Zusammen qui signifie : ensemble).
- Si **a** et **a'** sont de part et d'autre de la double liaison, il s'agit de l'isomère **E** (de Entgegen qui signifie : opposé).

• **Nomenclature Z/E** :

acide (Z)-2-méthylbut-2-énoïque



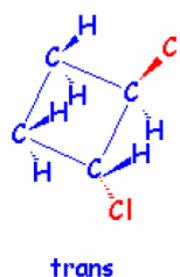
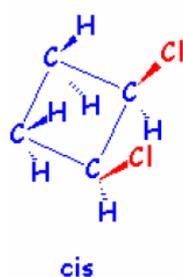
acide (E)-but-2-énedioïque

De manière générale, les configurations Z sont plus rares car les groupements prioritaires (souvent les plus volumineux) sont déstabilisés par leur *encombrement stérique*.

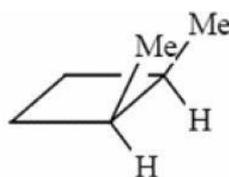
### b. Isomérisation cyclanique Cis/Trans :

La diastéréoisomérisation cis-trans est utilisée dans les composés cycliques qui portent deux substituants R identiques. Elle repose sur la position relative des deux substituants :

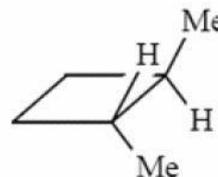
- Si les deux substituants se trouvent du même côté d'un plan défini par le cycle ; il s'agit de l'isomère " Cis".
- Si les deux substituants se trouvent de part et d'autre du plan du cycle ; c'est l'isomère " Trans ".



### • Nomenclature cis/trans :



(cis)-1,2-diméthylcyclobutane

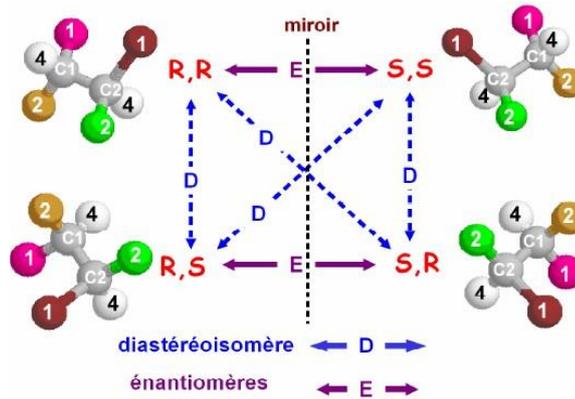


(trans)-1,2-diméthylcyclobutane

### c. Molécules comportant plusieurs C\* :

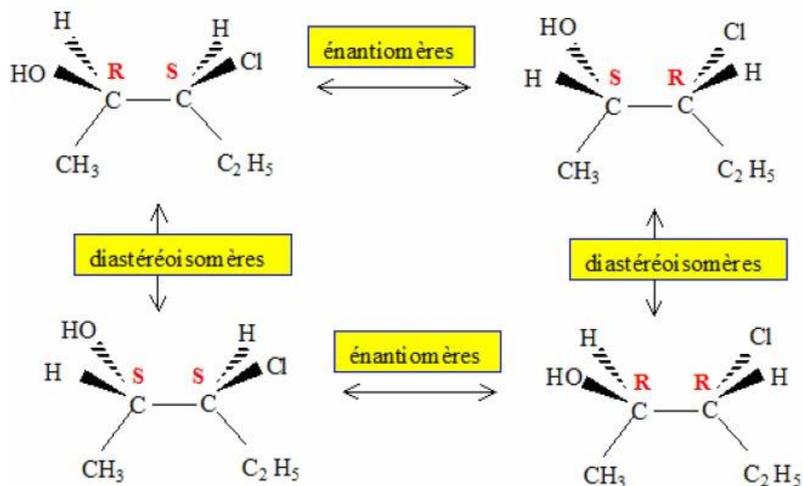
La diastéréoisomérisation est due à la présence de 2 (ou plus) C\* dans une molécule. De telles molécules sont fréquentes dans la nature et notamment dans les composés naturels : sucres, acides aminés...

Une molécule contenant **plus d'un carbone asymétrique** n'est **pas nécessairement chirale**. Pour une structure donnée, il n'existe qu'une molécule image dans un miroir ; les autres structures possibles sont des diastéréoisomères.



Quand une molécule possède plusieurs carbones asymétriques, on prévoit 2 configurations possibles pour chacun. Il peut donc exister  $2^n$  stéréo-isomères. Cette règle permet de prévoir **le nombre maximal de stéréo-isomères**, mais si certains substituants sont identiques ce nombre maximal ne sera pas atteint (car le nombre d'arrangements possible est plus petit).

- **Nomenclature R/S pour une molécule à 2C\* :**



Chapitre 4 :Effets Electroniques

On note deux types d'effets électroniques, les effets inductifs qui sont liés à la polarisation d'une liaison  $\sigma$ , et les effets mésomères, qui sont dus à la délocalisation des électrons  $\pi$ . Les deux effets peuvent exister ensemble dans une même molécule. Si on doit les comparer, alors on notera qu'un effet mésomère est toujours plus important qu'un effet inductif.

**1. Liaison chimique :**

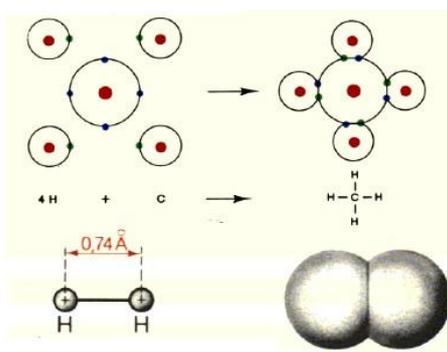
La liaison chimique est le phénomène physique qui lie les atomes entre eux en échangeant ou partageant un ou plusieurs électrons ou par des forces électrostatiques. Il existe plusieurs types de liaison chimique parmi eux :

**Liaisons chimiques fortes :**

Ces liaisons chimiques sont des forces intramoléculaires qui maintiennent les atomes ensemble dans les molécules et les solides. Ces liaisons peuvent être simples, doubles ou triples. Le type de liaison dépend de la différence d'électronégativité et de la distribution des orbitaux possibles dans les atomes liés. Plus l'électronégativité est importante, plus l'électron est attiré par un atome particulier et plus la liaison a un caractère ionique. Si l'électronégativité est faible, la liaison est covalente.

**Liaison covalente (رابطة تساهمية) :**

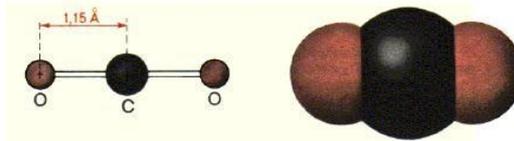
En chimie, une liaison covalente est une liaison chimique dans laquelle chacun des atomes liés met en commun un électron d'une de ses couches externes afin de former un doublet électrons liant les deux atomes.



C'est une des forces qui produit l'attraction mutuelle (partagée) entre atomes. *Exemple* : Dihydrogène  $H_2$

**1.1.2. Liaison covalente polaire (الرابطة القطبية التساهمية) :**

La liaison covalente polaire est par nature un type intermédiaire de liaison entre la liaison covalente et la liaison ionique.

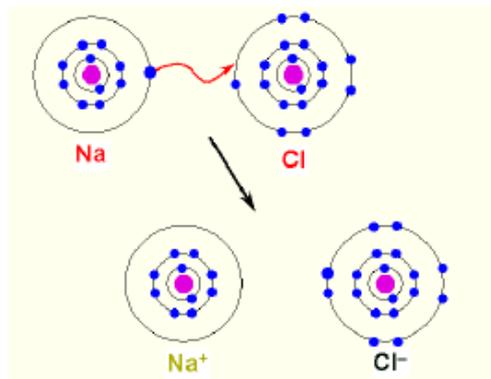


*Exemple* : Dioxyde de carbone  $CO_2$

Electronégativités : C : 2,55 ; H : 2,2 ; O : 3,44

**1.1.3. Liaisons ioniques (الرابطة الأيونية) :**

La liaison ionique est un type d'interaction électrostatique entre atomes dont la différence d'électronégativité est supérieure à 1,6. Avec une telle différence d'électronégativité le transfert électronique est considéré comme total, l'atome le moins électronégatif devient un anion et le plus électropositif un cation.

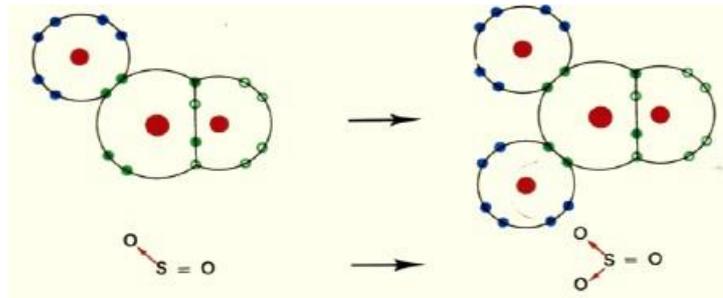


*Exemple* : Chlore de sodium  $NaCl$

Electronégativités : Na : 0,93 Cl : 3,16

**1.1.4. Liaison covalente coordinative (الرابطة التساهمية التنسيقية) :**

La liaison covalente coordinative est une liaison spéciale dans laquelle les électrons de liaison proviennent d'un seul des atomes, mais sont approximativement partagés également par les deux dans une orbitale. Cette configuration est différente d'une liaison ionique avec faible différence d'électronégativité.



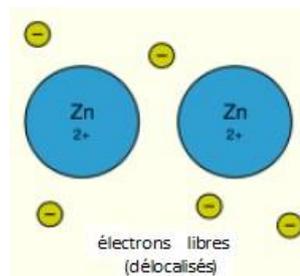
*Exemple* : Dioxyde de soufre  $\text{SO}_2$

Electronégativités : S : 2,58 ; O : 3,44.

Ions polyatomiques : Un type différent de liaisons entre deux ou plus d'atomes apparaissent dans les ions. La liaison est située au cœur des trois (ou plus) atomes. *Exemple* : Ammonium :  $\text{NH}_4^+$  ; mercure :  $\text{Hg}^{2+}$

Ion monoatomique est un ion formé d'un seul atome Exemple : Proton :  $\text{H}^+$

Liaison métallique : met en jeu un très grand nombre d'atomes. Ces atomes mettent en commun un ou plusieurs électrons appelés « Electrons libres » qui sont à l'origine de la conductivité électrique des métaux.



### Liaisons chimiques faibles :

Les liaisons plus faibles sont des liaisons intermoléculaires, en général, par des polarités entre des molécules. Des polarités induites peuvent aussi provoquer des interactions très faibles comme les forces de London qui font partie des forces de van der Waals de telles forces permettent la liquéfaction ou la solidification de gaz tel que l'hélium ou l'argon.

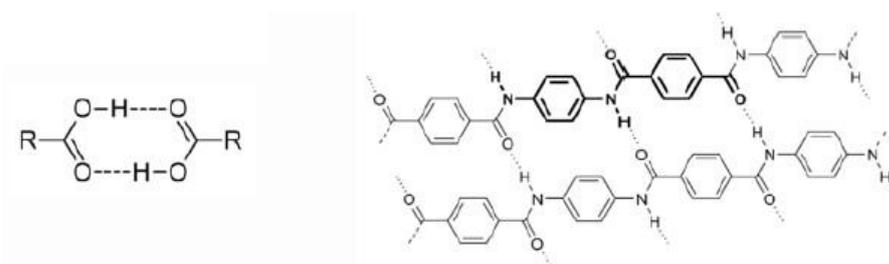
#### 1.2.1. Liaison hydrogène (الرابطة الهيدروجينية) :

La liaison hydrogène ou pont hydrogène est une liaison chimique non covalente, de type dipôle-dipôle. Elle est de basse intensité (vingt fois plus faible que liaison covalente classique), et relie des molécules en impliquant un atome

d'hydrogène. Pour que cette liaison s'établisse, il faut être en présence d'un donneur de liaison hydrogène et d'un accepteur :

Le donneur est composé d'un composé à pH acide, c'est-à-dire un hétéroatome (azote, oxygène, fluor) porteur d'un atome hydrogène (comme dans les amines, alcools, thiols). Les thiols comportent un groupement Sulphydrique (-SH) attaché à un C.

- L'accepteur est composé d'un hétéroatome (uniquement azote, oxygène ou fluor) porteur de doublets libres.



#### Liaison de van der Waals :

Est une interaction de faible intensité entre atomes, molécules, ou une molécule et un cristal. Elle est due aux interactions entre les moments dipolaires électriques des deux atomes mis en jeu. Aucun électron n'est mis en commun entre les deux atomes.

**Dipôle permanent** : résulte une asymétrie (irrégularité) dans la distribution des charges électroniques au sein d'une molécule.

**Dipôle induit** : se forme dans une molécule polaire lorsqu'une autre molécule polaire ou un ion est à proximité. Cela induit une déformation temporaire du nuage électronique par interaction électrostatique entre les électrons de la molécule cible et la charge réelle de l'autre atome ou molécule.

Les forces de Van der Waals ont plusieurs origines. On dénombre trois effets :

Les forces de Keesom ou effets d'orientation : Résultent d'une interaction intermoléculaire entre dipôles. Sont principalement liées à l'électronégativité. Elles apparaissent au moins entre deux molécules polaires (dipôles dits permanents) : d'où leur ancien nom d'interaction dipôle - dipôle. Ces forces expriment les effets d'orientation.

Les forces de Debye ou effets d'induction : Sont des forces intermoléculaires résultantes de l'interaction entre un dipôle permanent et un

dipôle induit. Ces forces expriment les effets d'induction (Analogie, ressemblance).

Les forces de London ou effets de dispersion : Elles expriment les effets de dispersion, sont des forces faibles intermoléculaires créées par des dipôles induits.

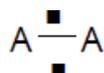
## 2. Electronégativité :

L'électronégativité d'un atome caractérise l'aptitude de ce dernier à attirer les électrons. Elle est notée  $\chi_x$  avec  $\chi$  correspondant au symbole de l'élément considéré (par exemple  $\chi_s$  pour l'atome de soufre). Plus  $\chi_x$  est grand, plus l'élément est susceptible d'attirer des électrons à lui dans la liaison chimique. La différence d'électronégativité entre deux éléments détermine la nature de la liaison : celle-ci est covalente si la différence d'électronégativité est faible, et devient ionique si  $\Delta\chi > 1,7$ . L'électronégativité des atomes est précisée dans la classification périodique.

## 3. Le moment dipolaire :

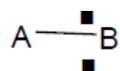
Dans n'importe quels édifices moléculaires on peut rencontrer deux modèles de liaison différents, soit de même type ou différent.

1. Lorsqu'une liaison chimique unit deux atomes identiques, les deux électrons qui la constituent se situent au milieu de la liaison chimique.

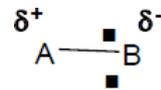


Dans une liaison covalente unissent deux atomes identiques (A-A), le doublet liant d'électrons est réparti à égale distance des deux noyaux : la liaison est **non polarisée**.

2. Si les deux atomes ne sont pas identiques (A-B), les deux électrons qui constituent la liaison chimique se retrouvent proches de l'atome le plus électronégatif.



L'atome le plus électronégatif (B) attire le doublet liant d'électrons à lui et le nuage électronique de la liaison covalente n'est plus symétrique, étant déplacé vers l'atome le plus électronégatif : la liaison A-B est **polarisée**. Elle possède des charges électriques partielles positives et négatives.



$$|\delta| < |e|$$

L'atome le plus électronégatif présente alors une charge partielle négative ( $\delta^-$ ) et l'autre atome, une charge partielle positive ( $\delta^+$ ). De cette différence de répartition naît un moment dipolaire  $\vec{\mu}$ , porté par (AB), dirigé de ( $\delta^-$ ) vers ( $\delta^+$ )

et de norme telle que :

$$\mu = \delta \cdot e \cdot d_{A-B} \text{ (C.m)}$$

$\delta$  = charge partielle des atomes.

$e$  = charge élémentaire :  $1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

$d_{A-B}$  = longueur de la liaison A-B en m

En une première approximation le moment dipolaire d'une molécule correspond à la somme des moments dipolaires de chacune des liaisons la constituant. Une molécule sera polaire si le barycentre des charges partielles négatives n'est pas celui des charges partielles positives.

La valeur et le sens de  $\vec{\mu}$  dépend de la nature des atomes qui forment la molécule.

Une liaison non polarisée (type A-A,  $\vec{\mu} = \vec{0}$ ) peut être polarisée en présence d'un champ électrique résultant de l'approche d'un anion. L'anion s'approche du côté de l'atome chargé positivement.



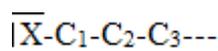
#### 4. Effets électroniques :

##### Effet inductif :

L'effet inductif **I** traduit le déplacement du nuage électronique à travers une liaison  $\sigma$ . Il naît de la différence d'électronégativité entre deux atomes ou groupes d'atomes. L'atome le plus électronégatif (A) attire les électrons de la liaison  $\sigma$  (effet électroattracteur -I), l'atome le plus électropositif (B) donne les électrons (effet électro donneur +I). Par définition, l'atome d'hydrogène n'a pas d'effet inductif.



Pour mieux comprendre qu'est que c'est l'effet électronique, on donne l'exemple dans le cas général. Soit la molécule suivante :



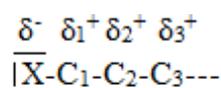
On est dans un système de type A-B (l'atome B « X : Halogène » est plus électronégatif que l'atome A « atome de Carbone »).

1. X attire les deux électrons qui forment la liaison X-C<sub>1</sub> vers lui ; le C<sub>1</sub> va retrouver son nuage électronique perturbé.
2. Le C<sub>1</sub> pour compensé son nuage électronique, il va attirer les deux électrons qui forment la liaison C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> ; le C<sub>2</sub> va retrouver son nuage électronique perturbé.
3. Le carbone 2 va refaire la même chose avec le carbone 3 (C<sub>3</sub>).

Ce phénomène « déplacement des électrons  $\sigma$ , dans les systèmes électronique A-B » est appelé effet inductif.

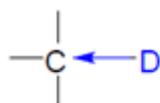
L'effet électronique (ou inducteur) est le déplacement des électrons entre des atomes possédant des électronégativités différentes qui va conduire à la polarisation des liaisons  $\sigma$ . Ce phénomène est une caractéristique de molécules saturées (liaisons  $\sigma$ ).

- L'effet inductif s'exerce à courte distance, il se transmet le long des liaisons  $\sigma$  avec une rapide atténuation et est négligeable au-delà de trois liaisons. Après le troisième atome de carbone, on considère qu'il n'y a plus d'effet inductif. Cette atténuation est plus faible si l'enchaînement comporte une liaison  $\pi$  (dont les électrons sont moins mobiles) ;
- L'effet inductif est additif : ainsi, un groupement  $\text{CF}_3$  exercera un effet inductif  $-I$ , vis-à-vis d'un groupement alkyle, plus important qu'un groupement  $\text{CHF}_2$ , lui-même plus important que  $\text{CH}_2\text{F}$ .

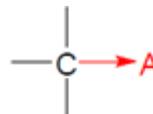


$$|\delta^-| = |\delta_1^+| = |\delta_2^+| = |\delta_3^+| \text{ et } |\delta_1^+| > |\delta_2^+| > |\delta_3^+|$$

Parmi les effets inductifs, on note les effets inductifs donneurs (notés +I), c'est-à-dire un atome ou un groupe d'atomes qui donne des électrons, ainsi que les effets inductifs attracteurs (notés -I). La nature de l'effet Inductif dépend de la nature des atomes qui entrent dans la composition de la molécule.



D: Donneur  
D est plus électropositif que C



A: Attracteur  
A est plus électronégatif que C

L'effet inductif est relatif et nécessite de choisir un atome de référence. Les principales tendances d'effet +I ou -I sont résumés dans le tableau suivant :

Atomes / groupes électroattracteurs -I (vis-à-vis d'un groupe alkyle)	Atomes / groupes électrodonneurs +I (vis-à-vis d'un groupe alkyle / hétéroatomes)
$\rightarrow \text{F} \quad \rightarrow \text{Cl} \quad \rightarrow \text{Br} \quad \rightarrow \text{I}$ $\rightarrow \text{OR} \quad \rightarrow \text{NR}_2 \quad \rightarrow \text{CF}_3$ $\rightarrow +\text{NR}_3 \quad \rightarrow +\text{PR}_3 \quad \rightarrow +\text{OR}_2 \quad \rightarrow +\text{SR}_2$	Métaux Li, Na, MgX    M $\rightarrow$ Groupes Alkyles R $\rightarrow$ H <sub>3</sub> C $\rightarrow$ H <sub>3</sub> C-CH <sub>2</sub> $\rightarrow$

En chimie organique, la détermination des caractères donneurs ou attracteurs des substituants est basée sur une échelle d'électronégativité référenciée par rapport à l'atome d'hydrogène.

a. Classement de l'effet inductif attracteur (-I) :



b. Classement de l'effet inductif donneur (+I) :

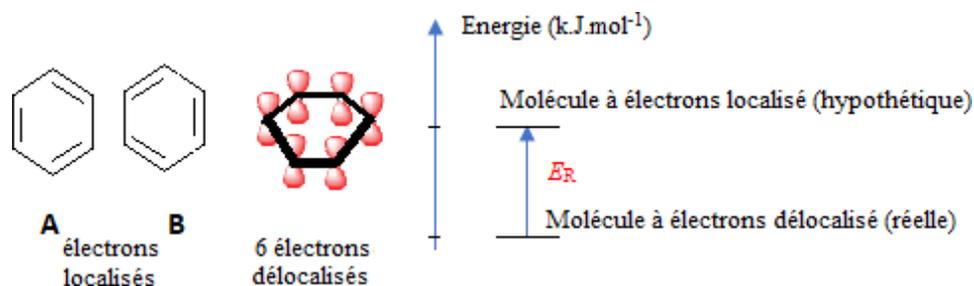


### Effets mésomères :

Bien que les liaisons de nombreux composés soient correctement décrites par une seule structure, il arrive que plusieurs représentations (respectant la règle de l'octet et appelées formules « limites » ou formules « mésomères » correspondent à une unique molécule. Les électrons pouvant être répartis sur plusieurs atomes, la molécule présente un phénomène de conjugaison. La structure moyenne pondérée de ces différentes représentations.

### Délocalisation des électrons et énergie de résonance :

L'exemple de délocalisation électronique le plus marquant est celui du benzène. Les structures **A** et **B** représentées ci-dessous en sont des formes mésomères. Or, il s'avère que l'énergie réelle de la molécule est inférieure à celle de chacune des deux formes **A** ou **B**. Une partie de cette différence est appelée « énergie de résonance » ou « énergie de délocalisation » notée  $E_R$ . En règle générale, plus  $E_R$  est grand, plus la conjugaison est importante et plus la molécule est stable.

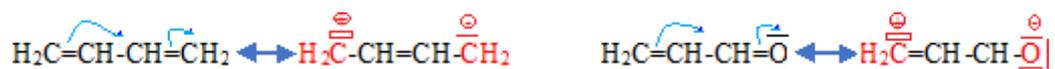


Il existe principalement deux types de structures qui donnent lieu à la conjugaison :

- Les doubles ou les triples liaisons conjuguées (enchaînement de liaisons  $\pi$ - $\sigma$ - $\pi$ ) :

Le benzène est l'exemple le plus connu, mais le plus simple est celui du béta-1,3-diène.

Quatre électrons  $\pi$  sont délocalisés sur les carbones. La mésomérie est également observée dans le cas de molécules conjuguées comportant un hétéroatome.



- Une double (ou triple) liaison conjuguée avec une orbitale p sur l'atome adjacent :

Trois cas sont possibles (enchaînement  $\pi$ - $\sigma$ -doublet ou  $\pi$ - $\sigma$ -radical ou  $\pi$ - $\sigma$ -lacune électronique) selon le nombre d'électrons contenus dans l'orbitale (2, 1 ou 0).

Electrons délocalisés	Exemples	Formules mésomères
4, $\pi$ - $\sigma$ -doublet non liant	Chlorure de vinyle	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{Cl} \leftrightarrow \text{H}_2\text{C}^{\ominus}-\text{CH}=\text{Cl}^{\ominus}$
3, $\pi$ - $\sigma$ -radical libre	Radical allylique	$\text{H}_2\text{C}^{\cdot}-\text{CH}-\text{CH}_2 \leftrightarrow \text{H}_2\text{C}^{\cdot}-\text{CH}^{\cdot}-\text{CH}_2$
2, $\pi$ - $\sigma$ -lacune électronique	Cation allylique	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2^{\oplus} \leftrightarrow \text{H}_2\text{C}^{\oplus}-\text{CH}=\text{CH}_2$

### Mésomérie et planéité :

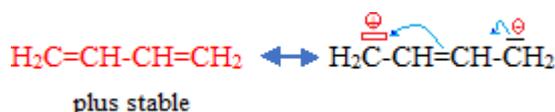
La conjugaison, et donc la stabilisation d'une molécule, sont maximales lorsque les axes des orbitales p des atomes concernés (carbone ou hétéroatomes de la deuxième ligne du tableau périodique) sont parallèles. Cette condition impose la co-planéité des atomes mis en jeu. Par exemple, dans le cas des amides, les atomes de carbone, d'oxygène et d'azote seront dans le même plan, la libre rotation autour de la liaison  $\sigma$  restant possible.

### Règles d'écriture de la mésomérie :

L'écriture des formes mésomères obéit à plusieurs règles :

- La valence des atomes doit être respectée ;
- La position des atomes est la même dans toutes les structures : seule change la position des électrons  $\pi$  ou des électrons non liants ;

- Toutes les formes mésomères ont le même nombre d'électrons de valence ;
- Toutes les formes mésomères ont la même charge globale,
- Toutes les formes mésomères ne contribuent pas de façon égale à la molécule réelle.
- Chaque forme contribue en proportion de sa stabilité, la plus stable contribuant le plus.
- Une forme mésomère a d'autant plus de poids que :
  - Les atomes respectent la règle de l'octet.
  - Les charges formelles sont en accord avec l'électronégativité des atomes ;
  - Les charges formelles sont les plus petites possibles.



### Les effets mésomères :

La mésomérie désigne le déplacement d'électrons  $\pi$  ou de doublets non liants (dnl) et rend compte de l'apparition de charges partielles sur les atomes concernés. Plus une molécule possède de formes mésomères et plus celle-ci est stable. Les liaisons impliquées dans la mésomérie sont dans un même plan. Le caractère donneur attracteur de l'effet mésomère est souvent responsable de la régiosélectivité et de l'efficacité des réactions chimiques.

Les atomes, ou groupes d'atomes, substituants d'un système  $\pi$ , exerceront sur celui-ci des effets mésomères donneurs « +M » ou attracteurs « -M » d'électrons  $\pi$ .

Par convention, le déplacement des électrons  $\pi$  ou des doublets non liants (s'effectuant tous dans le même sens) est représenté par une flèche (demi-flèche pour un radical).

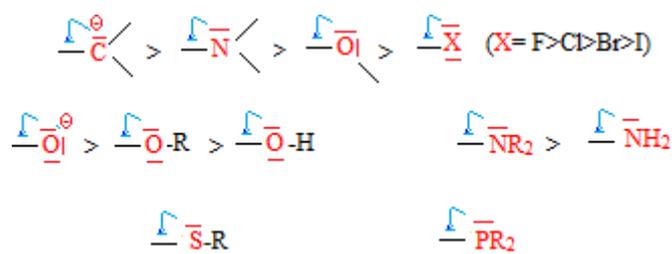
départ du doublet :  arrivée du doublet

Les électrons se déplacent toujours dans le même sens   ou   mais jamais  

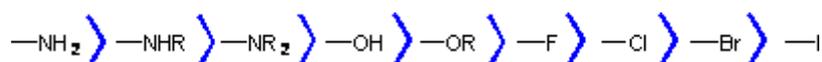
Les effets mésomères sont dus à la délocalisation des électrons  $\pi$  et n, favorisée par l'électronégativité relative des atomes liés. On note deux types d'effets mésomères. Les effets **donneurs** d'électrons (+M) et les effets **attracteurs** d'électrons (-M) :

**a. Effet mésomère donneur +M :**

En générale, seront donneurs d'électrons par effet mésomère « +M », les atomes porteurs de doublets non liants (ou libres) et reliés à une liaison double. Les groupes exerçant un effet mésomère +M :



Classification de quelques groupements mésomères donneurs (classement du plus donneur au moins donneur) :

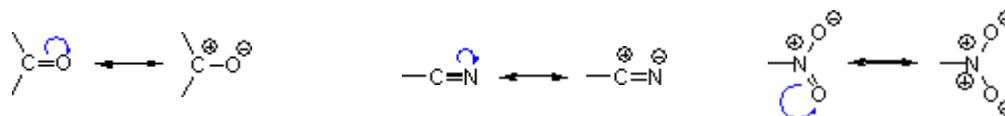


**b. Effet mésomère attracteur -M :**

Les groupes d'atomes comportant des doubles liaisons carbone-hétéroatome ou hétéroatome- hétéroatome attirent les électrons par « effet mésomère -M »

Les formes représentées sont appelées formes limites mésomères. Elles sont utilisées notamment dans l'écriture des mécanismes réactionnels. La forme énol d'une cétone est une forme limite mésomère.

Lorsque l'on écrit des formes limites mésomères, il faut toujours respecter la neutralité de la molécule. Pour une molécule de départ, qui est neutre, toutes les formes mésomères doivent être globalement neutre (autant de charges plus que de charges moins).

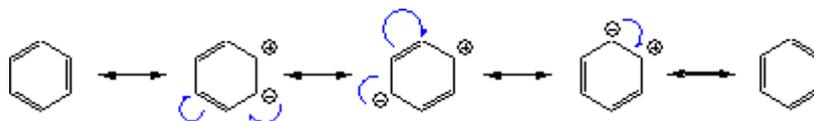


Transmission de l'effet mésomère assuré par conjugaison : l'écriture de ces formes mésomères permet de mieux comprendre où iront agir un électrophile et un nucléophile.

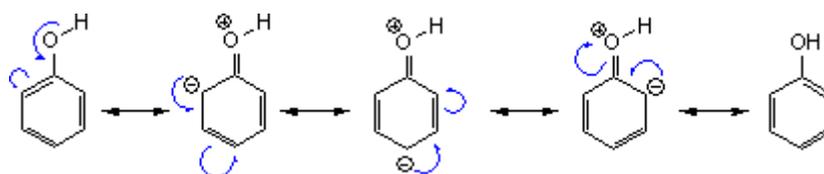


En effet, un nucléophile, espèce riche en électrons, ira réagir sur les positions pauvres en électrons c'est-à-dire là où l'on a des charges positives.

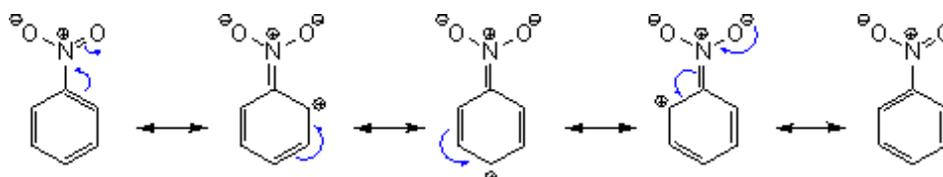
Formes limites mésomère du benzène : l'écriture de ces formes limites permet de mieux comprendre les règles de régiosélectivité lors des substitutions électrophiles aromatiques.



Explication, par les formes limites mésomères, des positions ortho et para pour l'attaque d'un électrophile sur le phénol. On constate qu'une charge négative apparaît en ortho et para du phénol, c'est donc les positions susceptibles de recevoir un électrophile :



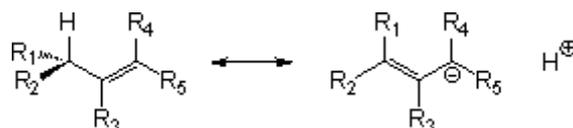
De même, on peut expliquer la substitution électrophile aromatique en position méta sur le nitrobenzène. En effet, dans ce cas, c'est une charge positive qui est délocalisée sur le cycle aromatique. Cette charge se retrouve en position ortho et para. Dans ces conditions, un électrophile ne peut venir s'ajouter sur le cycle en position ortho et para et seuls les positions méta sont "plus nucléophile" et donc plus apte à recevoir l'électrophile.



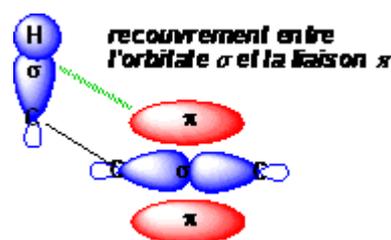
### 5. L'hyperconjugaison :

Contrairement à la mésomérie, qui met en jeu des électrons  $\pi$ , l'hyperconjugaison fait intervenir des électrons  $\sigma$ , désigne une interaction électronique stabilisante entre une liaison simple et un centre cationique adjacent. En termes orbitales, l'hyperconjugaison peut être décrite comme l'interaction entre une orbitale moléculaire  $\sigma$  à deux électrons et une orbitale atomique p vide. L'hyperconjugaison est invoquée pour justifier de la stabilisation des carbocations par les groupes alkyles adjacents.

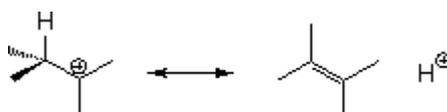
L'hyperconjugaison intervient lorsqu'un **carbone porte au moins un hydrogène**, et que **l'un de ses voisins est un atome insaturé** ou qui possède une orbitale non liante. On peut alors dessiner une forme canonique comme celle ci-dessous.



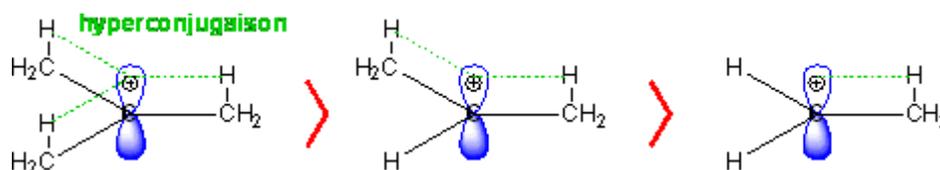
Dans ce cas, l'hyperconjugaison peut être interprétée comme un recouvrement de l'orbitale  $\sigma$  de la liaison C-H avec la liaison  $\pi$  de la liaison C=C.



Ainsi, un carbocation peut être stabilisé par hyperconjugaison :



Comme nous le verrons plus loin, les carbocations tertiaires sont plus stables que les secondaires eux-mêmes plus stable que les primaires et ceux-ci à cause de l'hyperconjugaison. L'hyperconjugaison est due au recouvrement entre une orbitale  $\sigma$  et une orbitale p vacante du carbocation.

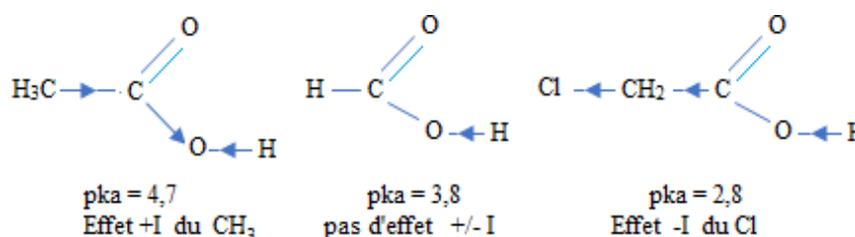


### 6. Effets électroniques et acidité :

#### Influence de l'effet inductif sur l'acidité d'un composé organique :

La présence d'un groupement donneur (Effet +I) aura tendance à diminuer l'acidité du composé par augmentation de la densité électronique sur l'oxygène du groupement O-H. La polarisation de la liaison O-H diminuera, la rupture de cette liaison sera moins favorisée, et l'acidité diminuera.

Inversement, la présence d'un groupement attracteur (Effet -I) va augmenter l'acidité car l'oxygène avide d'électron (très électronégatif) va attirer d'autant plus fortement le doublet de la liaison O-H. La polarisation de la liaison O-H augmentera, cette liaison sera donc d'autant plus facile à casser, et le composé sera donc plus acide.



Le même principe s'applique pour expliquer l'acidité des alcools...

- Effet inductif donneur (+I) : R-COOH

R-	H-	H <sub>3</sub> C-	H <sub>3</sub> C-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -
pka	3,75	4,76	4,82

Le groupement alkyle induit un effet (+I) qui diminue l'acidité.

- Effet inductif attracteur (-I) : Y-CH<sub>2</sub>--COOH

Y-	H-	Br-	Cl-	F-	NO <sub>2</sub> -
pka	3,17	2,9	2,87	2,59	1,68

L'effet (-I) induit une augmentation de l'acidité. L'effet (-I) augmente avec l'électronégativité de l'atome ou avec sa charge.

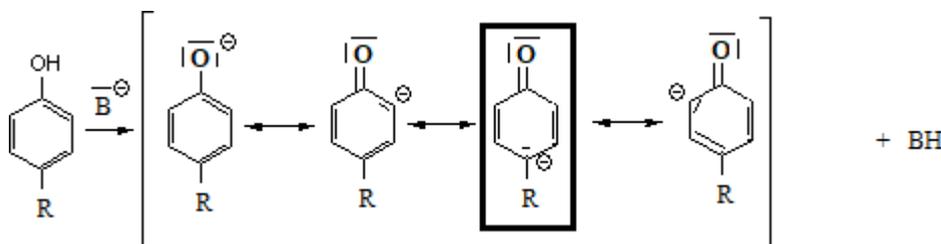
**Influence de l'effet mésomère sur l'acidité d'un composé organique :**

Certains groupements peuvent avoir une très grande influence sur le pka des composés organiques. Dans le cas du phénol, on remarque que :

- Plus, la liaison O-H est riche en électrons et plus il sera difficile de la rompre, donc plus le pka sera élevé.
- En revanche, plus cette liaison sera pauvre en électrons et plus il sera facile de la rompre, donc le pka sera bas.

Ainsi, si l'on place un groupement électroattracteur sur le phényle, la liaison O-H deviendra plus pauvre en électrons, donc plus facile à rompre et la valeur de pka diminuera (acidité plus forte).

Alors qu'un groupement électrodonneur sur le phényle, va augmenter la valeur du pka (donc diminuer l'acidité du phénol).



R	NH <sub>2</sub>	OMe	CH <sub>3</sub>	H	COCH <sub>3</sub>	CN	NO <sub>2</sub>	<sup>+</sup> NH(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
pka	11,28	10,86	10,25	9,89	8,79	8,56	8,24	8,08
Effet	+M	+M	+I		-M	-M	-M	-I

Chapitre 5 :Introduction aux Mécanismes réactionnels

Un **mécanisme réactionnel** décrit en détail ce qui se passe exactement à chaque étape d'une transformation chimique. Il décrit chaque état de transition et intermédiaire réactionnel, quelles liaisons sont rompues et dans quel ordre, quelles liaisons sont reformées et dans quel ordre, ainsi que la vitesse relative de chaque étape. Un mécanisme réactionnel complet fournit aussi la quantité de chaque réactif consommé et celle de chaque produit formé. Il décrit la catalyse éventuelle et la stéréochimie des espèces chimiques qui entrent en jeu. L'ordre de réaction par rapport à chaque réactif doit aussi être indiqué.

Une réaction en une seule étape est, en réalité, souvent constituée de plusieurs sous-étapes. Les intermédiaires sont souvent des molécules instables, des radicaux libres ou des ions.

Un **mécanisme réactionnel** est une suite chronologique d'étapes élémentaires qui conduisent des réactifs aux produits, contrairement à l'équation bilan qui affiche seulement les réactifs d'un côté, les produits de l'autre.

Lorsqu'une réaction chimique se produit, cela entraîne par les espèces réagissant la rupture de certaines liaisons et la formation des liaisons nouvelles.

**1. Mode de rupture de liaisons :**

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

- L'un des atomes récupère à lui seul le doublet électronique de la liaison, la coupure est alors dite hétérolytique et conduit en générale à des ions. Cette rupture implique que la liaison A – B soit polaire.



- La rupture se fait de manière à ce qu'un électron reste attaché à chaque atome :



Les fragments résultants sont appelés radicaux libres. Un tel mécanisme de rupture est dit **homolytique**. Cette rupture implique que la liaison A – B soit peu polaire (A et B d'électronégativités peu différentes). Exemple alcanes C-H.

## 2. Différence entre réactif et substrat :

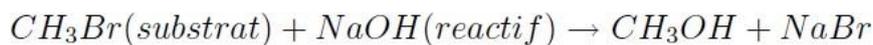
La réaction met souvent en jeu deux molécules de nature différente : pour faciliter le classement des réactions, on distingue généralement

- le réactif
- le substrat, qui subit l'attaque du réactif

Lorsque l'un des composés réactionnels est inorganique, il constitue le réactif, le composé organique étant le substrat.

Lorsque les deux composés sont carbonés, le substrat est l'espèce dont un atome de carbone est affecté, le réactif celle dont tout autre atome est affecté.

De manière générale, en cas d'ambiguïté, le substrat est généralement l'espèce la plus stable.



## 3. Nucléophiles et électrophiles :

Les réactifs sont très variés mais on peut les regrouper en deux familles, les réactifs de type ionique qui présenteront un caractère **nucléophile** ou électrophile les réactifs radicalaires, caractérisés par la présence d'un électron célibataire, présents dans la famille des alcanes notamment.

Un réactif nucléophile est une entité qui possède un doublet d'électrons susceptible d'être partagé pour former une liaison. C'est le cas :

- d'anions tels que  $HO^-$ ,  $H_2N^-$ ,  $NC^-$ ,  $X^-$
- de molécules possédant au moins un doublet libre, comme  $H_2O$ ,  $NH_3$ ,  $ROH$ ,  $RNH_2$
- de molécules neutres présentant un site polarisé négativement tel que  $R\delta^- \delta^+ MgX$

Le caractère nucléophile diminue lorsque l'électronégativité de l'atome porteur du doublet augmente ; en effet, plus l'atome est électron négatif et plus il retient le doublet. Malgré la présence de plusieurs doublets sur les halogènes, les hydracides

halogénés ne sont pas nucléophiles, alors que l'eau ou l'ammoniac le sont. En revanche, les ions halogénures correspondants sont nucléophiles par excédent de charge.

Un électrophile est une entité susceptible d'accepter un doublet d'électrons pour former une liaison. Par exemple :

- des cations  $H^+$ ,  $X^+$ ,  $O_2N^+$ ,  $ON^+$
- des molécules possédant une lacune électronique telles que  $BH_3$  ou  $AlCl_3$
- des molécules neutres avides d'électrons, telles que les di-halogènes  $X_2$

La majorité des réactions mettent en œuvre des réactifs nucléophiles ou électrophiles. Ces réactifs ne sont opérationnels que s'ils rencontrent des substrats de nature opposée. On distingue généralement

- les substrats nucléophiles, tels que les alcènes, les alcynes et les arènes
- les substrats électrophiles, tels que les halogénoalcanes, les dérivés carbonylés, les acides carboxyliques et leurs dérivés.

#### **4. Intermédiaires réactionnels :**

Une réaction se déroule le plus souvent en plusieurs étapes. Lors de ces étapes apparaissent des composés chimiques carbones ou intermédiaires réactionnels, qu'on peut tout d'abord classer comme suit :

Les carbocations, chargés positivement par lacune électronique, et plans

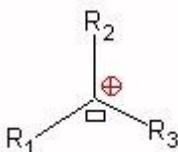
Les carbanions, chargés négativement par doublet, et tétraédriques.

Les carboradicaux, qui portent un électron célibataire

Citons également l'existence d'intermédiaires ou les particularités réactives ne portent pas sur l'atome de carbone, mais sur un atome d'azote (ammonium ou amidure) ou d'oxygène (oxonium ou oxanion). Ces intermédiaires sont généralement instables donc très réactifs, mais on peut parfois parvenir à les piéger.

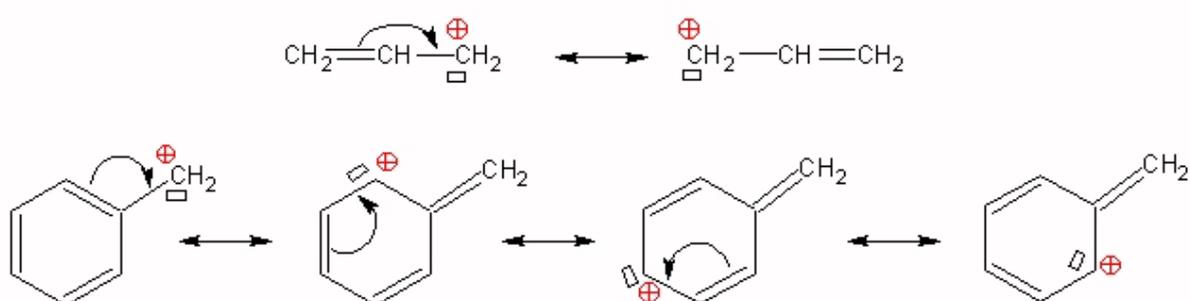
1) Carbocations :

Un carbocation est plan (sa géométrie découle de la formulation AX3 en théorie VSEPR), l'atome de carbone portant la charge positive possède une lacune électronique.

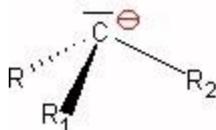


Pour les carbocations porteurs de groupes alkyles, on observe une stabilité qui s'accroît avec l'accumulation de ces groupements (effet électrodonneur +I) : les carbocations tertiaires sont plus stables que les secondaires et ainsi de suite.

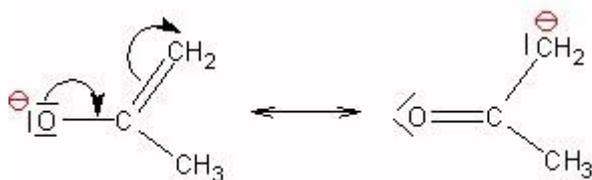
Les carbocations peuvent être fortement stabilisés par résonance : c'est le cas des cations allyle et benzyle.

2) Carbanions :

Un carbanion est pyramidal (formulation VSEPR : AX3E), l'atome de carbone porteur de la charge négative possède un doublet d'électrons non liants.



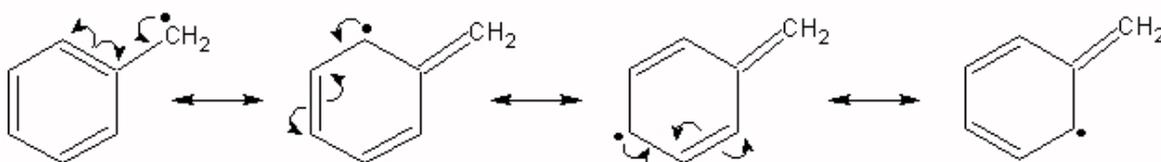
Tout effet électronique qui tend à diminuer la charge stabilise un carbanion : on peut citer l'anion énolate, dont la charge négative est répartie sur trois atomes par mésomérie.



### 3) Radicaux libres

Ils résultent de la rupture homolytique d'une liaison par chauffage (craquage), irradiation ou par action d'un initiateur de radicaux libres. Comme les carbocations, ils sont en général plans.

La stabilité relative des carboradicaux est analogue à celle des carbocations : les tertiaires sont les plus stables ; l'effet mésomère permet d'expliquer la bonne stabilité d'un radical tel que le benzyle  $C_6H_5 - H_2C\cdot$ .



Toutes ces formes limites sont équivalentes et ont des contributions identiques à la description de la réalité du carboradical (la simple flèche correspondant à un transfert mono électronique).

En raison de l'instabilité de ces intermédiaires, on peut dire :

- que les carbocations sont des entités électrophiles (acides de Lewis cinétiquement réactifs)
- que les carbanions sont des entités nucléophiles (bases de Lewis cinétiquement réactives)
- que les carboradicaux se transforment en créant un autre radical ou une molécule neutre.

### 5. Les grands types de réactions organiques :

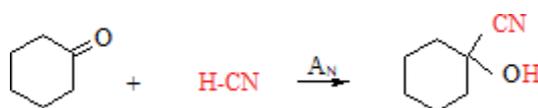
Les réactions de la chimie organique sont généralement classées en grandes catégories. Selon le bilan réactionnel établi par rapport au substrat principal.

1) Réactions d'addition :

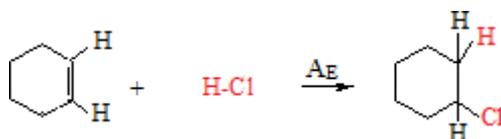
Dans ces réactions, de type  $A + B \rightarrow C$ , deux molécules se combinent pour former une seule molécule. La réaction est initiée par un réactif nucléophile, électrophile ou radicalaire et l'addition sera qualifiée de la même façon :

Les additions nucléophiles ( $A_N$ ) :

L'addition nucléophile,  $A_N$ , désigne les additions de nucléophiles sur les insaturations. Le site attaqué par le nucléophile est le plus souvent un atome de carbone électrophile (liaison appauvrie en électrons, comme  $C=O$  par exemple).

Les additions électrophiles ( $A_E$ ) :

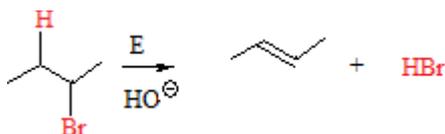
L'addition électrophile,  $A_E$ , désigne les additions de réactifs électrophiles sur des insaturations, constituées le plus souvent de doubles ou triples liaisons  $C=C$  ou  $C\equiv C$ .

Les additions radicalaires ( $A_R$ ) :

Les additions radicalaires,  $A_R$ , désignent les réactions d'addition mettant en jeu des composés insaturés, alcènes ou alcynes, et des radicaux (par exemple).

2) Réactions d'élimination ( $E$ ) :

Dans ces réactions, de type  $A \rightarrow B + C$ , un groupe partant est éliminé et la coordinance de(s) atome(s) de carbone du composé organique considéré diminue en formant une liaison  $\pi$ . Les réactions d'élimination 1,2 se divisent en deux types principaux,  $E_1$  et  $E_2$ , classés en fonction de leur cinétique du premier ou du second ordre. D'autres éliminations avec des substrats spécifiques ( $E_{1cB}$  dans le cas des bases conjuguées, élimination interne  $E_i$ ) sont connues.

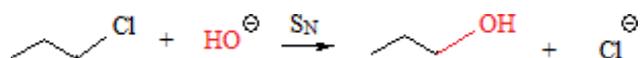


### 3) Réactions de substitution :

Dans ces réactions de type  $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C} + \text{D}$ , la coordinence de l'atome de carbone du composé organique considérée n'est pas modifiée. Selon la nature du réactif qui intervient, on distingue :

#### Les substitutions nucléophiles ( $\text{S}_\text{N}$ ) :

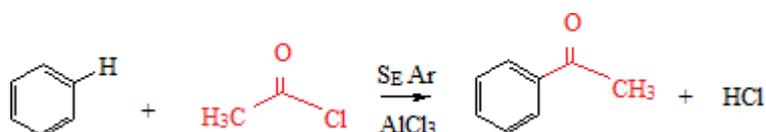
Au cours de la réaction de substitution nucléophile des composés aliphatiques ( $\text{S}_\text{N}$ ), un nucléophile réagit avec une molécule électrophile possédant un atome de carbone tétragonal appauvri en électrons. Une nouvelle liaison C-Nu est formée, entraînant le départ d'un groupe partant appelé nucléofuge. Les réactions de  $\text{S}_\text{N}$  se divisent en deux types,  $\text{S}_\text{N}1$  et  $\text{S}_\text{N}2$ , classées en fonction de leur cinétique.



Les substitutions nucléophiles sur les doubles liaisons  $\text{C}=\text{C}$  ou  $\text{C}=\text{O}$  représentent des cas particuliers, car elles se déroulent toujours selon deux étapes élémentaires : addition nucléophile/élimination. En aucun cas la substitution ne se fait en une seule étape.

#### Les substitutions électrophiles ( $\text{S}_\text{E}$ ) :

La substitution électrophile ( $\text{S}_\text{E}$ ) est une réaction au cours de laquelle un électrophile remplace un autre groupe, la plus part du temps un proton. La réaction de substitution électrophile aromatique ( $\text{S}_\text{E Ar}$ ) permet de substituer l'atome d'Hydrogène d'un aromatique par un électrophile. Cette réaction est très utile pour fonctionnaliser des composés aromatiques.



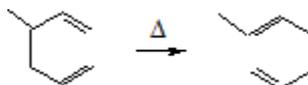
La réaction de substitution électrophile aliphatique met en jeu un composé aliphatique insaturé, le plus souvent un dérivé carbonyle énolisable, et permet de substituer un atome d'Hydrogène en  $\alpha$  du groupe carbonyle par un électrophile.

Les substitutions radicalaires ( $S_R$ ) :

La substitution radicalaire ( $S_R$ ) est une réaction au cours de laquelle un réactif radicalaire (halogène essentiellement) réagit sur une liaison C-H d'un atome de carbone tétragonal appartenant à un hydrocarbure pour remplacer l'atome d'Hydrogène par un halogène.

4) Réarrangements :

Dans ces réactions, de type  $A \rightarrow B$ , le squelette carboné du composé considéré est modifié. On subdivise parfois cette catégorie en migrations, transpositions et réarrangements péricycliques.



## Références bibliographiques

---

### Références bibliographiques :

1. Arnaud, P., Jamart, B., Bodiguel, J., & Brosse, N. (2015). Chimie organique. Dunod.
2. A. Boukkerou, D. Hammiche. (2016). Cours de chimie organique, Pages bleues internationales, Edition revue et corrigée.
3. Kajima Mulengi, J. (2005). Chimie organique : mécanismes réactionnels utiles, office des publications universitaires.
4. Ouahes, R. (2017). Chimie générale.
5. Amara, M. (2014). Chimie générale et organique.
6. Tchoulak Dahoun, Y. (2003). Principaux éléments de la nomenclature des composés chimiques, office des publications universitaires.
7. Hocine, S. (2008). Eléments de base de chimie organique, office des publications universitaires.
8. Mc Murry, John. (2000). Chimie organique - les grands principes, Dunod, 2<sup>ème</sup> édition.
9. C. Greeves, W. Wothers. (2003). Chimie organique, edition De Boeck.
10. J. DROUIN. (2005). Introduction à la chimie organique, librairie du CEDRE.

### Exercices :

#### Exercice 1.

Soient les atomes suivants :

N (Z=7), K (Z=19), Sc (Z=21), Cr (Z=24), Mn (Z=25), Fe (Z=26),  
Cu (Z=29), Zn (Z=30), Ag (Z=47), Au (Z=79)

1. Donner les configurations électroniques des atomes. Présenter les électrons de valence pour chaque atome. En déduire le nombre d'électrons de valence.
2. Situer ces atomes dans la classification périodique et les grouper si possible par famille ou par période.
3. Le césium (Cs) appartient à la même famille que le potassium (K) et à la même période que l'or (Au). Donner sa configuration électronique et son numéro atomique.

#### Exercice 2.

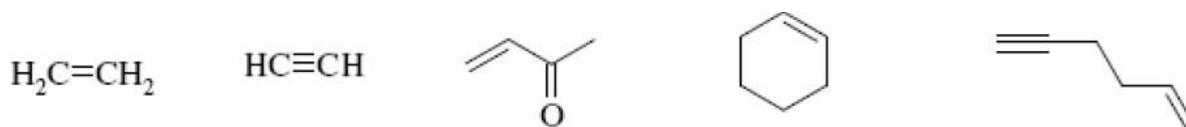
Un élément du tableau périodique possède 28 électrons dans les couches K, L, M plus deux électrons dans une sous couche s et quatre dans une sous couche p; écrire sa configuration électronique complète avec le formalisme des cases quantiques.

- 1) Le zinc a pour numéro atomique  $Z = 30$ . Donner la configuration électronique de l'élément en rappelant le nom des principes et règles qui permettent d'obtenir cette configuration.
- 2) L'uranium a pour numéro atomique  $Z = 92$ . Donner la configuration fondamentale de l'élément en appliquant la règle de Klechkovski ? Préciser les électrons de cœur et les électrons de valence ? Placer l'élément dans la classification périodique ?

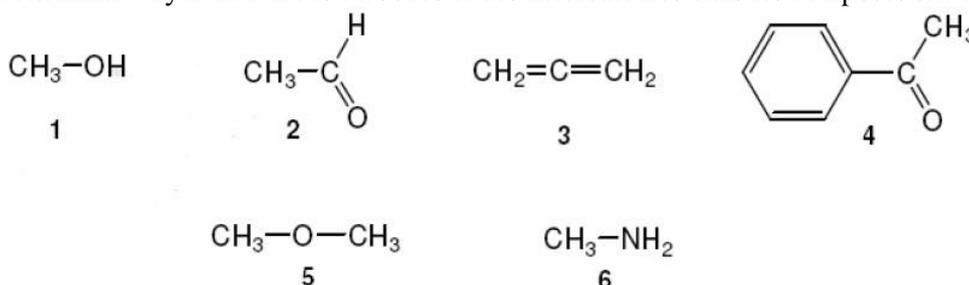
#### Exercice 3.

A partir des structures simplifiées suivantes :

- a. déterminer l'état d'hybridation des atomes de carbone.
- b. déterminer l'état d'hybridation de l'atome d'oxygène.



- c. Déterminer l'hybridation des carbones et des hétéroatomes dans les composés suivants:



## Exercices

---

### Exercice 4.

Donner le nom des molécules suivantes ainsi que leur écriture topologique :

1.  $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$
2.  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$
3.  $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH}_2$
4.  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{C} = \text{CH} - \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$
5.  $\text{CH}_3 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$

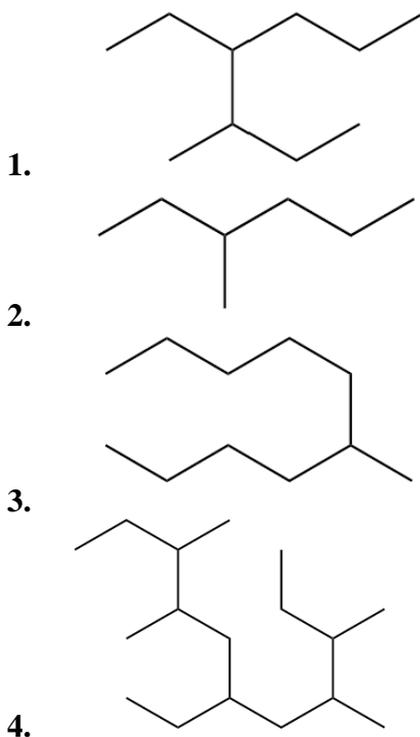
### Exercice 5.

Donner les formules développées des molécules suivantes :

1. octa-1, 2,5-trién-7-yne
2. 2,2-diméthylbutane
3. 2-éthyl-3-méthylpent-1-ène
4. 2-méthylpropane
5. 2,3- diméthylpentane
6. 4-(sec-butyl)-6-(tert-butyl)-3, 5,7-triethyl-2,8-dimethylnonane.

### Exercice 6.

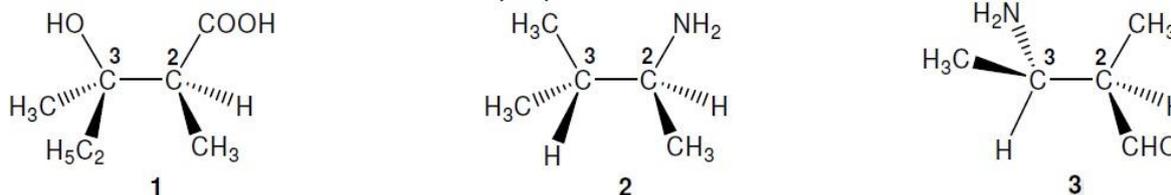
Déterminez la chaîne principale et les ramifications des molécules ci-dessous, et nommez-les :



## Exercices

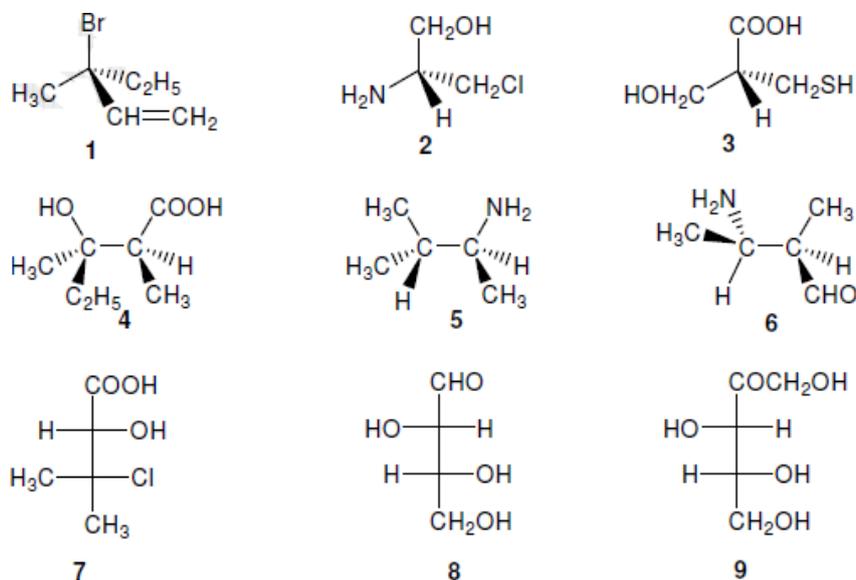
### Exercice 7.

Représenter les trois **molécules** suivantes en représentation de *Newman* selon l'axe de visée C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> en conservant les conformations proposées :



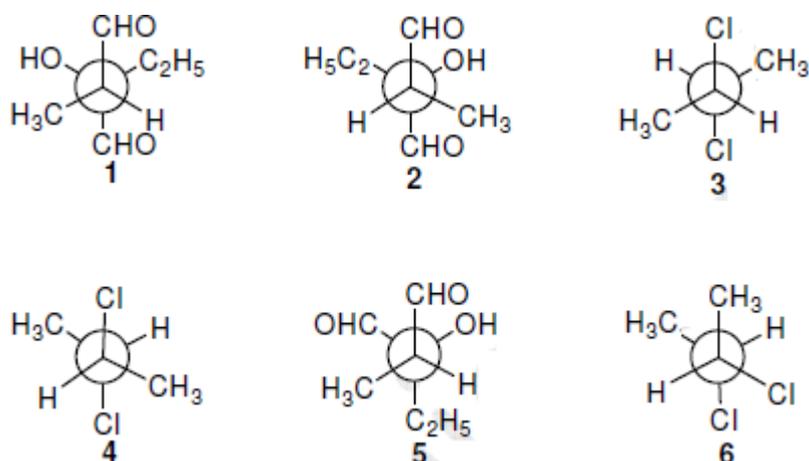
### Exercice 8.

Déterminer la **configuration absolue** (R, S) des carbones asymétriques dans les molécules suivantes :



### Exercice 9.

Parmi les molécules suivantes :



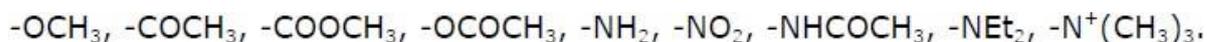
## Exercices

---

- Quelles sont celles qui sont **énantiomères**
- Quelles sont celles qui sont **diastéréo-isomères**
- Quelles sont celles qui sont **isomères de conformation**
- Quelles sont celles qui sont **chirales**

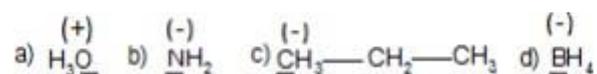
### Exercice 10.

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



### Exercice 11.

Donner le caractère électrophile, nucléophile, ou ni l'un ni l'autre, conféré aux structures suivantes par l'atome souligné et en gras :



### Exercice 12.

- Donner le nom du mécanisme réactionnel auquel on peut rattacher les réactions a, b, c, d, e, f.
- Pour les réactions a, b et e, indiquer le caractère électrophile, nucléophile éventuel de chacun des réactifs mis en œuvre.
- Ecrire un mécanisme plausible pour les réactions a, b et c.

## Exercices

---

