

UNIVERSITE DU BURUNDI



FACULTE DES SCIENCES, DEPARTEMENT DE CHIMIE

DEUXIEME ANNEE DE BACCALAUREAT (BAC II)

COURS DE CHIMIE ORGANIQUE GENERALE :

Nomenclature-Stéréochimie-Effets électroniques-Réactions
et Réactifs

Volume horaire : 30 heures

Par

Dr Léopold HAVYARIMANA, Ph.D

Année-Académique 2022-2023

Bujumbura, Février 2023

Cours de Chimie Organique Générale (Bac II Chimie)

Objectif global :

Doter les étudiants des connaissances de base nécessaires en Chimie Organique pour aborder avec aisance les cours de Chimie organique de la 2^{ème} année de Baccalauréat et des autres années ultérieures.

Objectif Spécifique:

-Nommer les différents composés organiques,- établir la structure spatiale des molécules, - maîtriser les effets électroniques des molécules, distinguer les acides des bases, connaître le rôle des solvants, -connaître les différentes sortes de réactifs et la nature des réactions qu'ils induisent.

Méthode pédagogique:

- Exposé du cours et notes à lire
- Travaux dirigés (TD)
- Travail personnel de l'étudiant (TPE)
- Travaux pratiques(TP)

Mode d'évaluation :

Interrogation ou contrôle continu ; Examen (composition) à la fin du semestre.

TABLE DES MATIERES

TABLE DES MATIERES.....	2
CHAPITRE 0 : INTRODUCTION	4
CHAPITRE I : NOMMENCLATURE	10
1. Introduction	10
2. Les hydrocarbures saturés : Les alcanes	10
3. Les hydrocarbures non saturés	14
3. 1. Les alcènes	14
3.2. Les alcynes	15
3.3. Quelques radicaux insaturés	16
3.4. Les hydrocarbures aromatiques	16
3.5. Les fonctions	17
3.6. Exercices	25
CHAPITRE II : STEREOCHIMIE ET STRUCTURE GEOMETRIQUE DES MOLECULES	26
1. Définition	26
2. Distance interatomique	28
3. Analyse conformationnelle.....	28
3.1. Conformation des molécules acycliques.....	28
3.2. Schéma 1 : Variation énergétique des conformères de l'éthane.....	30
3.3. Schéma 2 : variation énergétique des conformères du n-butane.....	31
3.4. Conformation dans les cycles.....	33
3.5. Schéma 3 : Passage de la chaise 1 à la chaise 2.....	35
4. Isoméries	37
4.1. Isométrie plane	37
4.2. Isométrie spatiale	38
5. Exercices	57

CHAPITRE III : STRUCTURE ELECTRONIQUE DES MOLECULES ORGANIQUES	59
1. La polarité et la polarisabilité des liaisons	59
2. Les effets électroniques	60
a. L'effet inductif	60
b. L'effet mésomère	61
3 .Les acides et les bases	64
a. Rappels	64
b. Règles déduites de la théorie de Brönsted	64
c. Rôle du solvant dans les équilibres acides-bases	66
d. Acide de Lewis	68
4. Exercices	69
CHAPITRE IV : REACTIONS ET REACTIFS	70
1. Classification des réactions	70
2. Modes de formation des liaisons au cours des réactions	71
3. Différents types de réactifs :	72
i) Les réactifs radicalaires	72
ii) Les réactifs ioniques ou polaires	72
iii) Les réactifs neutres	73
4. Réactions électrocinétiques	73
5. Exercices	75
Références Bibliographiques	76

Chapitre 0. INTRODUCTION

1 .Rappel

La chimie en général étudie les transformations de la matière lesquelles modifient la nature des corps.

Nicolas Lemery, déjà au 17^e siècle, définissait la chimie minérale comme la chimie des composés issus de la matière inerte tandis que la chimie organique était celle des composés extraits des organismes vivants(animaux et végétaux). Ils renferment tous du carbone provenant du dioxyde de carbone (CO₂) de l'atmosphère.

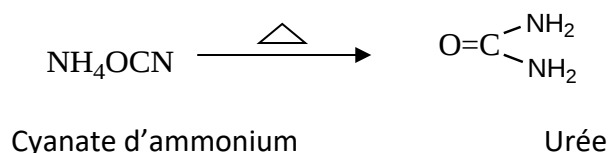
Les matières inertes d'origine biologique en contiennent aussi : pétrole, gaz naturel provenant de la décomposition à l'abri de l'air des matières accumulées au fond des mers anciennes et enfouies sous les sédiments.

La chimie organique est en fait la chimie des composés du carbone, alors que la chimie minérale ou inorganique est la chimie des composés ne comprenant pas le carbone. On classe cependant dans la chimie minérale le carbone diamant ou graphite, les oxydes de carbone, les carbonates et les cyanures.

On connaît depuis très longtemps les composés extraits des substances végétales comme les teintures : bleu indigo, l'éthanol issu de la fermentation des jus, le vinaigre issu de la fermentation alcoolique et le saccharose extrait de la canne à sucre.

Jusqu'au 19^e siècle, les chimistes connaissaient de nombreux composés organiques à savoir la glycérine, l'acide citrique, l'urée etc... Toutes ces substances étaient extraites soit des substances animales ou végétales. On savait synthétiser plusieurs composés minéraux mais pas organiques.

Les chimistes ont fini par croire que la synthèse des composés organiques élaborés par les organismes vivants nécessitait une force vitale que les chimistes n'avaient pas au laboratoire. En 1828, un chimiste allemand du nom de Wölher réalisa par hasard la synthèse de l'urée, jusqu'alors extraite de l'urine des ruminants.



Vers la fin du milieu du 19^e siècle, d'autres synthèses comme celles de l'éthanol, acide acétique, acétylène furent réalisées au laboratoire et firent ainsi disparaître la notion de force vitale. De nos jours, il n'y a pas de molécules organiques qui ne puissent pas être synthétisées.

Le développement de la chimie organique a été suscité par la diversité des applications des dérivés du carbone. Ils sont utilisés dans de nombreuses industries de matières grasses, de

caoutchouc, des savonneries, des colorants, des industries pharmaceutiques et alimentaires etc...

De plus on note que la chimie organique est à la base de la chimie biologique et de la physiologie.

Cependant les éléments constituant les molécules organiques en plus du C, H, O, N, peuvent être aussi : F, Cl, Br, I, P, As,, Na, K, Mg, Ca, S,

La chimie organique est un large domaine qui chevauche avec diverses autres disciplines comme la biologie, la médecine, la pharmacologie etc... Une approche organisationnelle de la chimie organique la divise en trois principaux domaines qui sont : la structure, la dynamique et la synthèse.

Dans la partie des structures, il s'agit de la détermination des molécules organiques et les méthodes de détermination, d'analyse et de prédiction de la géométrie moléculaire et des liaisons.

Dans la partie dynamique ou réaction, on va étudier les propriétés physiques et chimiques ainsi que les transformations des molécules.

Dans la synthèse, on va former de nouvelles molécules à partir de l'assemblage des molécules connues c'est-à-dire convertir les substances connues en nouveaux composés.

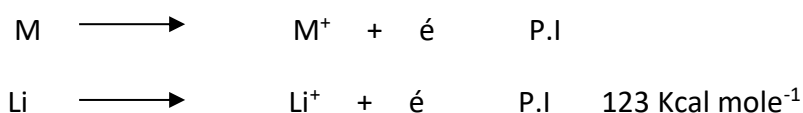
Les trois domaines s'interpénètrent mais la synthèse est faite sur la connaissance de la structure et des réactions alors que la compréhension des processus dynamiques repose sur la connaissance détaillée de la structure moléculaire.

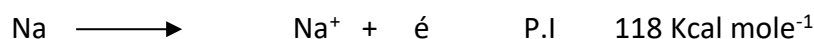
2. Liaisons et molécules en chimie organique

a. Règle d'Octet

Les gaz nobles tels que l'Hélium (He), le Néon (Ne), l'Argon (Ar) etc ... sont des corps inertes chimiquement. C'est ce caractère inerte qui domine la chimie de tous les autres éléments. Ces gaz rares ont des nombres caractéristiques d'électrons sur leurs dernières couches, deux pour l'He, (deux+huit) pour le Ne, (deux +huit+huit) pour l'Ar. On les décrit comme ayant des couches électroniques pleines. En d'autres termes, ce sont des éléments ayant leurs couches électroniques externes saturés.

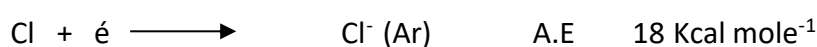
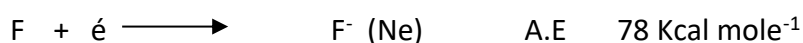
Lorsqu'on considère les autres éléments du Tableau Périodique, on constate qu'ils peuvent acquérir cette configuration électronique stable en gagnant ou en perdant des électrons. L'énergie nécessaire pour perdre un électron est l'énergie (potentiel) d'ionisation.





Les éléments perdant les électrons sont des éléments électropositifs. On dit qu'ils ont un potentiel d'ionisation (P.I) faible. Le potentiel d'ionisation est l'énergie fournie pour perdre un électron et l'affinité électronique (A.E) est l'énergie fournie quand un atome capte un électron. En d'autres termes l'affinité électronique est le potentiel d'ionisation de l'anion correspondant

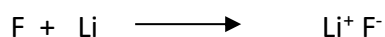
Les éléments à droite du tableau périodique gagnent facilement les électrons tandis que ceux à gauche les perdent facilement et acquièrent respectivement la configuration des gaz rares suivant et précédant.



De tels éléments sont dits électronégatifs et de grandes affinités électroniques.

De l'avidité électronique des éléments découlent deux types de liaisons : la liaison ionique et la liaison covalente

- Liaison ionique : l'élément le plus électronégatif arrache totalement l'électron



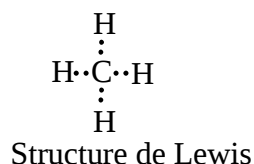
- Liaison covalente

A certains éléments du tableau périodique il faut fournir une grande énergie pour leur faire perdre des électrons.



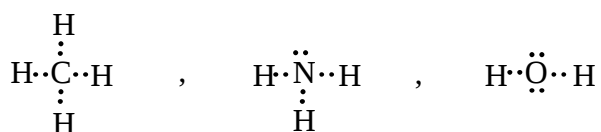
Les éléments pareils mettent en commun leurs électrons avec ceux des autres pour acquérir la configuration des gaz rares. Ils perdent très difficilement leurs électrons. Les électrons en commun sont répartis entre les deux atomes concernés. La liaison qui en résulte est celle covalente.

La molécule de méthane illustre mieux ce genre de liaison.

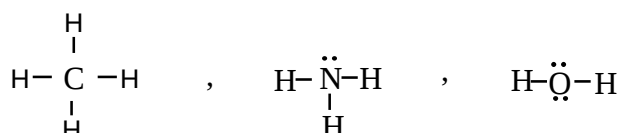


b. Molécule en chimie organique

- Formule chimique en chimie organique

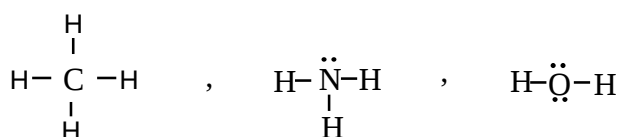


Par convention, chez Lewis, on représente les liaisons de covalence c'est-à-dire les doublets partagés par un trait. On obtient alors ce qu'on appelle la structure de Kékulé.



- Valence

La valence d'un atome est le nombre d'électrons que l'atome perd, gagne ou met en commun. Ainsi dans une liaison covalente, la valence d'un atome est le nombre de liaisons covalentes qu'un atome peut établir avec d'autres éléments. Les valences des atomes de C, N, O, H, dans les molécules ci-après sont :



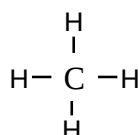
Valences : C = 4 N = 3 O = 2 H = 1

- Formules développées planes

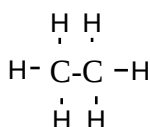
Ce sont des formules qui représentent l'ordre d'enchaînement des atomes mais pas la géométrie réelle de la molécule.

- Chaînes carbonées

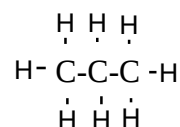
Ce sont des chaînes constituées par le C et l'H. On les appelle des hydrocarbures en général.



1C : Méthane



2C : Ethane



3C : Propane

Ces formules développées deviennent encombrantes à partir de trois atomes de carbone. C'est pourquoi on préfère utiliser les formules semi-développées.

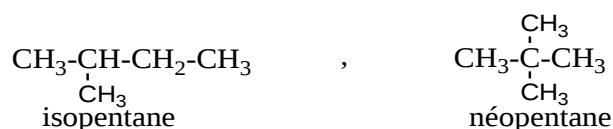


2C : $\text{CH}_3\text{-CH}_3 \longrightarrow$ ethane

3C : $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_3 \longrightarrow$ propane

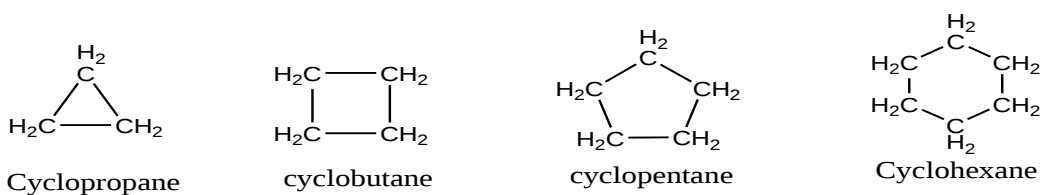
4C : $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3 \longrightarrow$ n-butane ou $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3\text{-CH-CH}_3 \end{array} \longrightarrow$ isobutene

5C : $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3 \longrightarrow$ n-pentane ou



Les molécules qui ne comportent pas de substituants sur le côté comme n-butane, n-pentane sont dites à chaînes linéaires ou droites. Celles qui comportent de groupes substituants sur le côté comme l'isobutane, isopentane, tertiopentane sont dites à chaînes ramifiées.

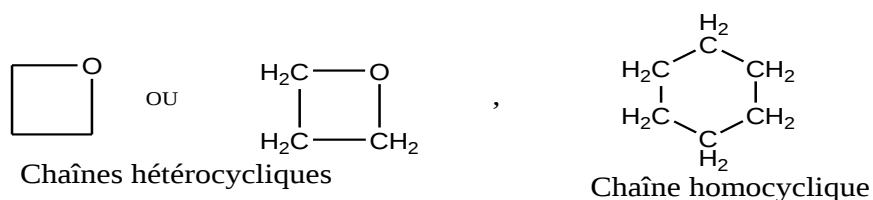
Les composés à chaînes linéaires ou ramifiées constituent la série des composés aliphatiques (hydrocarbures aliphatiques). Il existe à côté de ces derniers des composés cycliques ou à chaînes cycliques, ce sont des hydrocarbures cycliques.



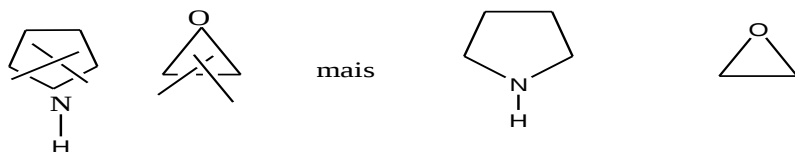
Il ya plusieurs façons de présenter ce genre de composés. Pour question de simplicité dans la représentation de ces composés, on utilise des figures (polygones réguliers).



S'il n'y a pas d'hétéroatome dans la chaîne cyclique, on parlera de chaînes homocycliques, s'il y en a on parlera de chaînes hétérocycliques.

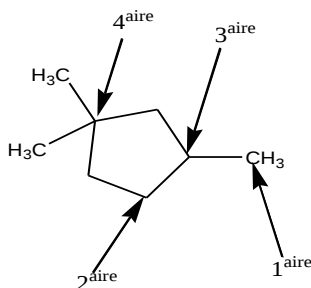
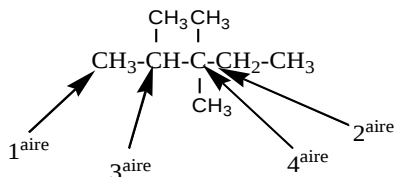


Pour les composés hétérocycliques, l'hétéroatome doit se trouver dans le cycle et non à côté du cycle.



- Carbone primaire(1^{aire}), secondaire(2^{aire}), tertiaire(3^{aire}), quaternaire(4^{aire})

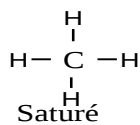
On appelle carbone 1^{aire}, 2^{aire}, 3^{aire}, 4^{aire}, un carbone qui est lié à un, deux, trois ou quatre atomes de carbone.



- Liaisons multiples

A la suite de la tétravalence du carbone, on rencontre trois sortes de liaison dans les hydrocarbures.

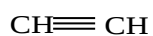
- La liaison simple



- La double liaison : $\text{CH}_2=\text{CH}_2$,



- La triple liaison :



CHAPITRE I. NOMENCLATURE

1. Introduction

La chimie organique serait difficile à étudier si on devait prendre un composé individuellement et faire son analyse. Cette chimie utilise plus de sept millions de composés organiques et on estime aussi plusieurs ceux que les chimistes peuvent synthétiser.

Chacun de ces composés a ses caractéristiques propres : points de fusion, d'ébullition et sa réactivité chimique propre. Au fur des années et après plusieurs expériences, les chimistes ont prouvé que les composés organiques pouvaient être classés en plusieurs autres d'après des caractères structuraux qui conviennent et que la réactivité d'un composé chimique en dépendait.

Il y a plusieurs dizaine de classes générales de composés organiques dont la chimie est capable de mettre sur pied. L'étude de la chimie organique a été facilitée par la notion de fonction. Les caractères structuraux qui permettent de classer les composés organiques ensemble par leur réactivité sont appelés groupes fonctionnels.

Un groupe fonctionnel est une partie d'une grosse molécule composé d'un atome ou d'un groupe d'atome ayant une réactivité caractéristique. Donc chimiquement, un groupe fonctionnel aura toujours le même comportement dans toutes les molécules où il est. Quelques modifications pourraient se produire au niveau du groupe fonctionnel, le reste de la molécule conservant sa structure initiale.

2. Les hydrocarbures saturés : Les alcanes

Ici les hydrogènes et les carbones sont liés par de simples liaisons. Ce sont des composés sp^3 .

a. Les hydrocarbures aliphatiques linéaires

1C	CH_4	méthane
2C	CH_3-CH_3	éthane
3C	$CH_3-CH_2-CH_3$	propane
4C	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$	n-butane
5C	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	n-pentane
6C		n-hexane
10C(C_{10})		décane
C_{11}		undécane
C_{12}		dodécane
C_{20}		éicosane

C ₂₁	Henéicosane ou unéicosane
C ₂₂	docosane
C ₂₃	tricosane
C ₃₀	triacontane
C ₃₁	hentriacontane ou untriacontane

b. Les radicaux des hydrocarbures linéaires

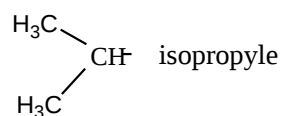
Pour obtenir le radical on enlève un hydrogène sur le composé organique correspondant et la terminaison ANE et remplacé par YLE.

CH₃- méthyle(Me)

CH₃-CH₂- éthyle(Et)

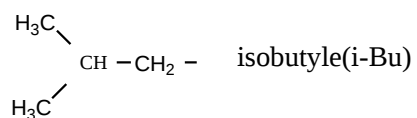
CH₃-CH₂-CH₂- n-propyle(n-Pr)

CH₃-CH-CH₃ ou isopropyle(i-Pr)

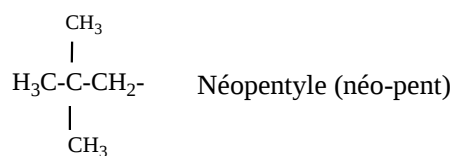
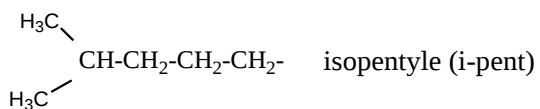


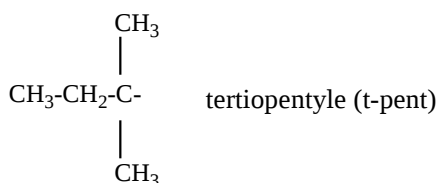
CH₃-CH₂-CH₂-CH₂- n-butyle(n-Bu)

CH₃-CH-CH₂-CH₂- sec-butyle(sec-Bu)



CH₃-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂- n-pentyle (n-pent)





c. Les hydrocarbures ramifiés

Le système de nomenclature que les chimistes organiciens utilisent a été établi par l'Union International de Chimie Pure Appliquée (UICPA) ou en anglais (International Union for Pure and Applied Chemistry : IUPAC).

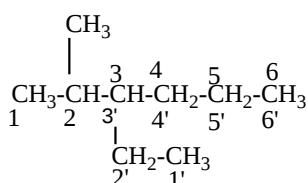
Les règles de l'UICPA permettent de nommer sans ambiguïté tous les composés organiques.

Comment nommer les hydrocarbures ramifiés ?

1°)- Poser le nom de l'hydrocarbure de référence (hydrocarbure parent)

-Trouver la chaîne carbonée la plus longue contenue dans la molécule. Elle prendra le nom de l'hydrocarbure parent.

2°) -S'il existe deux chaînes différentes d'égales longueurs, on choisira celle à plus grand nombre de ramifications. Exemple :



-numéroter les carbones en commençant en bout de chaîne et près de la 1^{ère} ramification (la plus proche).

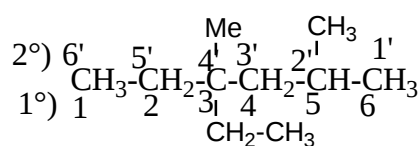
-identifier les substances et numéroter de façon que la somme des indices soit le plus petite possible. S'il y a 2 ou plusieurs substituant identiques, on utilisera les indices : di,

tri, tétra, mais on ne tiendra pas compte de ces indices lors du classement de ces

substituants par ordre alphabétique. On tiendra cependant compte des préfixes (indices)

iso et néo. Après avoir écrit tous les substituants par ordre alphabétique et leur numéro

placés devant eux, on fera ensuite suivre le nom de l'hydrocarbure correspondant.



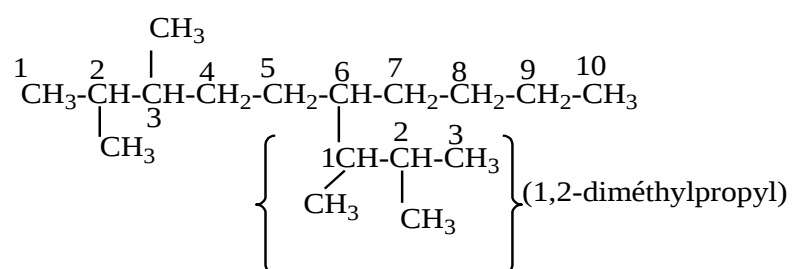
- Procédé :
 - Hydrocarbure parent : Hexane
 - Sustituants : deux méthyles, un éthyle
 - Numérotation

Nomenclature : 1°) 4'-éthyl-2,4-diméthylhexane (somme des indices= 10)

2°) 3-éthyl-3,5-diméthylhexane (somme des indices=11)

1°) est la meilleure nomenclature.

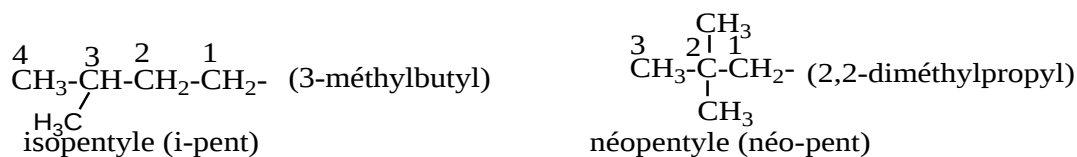
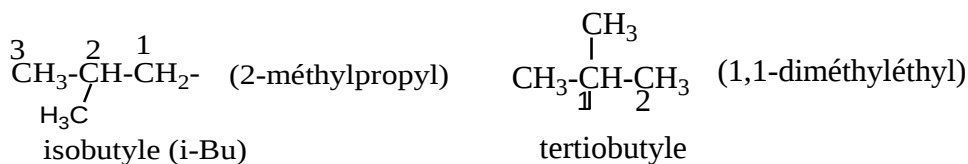
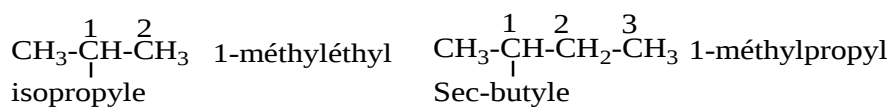
Il peut arriver, dans certains cas, que le substituant lui-même ait des ramifications.

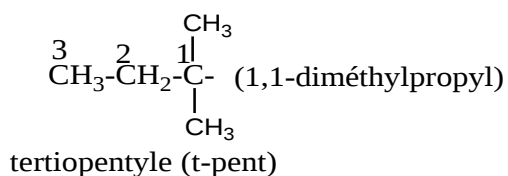


- Procédé de nomenclature
 - Identifier l'atome de carbone du substituant lié à la chaîne la plus longue.
 - Trouver la chaîne la plus longue du substituant
 - Trouver les substituants sur le principal substituant
 - Nommer

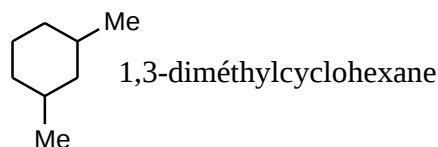
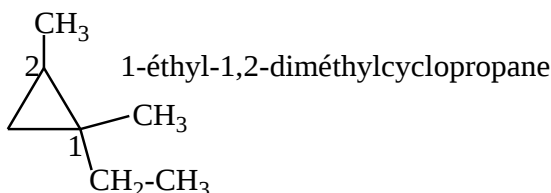
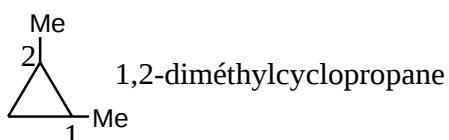
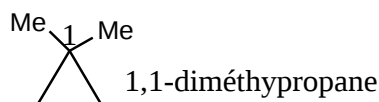
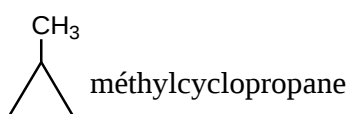
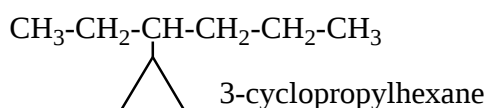
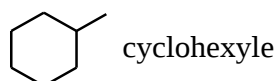
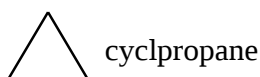
Ainsi, on a 2,3-diméthyl-6-(1,2-diméthylpropyl) décane

❖ Nomenclature des substituants



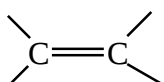


d. Les hydrocarbures saturés cycliques



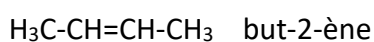
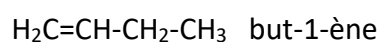
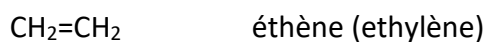
3. Les hydrocarbures non saturés

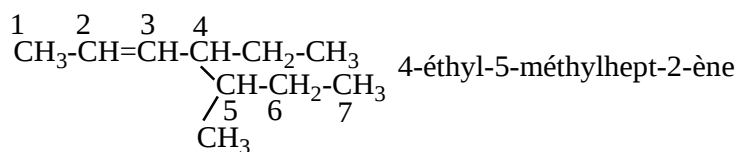
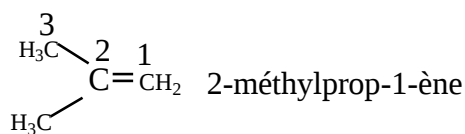
3.1. Les alcènes :



Pour nommer un alcène, on remplace la terminaison ANE de l'hydrocarbure de référence par la terminaison ÈNE qu'on fait précéder de l'indice indiquant la position de la double liaison. La chaîne est numérotée de manière à donner les indices les plus bas possibles à la double liaison.

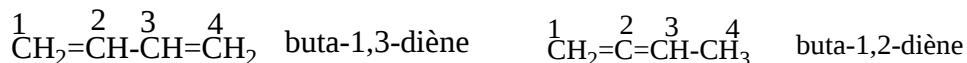
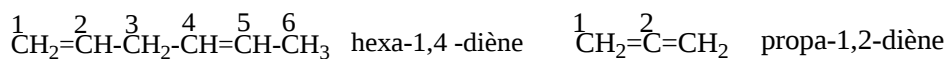
La chaîne fondamentale est celle la plus longue qui contient le nombre maximal de liaisons multiples.



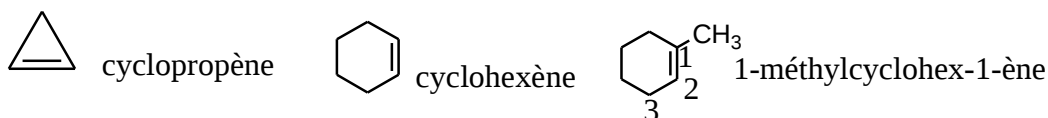


- Remarques

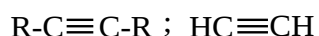
S'il y a 2,3 ou 4 double liaisons, on remplace la terminaison NE de l'hydrocarbure saturé de référence par DIENE, TRIENE, TETRAENE précédés des indices indiquant la position de ces doubles liaisons.



Les mêmes règles de nomenclature s'appliquent chez les chaînes cycliques.

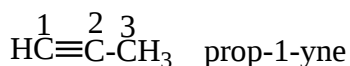
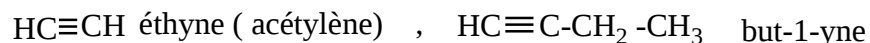


3.2. Les alcynes :



Pour nommer un alcyne, on remplace la terminaison ANE de l'hydrocarbure de référence par YNE précédée de l'indice indiquant la position de la triple liaison.

S'il y a plusieurs liaisons le NE de l'hydrocarbure de référence est remplacée par DIYNE, TRIYNE, TETRAYNE selon qu'il y a 2, 3, 4 triples liaisons.



Dans les hydrocarbures cycliques, il n'est facile d'intercaler les triples liaisons sauf dans les plus grands cycles.

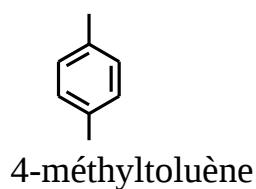
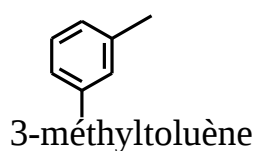
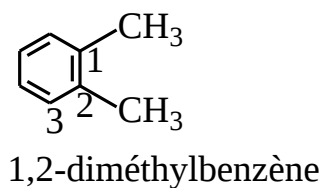
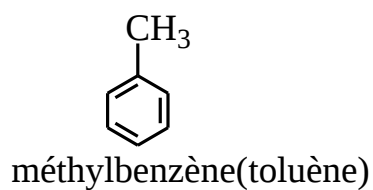
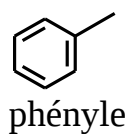
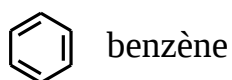
3.3. Quelques radicaux insaturés.

$\text{CH}_2=\text{CH}-$ vinyle

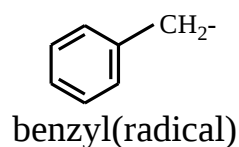
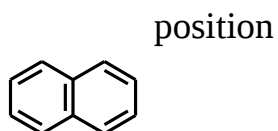
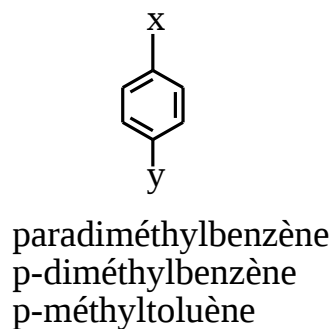
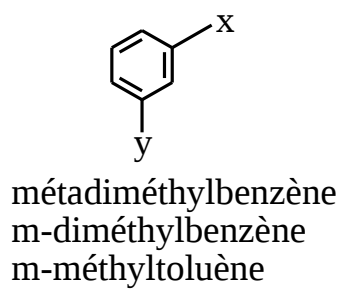
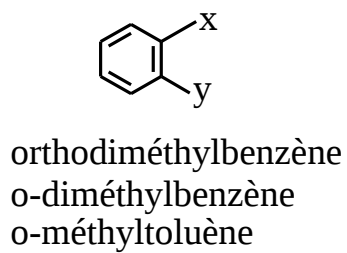
$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-$ propargyle

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$ allyle

3.4. Les hydrocarbures aromatiques



Avec deux substituants il intervient la nomenclature du système (x,y):



3.5. Les fonctions

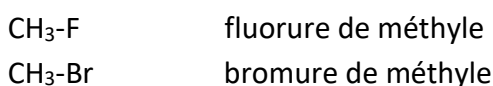
3.5.1. Les fonctions monovalentes

Le carbone va utiliser une de ses valences pour se lier à la fonction qui pourra être un atome ou un groupe d'atomes. Il s'agira des dérivés halogénés, des dérivés oxygénés ou des dérivés azotés.

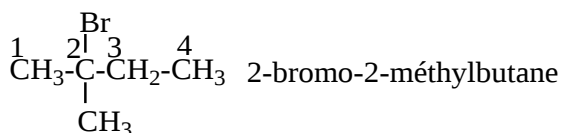
- Dérivés halogénés aliphatiques, R-X

L'hydrogène du composé est remplacé par F, Cl, Br, I.

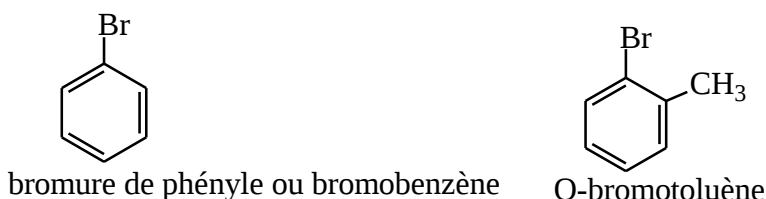
Dans les cas les plus simples où on peut nommer facilement le radical R, on utilise le mot HALOGENURE suivi du nom du radical.



En cas des composés ramifiés, les halogénures sont pris au même titre des autres substituants. La chaîne est nommée en considérant ces derniers comme des substituants simples.

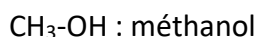


Lorsque l'halogène est porté par un noyau benzénique, il y aura formation de dérivés aromatiques.

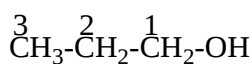


- Dérivés oxygénés

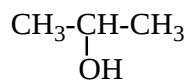
-Les alcools



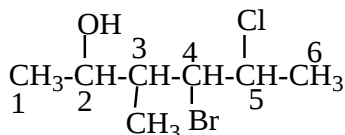
On remplace le E terminal de l'hydrocarbure de référence par OL précédé de l'indice indiquant la position du groupe -OH.



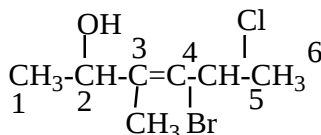
propan-1-ol



propan-2-ol



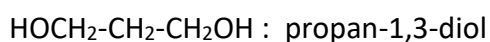
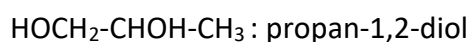
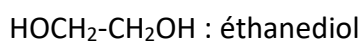
4-bromo-5-chloro-3-méthylhexan-2-ol



4-bromo-5-chloro-3-méthylhex-3-èn-2-ol

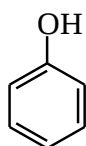
Ici la fonction alcool est prioritaire. Le groupe –OH prend le plus petit numéro.

Il peut arriver qu'on ait plusieurs fonctions alcools dans la molécule :

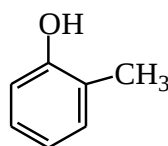


Si OH n'est prioritaire dans un composé, la fonction -OH est prise comme substituant et est appelée HYDROXY.

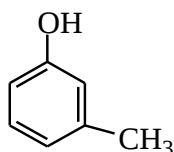
-les phénols



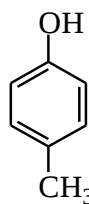
Hydroxybenzène



1-hydroxy-2-méthylbenzène ou
2-méthylphénol
orthométhylphénol
o-méthylphénol
o-crésol(nom consacré par l'usage)

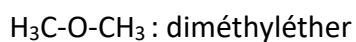


métha-crésol
m-crésol

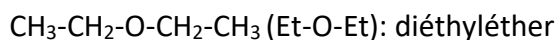


para-crésol
p-crésol

-Les éthers oxydes : R-O-R

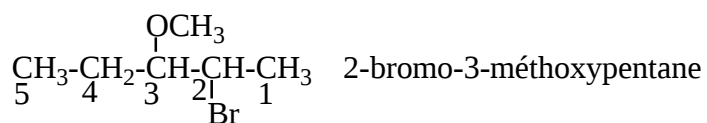


On énumère les radicaux (substituants) suivis du mot « ETHER »



$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-CH}_3$: éthylméthyléther (nommé par ordre alphabétique) ou

oxyde d'éthylméthyl



-OCH₃ est considéré comme substituant

Le composé est de la famille des ALKOXY (alkyle + oxyde), ainsi on pourra dire: méthoxy (Méo), éthoxy (Eto).

- Dérivés azotés : les amines

Ce sont des dérivés de l'ammoniac (NH₃). Il existe 3 classes d'amines suivant le nombre d'atomes d'hydrogènes situés sur l'atome d'azote. On distingue alors :

-les amines primaires : R-NH₂

-les amines secondaires : R-NH-R

les amines tertiaires: $\begin{array}{c} \text{R-N-R} \\ | \\ \text{R} \end{array}$

➤ Nomenclature

1^{ère} méthode : on adjoint au radical la terminaison amine.

H₂N-CH₃ : méthylamine

CH₃-CH₂-NH₂ : éthylamine

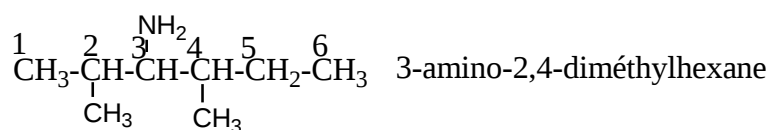
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH-NH}_2 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$: isopropylamine

2^{ème} méthode : énumérer les substituants fixés sur l'azote suivis du mot « amine ». Dans cette énumération on tiendra compte de la grosseur des radicaux.

CH₃-NH-CH₂-CH₂-CH₃ N-méthyl-N-propylamine ou N,N-méthylpropylamine

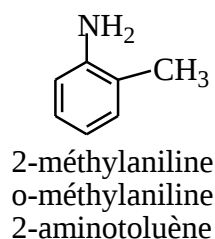
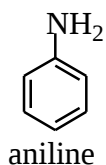
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ N,N,N-diméthylbutylamine

Il devient très difficile de nommer les composés complexes

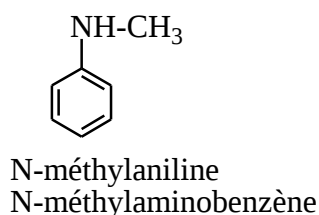


Le groupement -NH_2 est considéré comme substituant. Si le groupement AMINE a un substituant, on dira N-alkylamine, deux substituants : N,N-dialkylamine.

Si le groupement NH_2 ne se fixe pas sur un atome de carbone d'un hydrocarbure linéaire et se fixe plutôt sur un atome de carbone d'un noyau aromatique, on aura des amines aromatiques.

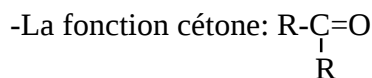


Le méthyle peut être fixé sur l'azote. Dans ce cas, le composé est nommé de la façon suivante:

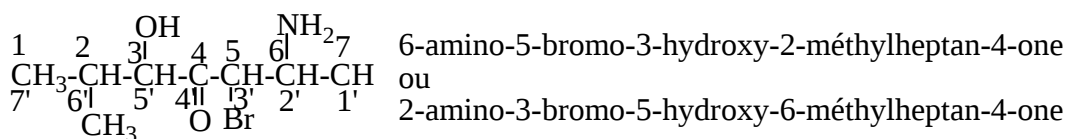
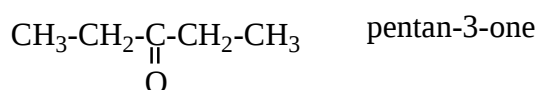
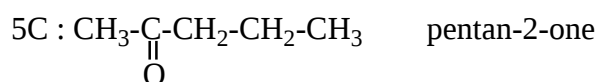


3.5.2. Fonctions divalentes ou bivalentes

Ce sont des composés dans lesquels le carbone utilise deux de ces valences pour former la fonction.



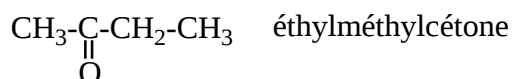
Le nom d'une cétone s'obtient en remplaçant le E terminal de l'alcane de référence par **ONE** précédé de l'indice de position de celui-ci.



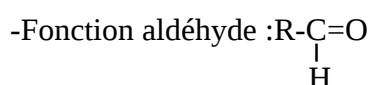
De toutes les fonctions de ce composé précédent, la fonction cétone est prioritaire et aura le plus petit indice possible. -OH n'ayant pas la priorité devient hydroxy, -NH₂ amino, -Br bromo.

La somme des indices étant la même pour les deux nomenclatures, il n'y aura pas besoin de choisir le nom ayant la plus petite somme des indices.

Dans les cas les plus simple, on peut énumérer les radicaux suivis du mot cétone.

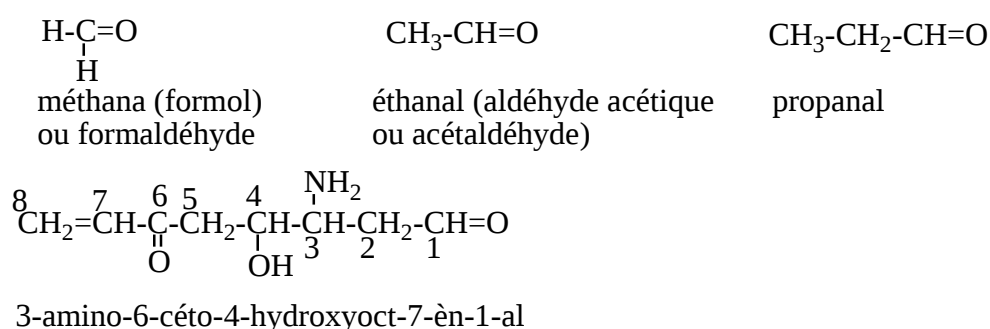


Si d'autres fonctions remportent sur le groupe cétone, on le considère comme substituant et on l'appelle CETO ou OXO.



Cette fonction sera toujours en bout de chaîne car le carbone n'a plus qu'une seule valence à partager avec un autre atome de carbone.

Pour nommer un aldéhyde, on remplace le **E** de l'hydrocarbure de référence par la terminaison **AL**.



S'il y a une autre fonction qui a la priorité sur la fonction aldéhyde, on la prendra comme un substituant et on l'appellera **FORMYL** ou **OXO**. Cependant, dans un composé où les fonctions cétone et aldéhyde ne sont pas prioritaires, on les appellera respectivement **CETO** et **FORMYL**.

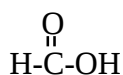
3.5.3. Fonctions trivalentes

Pour former la fonction, le carbone met en jeu trois de ses valences.

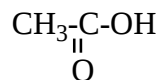


Les composés avec le type de fonction se nomment en remplaçant le **E** terminal de l'hydrocarbure de référence par **OÏQUE** et on fait précéder tout le nom par **ACIDE**.

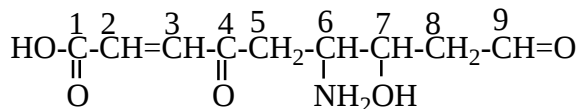
Il existe aussi des composés minéraux qui possèdent ce type de fonction (COOH) : NaHCO₂



acide méthanoïque
ou acide formique



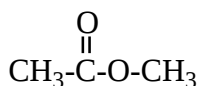
acide éthanoïque ou acide acétique



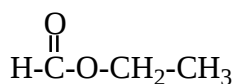
acide 6-amino-4-céto-9-formyl-7-hydroxynon-2-èn-1-oïque

-Fonction ester : $\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{OR}'$

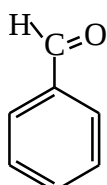
Pour nommer un ester on remplace le **ÏQUE** de l'acide par **ATE** suivi du nom du radical.



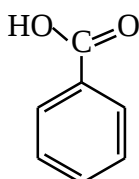
acétate de méthyle ou
éthanoate de méthyle



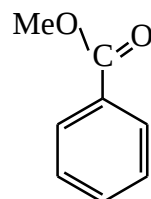
formiate d'éthyle



benzaldéhyde



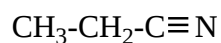
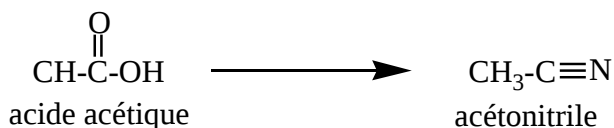
acide benzoïque



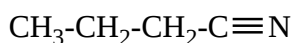
benzoate de méthyle

-Fonction nitrile : $\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}$

Pour nommer les nitriles on remplace le **ÏQUE** de l'acide par **ONITRILE**

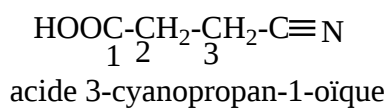


propanonitrile



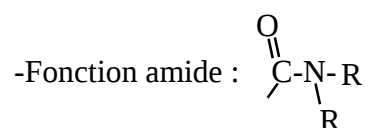
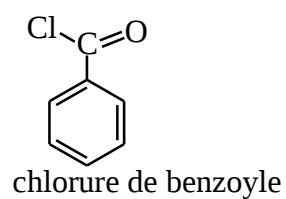
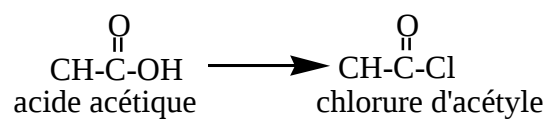
butanonitrile ou butyronitrile

Dans une structure compliquée où on ne peut pas utiliser la nomenclature ci-dessus $\text{C}\equiv\text{N}$ est considéré comme substituant et on dira qu'il s'agit d'un cyano.

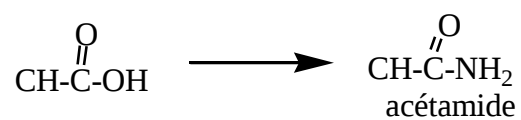


→ Fonctions trivalentes mixtes

-Fonctions chlorure d'acide où d'acyle : $\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{Cl}$

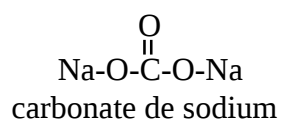
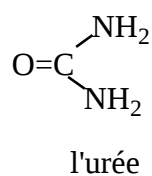
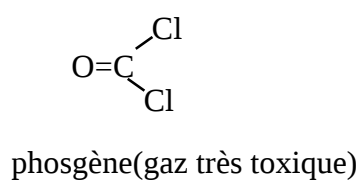
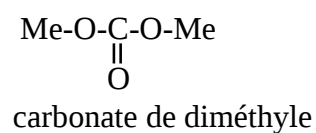
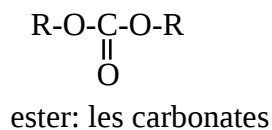
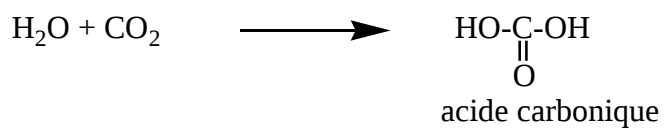


Elle dérive de la fonction acide par remplacement de –OH par NH₂. Pour nommer les amides, on remplace le **OÏQUE** de l'acide correspondant par **AMIDE**.



3.5.4. Fonctions tétravalentes

Le carbone met en jeu ses quatre valences pour former la fonction.



➤ Ordre de priorité des fonctions

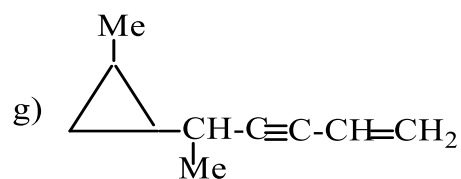
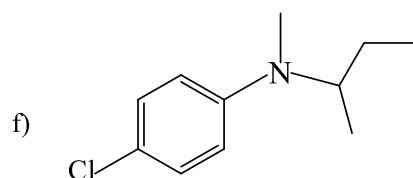
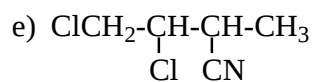
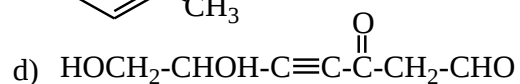
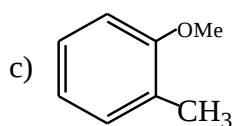
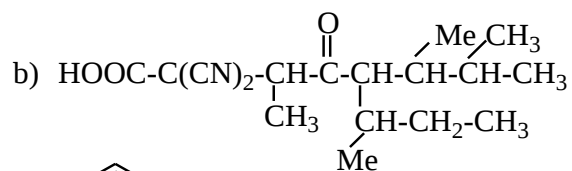
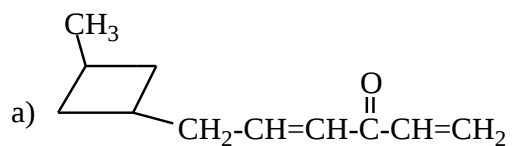
Acide >dérivés acides >nitrile >aldéhyde >cétone > alcool >triple liaison >double liaison >amine.

3.6. Exercices

1. Donner la structure des composés ci-après

- a) Acide formique b) Formol c) Aniline
- d) Undec-5-èn-2-yn-4-one e) 1,7-dicyanohept-1-èn-3,5-dione
- f) Ether éthylique, g) Acide malonique, h) 4,6-diéthyl-7-hydroxyocta-3,5-dièn-2-one

2. Nommer les composés suivants :



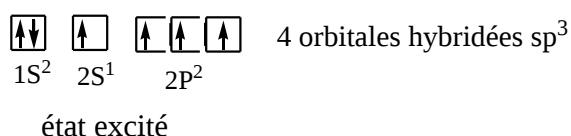
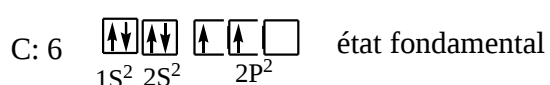
CHAPITRE II : STEREOCHIMIE ET STRUCTURE GEOMETRIQUE DES MOLECULES

II.1.Définition

La stéréochimie est l'étude des caractéristiques géométriques des molécules : les angles de liaisons, la longueur des liaisons. On va étudier la façon dont les atomes sont disposés dans les molécules dans l'espace.

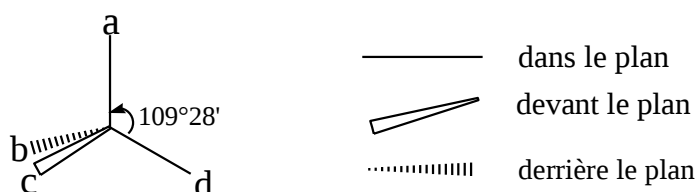
Les angles de liaison dépendent de l'état de l'hybridation du carbone (sp^3 , sp^2 , sp). La structure électronique du carbone et la répartition de ses électrons à l'état fondamental et à l'état excité nous en donne une certaine lumière.

- Hybridation SP^3



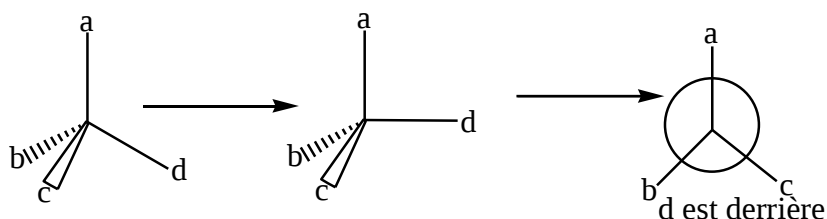
Une orbitale 2S + 3 orbitales 2P $\rightarrow$ 4 orbitales SP^3 $\rightarrow$ Csp^3 : Carbone tétraédrique

Représentation tétraédrique du carbone :



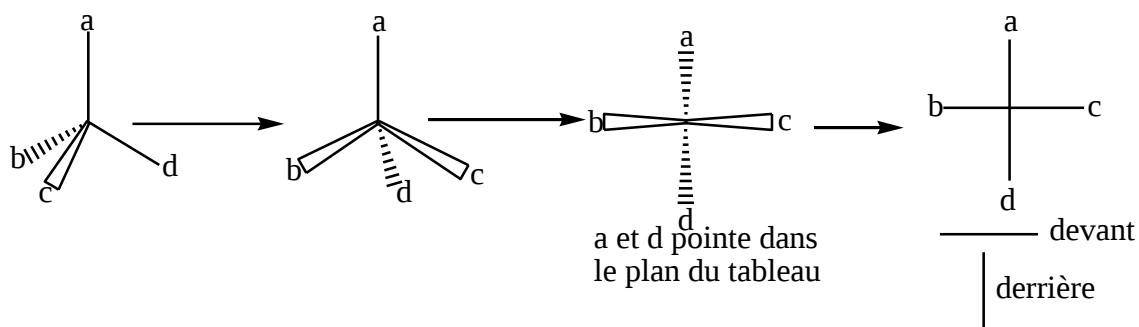
a, b, c, d sont des substituants autour du carbone. Il s'agit d'une représentation en perspective du carbone. C'est la représentation de **CRAM**.

-Représentation de **NEWMANN** :

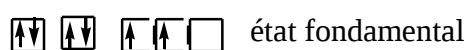


On regarde la molécule dans l'axe du carbone et en supposant que le groupement d soit le moins prioritaire.

-Représentation de **FISHER** :

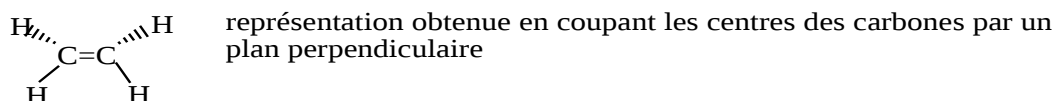
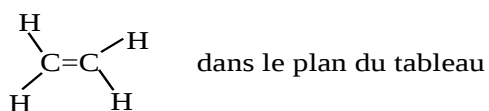
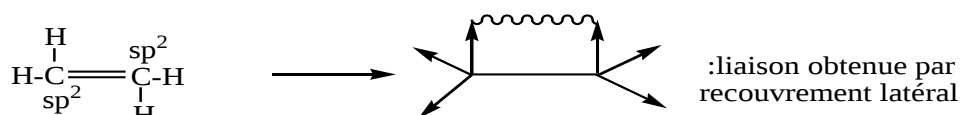


- Hybridation sp^2

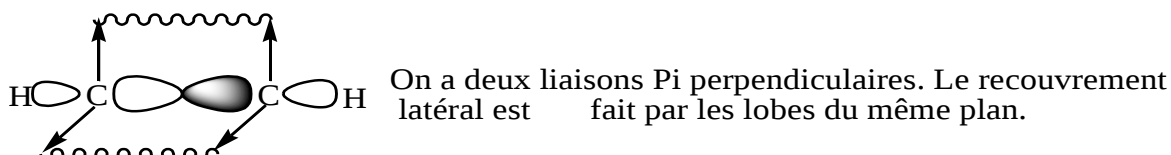
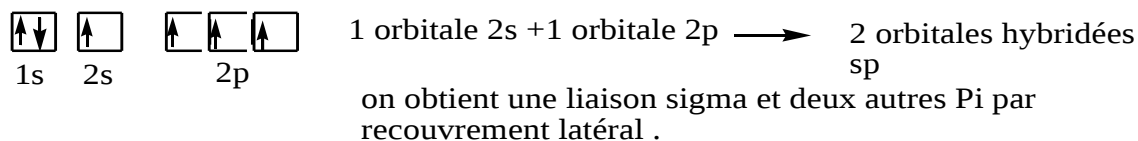


une orbitale $2s$ + 2 orbitales $2p \longrightarrow$ 3 orbitales hybridées $sp^2 \longrightarrow$ C trigonal

Cette liaison est utilisée dans $-C=C-$ ou dans $-C=O$



- Hybridation sp (Csp)



II.2. Distance interatomique

C'est la distance qui sépare deux atomes liés. Ces distances dépendent de l'électronégativité des atomes.

	C	N	O		caractère de l'orbitale s
sp ³	C-H 1,07 Å°	N-H 1,00 Å°	O-H 0,96 Å°	} simple liaison	s = 1/4 → 25%
	C-C 1,04 Å°	C-N	C-O		
sp ²	C=C 1,34 Å°	C=N 1,29 Å°	C=O 1,22 Å°	} double liaison	s = 1/3
sp	C≡C 1,20 Å°	C≡N 1,16 Å°		} triple liaison	s = 1/2
→ électronégativité					
C-Cl	1,76	↑ électronégativité			
C-Br	1,94				
C-I	2,14				

Une double liaison est plus courte qu'une simple liaison, une triple liaison plus courte que la double liaison. Plus l'électronégativité augmente, plus la distance entre deux atomes diminue. Plus une orbitale a le caractère s, plus elle est électronégative.

- Rayon covalent

Il se définit comme étant la moitié de la distance des centres de 2 atomes dans un corps simple considéré.



On a aussi des rayons covalents dans les corps simples composés.

Pour le HCl, la liaison H-Cl est égale à la somme des rayons covalents de l'H et du Cl.

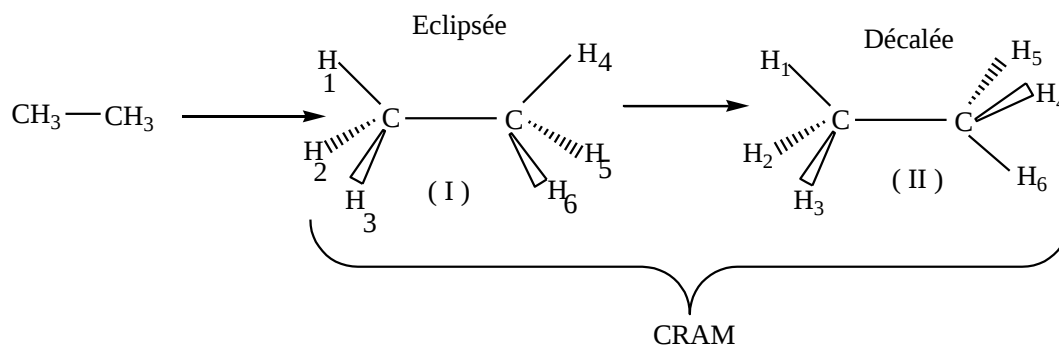
$d_{HCl} = R_c(H_2) + R_c(Cl_2)$: cette règle d'additivité permet de calculer la longueur de la plupart des liaisons. $R(C=O) = R_{cov} Csp^2 + R_{cov} O$.

II.3. Analyse conformationnelle

3.1. Conformation des molécules acycliques

Le terme conformation décrit les différents arrangements spatiaux des atomes dans une molécule qui proviennent de la rotation autour des liaisons liant ces atomes. Les différentes conformations diffèrent par les angles de torsion autour d'une ou plusieurs liaisons. Comme pour définir l'angle de torsion, il faut au moins quatre atomes. Une molécule ne présentera de variétés conformationnelles que si elle a au moins quatre atomes.

- Conformation dans la molécule d'éthane



S'il n'y a pas d'interactions entre les deux groupes d'atomes d'hydrogène constituant la molécule, (I) et (II) vont avoir la même énergie. Donc, les atomes d'hydrogène peuvent occuper différentes positions sur l'atome de carbone (rotation facile).

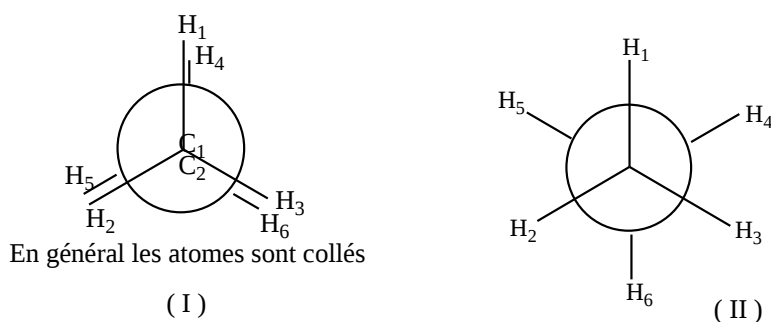
S'il existe des interactions entre les atomes d'hydrogènes, la rotation devient difficile. Elle est gênée par les frottements. Il y aura une barrière de potentiel à franchir pour pouvoir les roter.

Les atomes d'hydrogènes autour des carbones tendent toujours à occuper une position la plus stable. Sinon, il faut franchir une barrière de potentiel pour les faire occuper une autre position.

Les différents arrangements spatiaux sont des conformations et chaque conformation donne un conformère.

(I) est une conformation éclipsée, (II) est une conformation décalée.

- Représentation de Newmann



La différence d'énergie entre les deux formes éclipsée et décalées de 3 kcal mole⁻¹ en faveur de la forme décalée, c'est-à-dire que la forme décalée est la plus stable.

Ainsi on a pu calculer l'énergie de l'infinité des autres formes en fonction de l'angle de torsion ou angle dièdre. L'angle formé par les plans (H₁, C₁, C₂) et (H₄, C₂, C₁) est nul. Les

deux plans sont confondus. En rotant, l'un des plans, l'angle obtenu, l premier ou l'un des plans restant fixe, est l'angle dièdre ou de torsion.

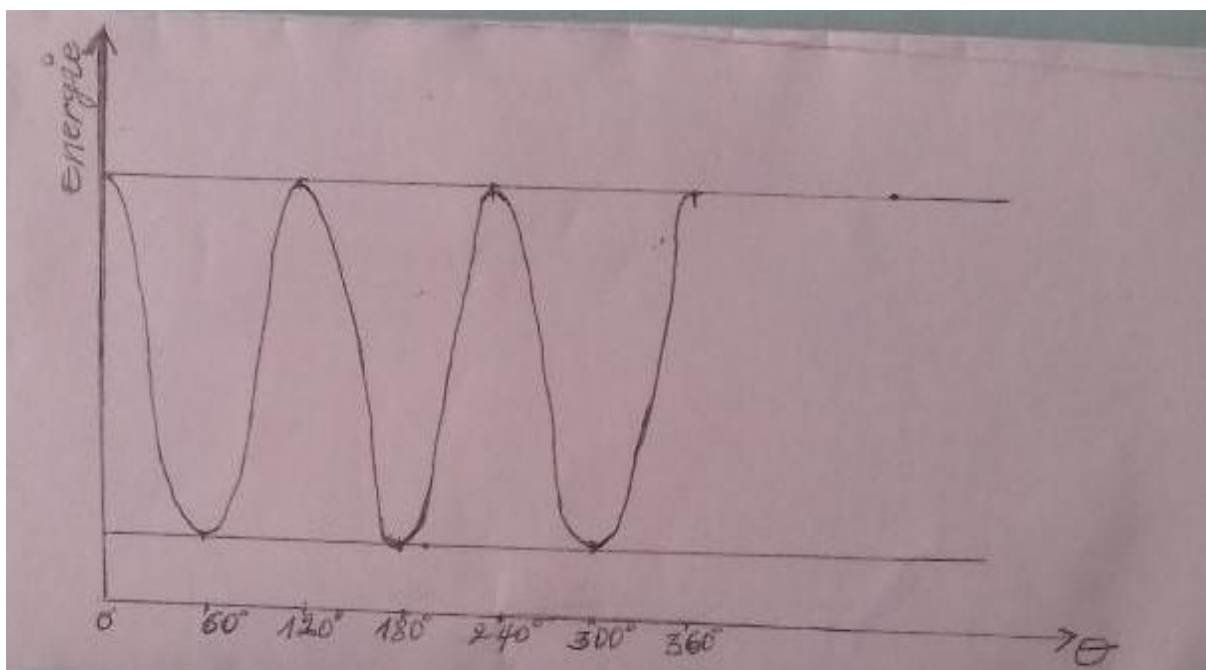
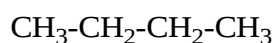
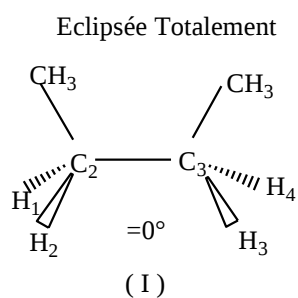


Schéma 1 : Variation énergétique des conformères de l'éthane

- Conformation dans n-butane.

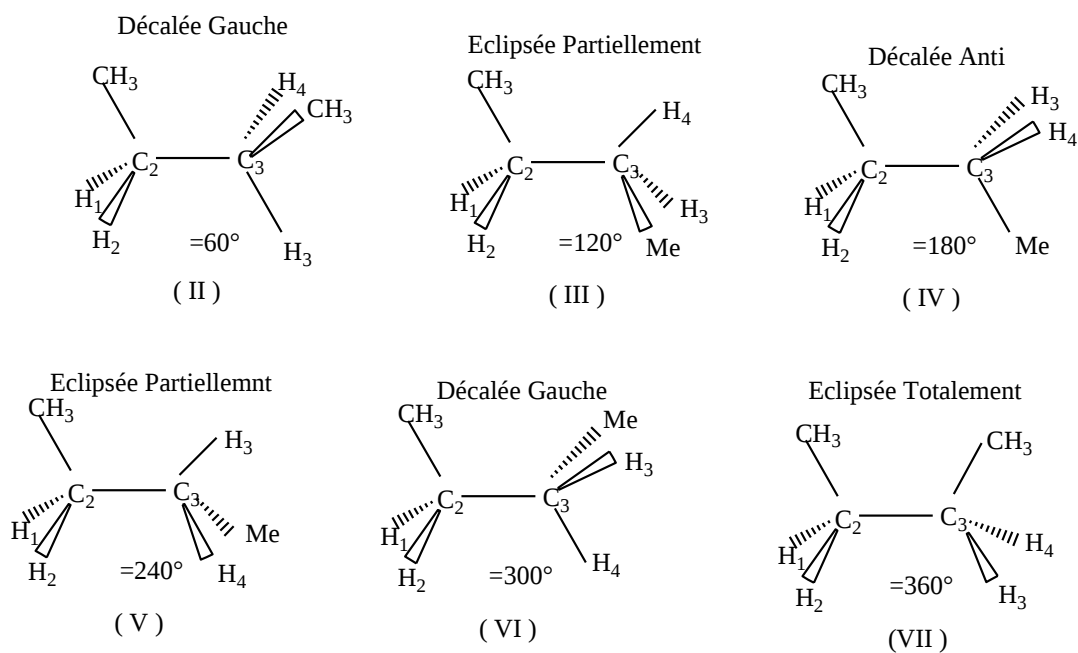


Autour de $\text{C}_2\text{-C}_3$, on aura une infinité de conformations pour le n-butane.



Les deux plans ($\text{CH}_3, \text{C}_2, \text{C}_3$) et ($\text{CH}_3, \text{C}_3, \text{C}_2$) sont confondus et forment un angle téta de 0° .

Par rotation d'un d'eux de 60° , on a :



A 360°, on revient à la conformation de départ. On peut donc classer ces différents conformères en fonction de leur stabilité : I=VII < III=V < II=VI < IV.

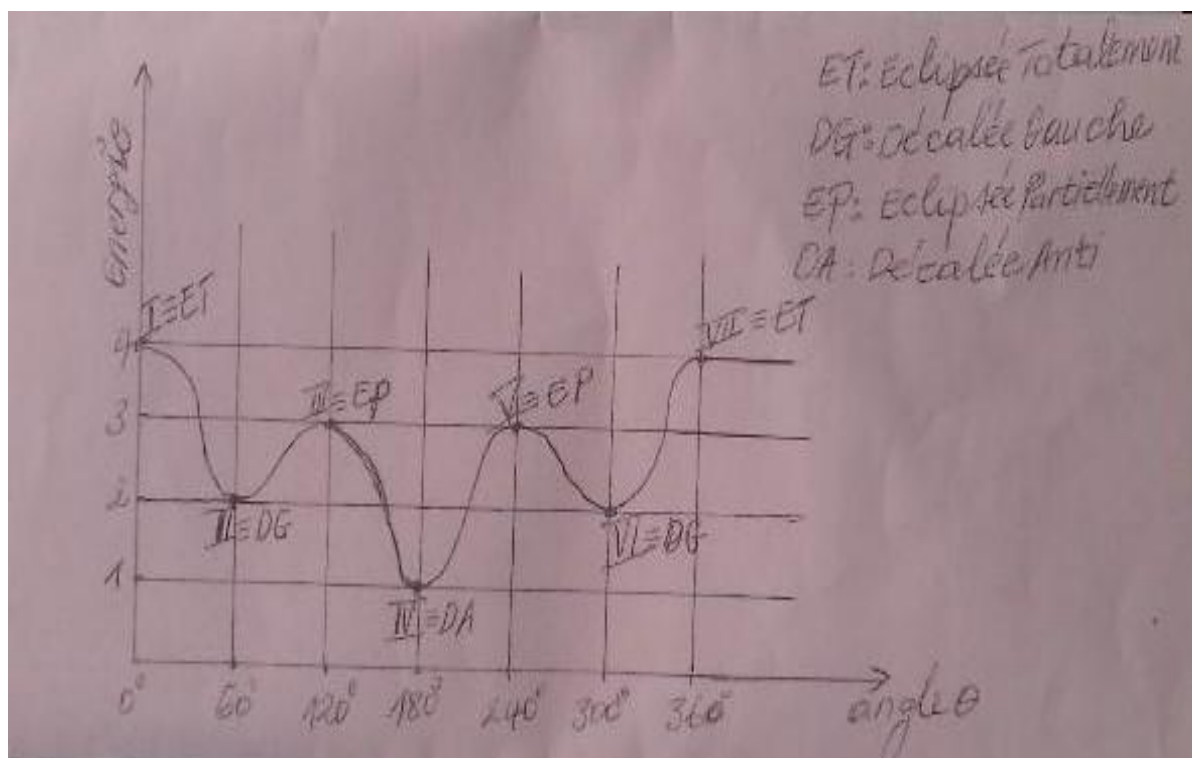


Schéma 2 : variation énergétique des conformères du n-butane

Le passage d'une forme décalée à une autre par rotation autour de C_2-C_3 nécessite le passage par une forme éclipsée de barrière de potentiel de $2,6 \text{ kcal mole}^{-1}$. Il est à noter que bien que les différents conformères puissent exister comme des entités distinctes, les barrières d'énergie qui les séparent sont très faibles pour qu'on les sépare à température ambiante. Il faudrait des barrières de 16 à $20 \text{ kcal mole}^{-1}$ ou se placer à 50° K c'est-à-dire à -223° C pour essayer de séparer des conformères séparés par 3 kcal mole^{-1} .

- Conformations dans :

1°. $X-CH_2-CH_2-X$

$-X = F, Cl, Br$. C'est la conformation décalée anti qui est prépondérante(plus stable).

2°. Cas de $Y-CH_2-CH_2-X$

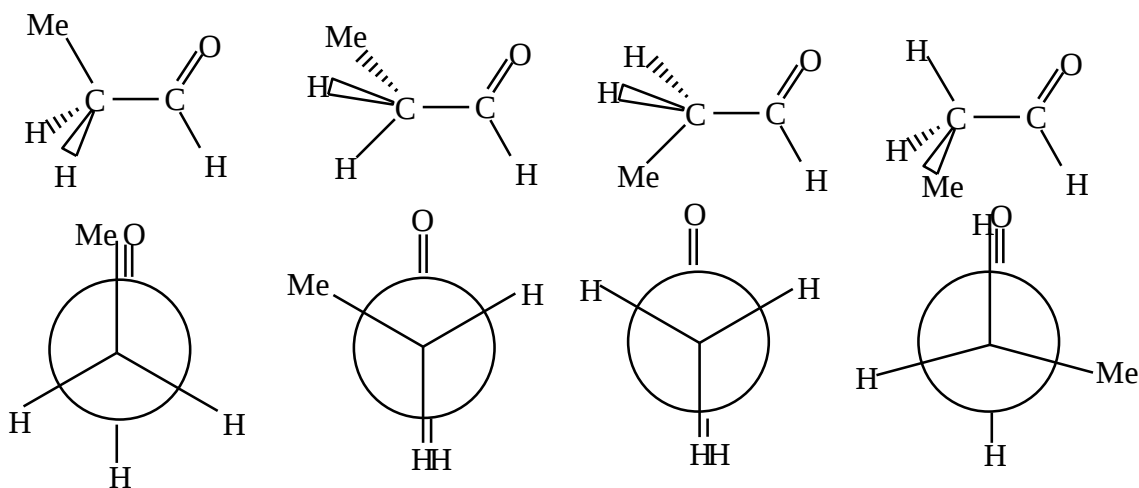
$-Y = -OH, -NH_2$ et $X =$ halogènes. La conformation décalée gauche est la plus stable à cause des liaisons hydrogènes.

3°. $X-CH_2-CH_2-OH$

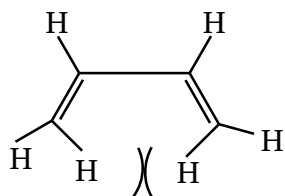
$-X = -OH, -OMe, -F, -Cl, -Br, NH_2$. Toujours la conformation décalée gauche est plus stable à la suite de la présence d'énergie supplémentaire de kélation(pont hydrogène).

- Conformation dans le cas des liaisons multiples :

1°. Cas de Csp^3-Csp^2 : $CH_3-CH_2-CH=O$

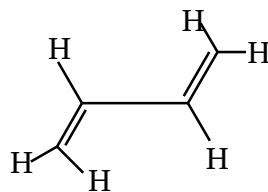


- 2°. Cas de Csp^2-Csp^2 : $CH_2=CH-CH=CH_2$



Sigma-Cis

Moins stable: répulsion

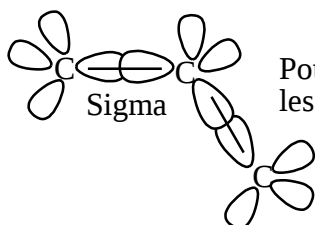


Sigma-trans

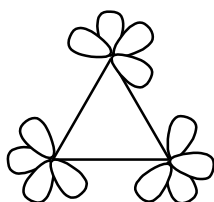
Plus stable: pas de répulsion

3.2. Conformation dans les cycles :

1°. Cycle à 3 chaînons (3 atomes de carbone).

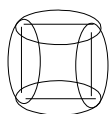


Pour former un cycle le recouvrement sera difficile car les atomes les atomes des carbones externes sont éloignés.

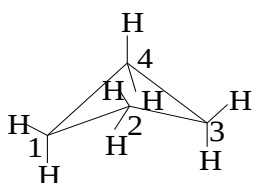


Molécule fragile car ayant un recouvrement hors liaison carbone-carbone (existence de tension entre atomes de carbone). Les atomes d'hydrogènes sont encore éloignés.

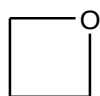
2°. Cycle à 4 chaînons (4 atomes de carbone).



Ici on aura 4 unités éthanes qui s'éclipsent (éthane éclipsée)



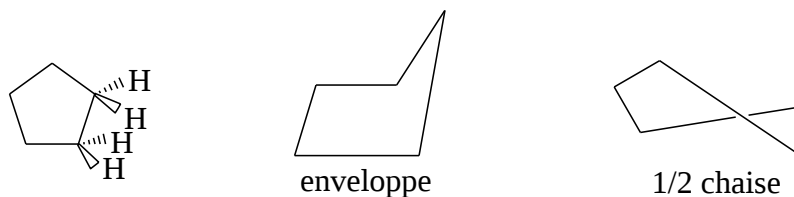
Les plans (C_1, C_2, C_3) et (C_1, C_4, C_3) sont sécants et forment un angle de 35° .



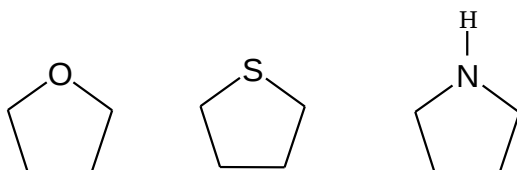
Plan. On apprend généralement le cyclobutane comme étant généralement plan

Oxétane

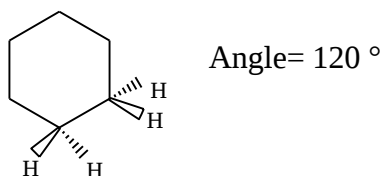
3°. Cycle à 5 chaînons : $\alpha = 108^\circ$, angle proche des angles valenciels ($109^\circ 28'$)



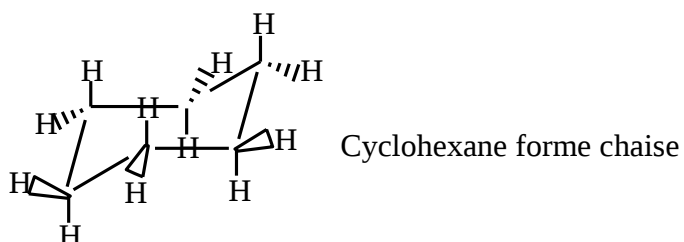
Les cyclopentanes existent préférentiellement sous forme enveloppe, alors que ceux contenant le carbone Sp^2 : le méthylène cyclopentane et les hétéroatomes existeront dans la conformation demi chaise.



4°. Cycle à 6 chaînons.



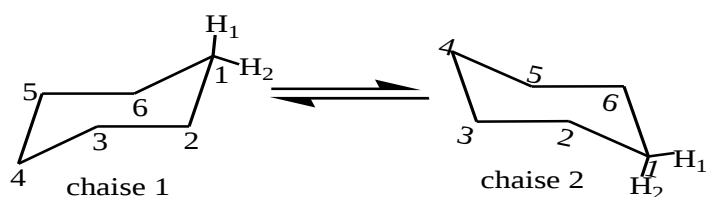
Le cyclohexane plan avec les angles de 120° ne correspond pas à la réalité à cause de fortes contraintes stériques qui existeraient dans cette forme. Il est possible avec les angles valenciels de $109^\circ 28'$ de construire une forme non plane rigide ou chaise qui peut se transformer sans rupture de liaisons en une autre chaise.



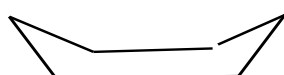
Dans la molécule précédente, on distingue deux types de liaisons : axiales et équatoriales.

Les liaisons axiales (-) sont perpendiculaires au plan moyen, tandis que les liaisons équatoriales (6) sont de part et d'autres du plan moyen. Le plan moyen de la molécule est horizontal et passe par les côtés carbone-carbone.

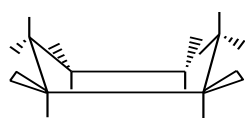
Lorsque on passe d'une chaise à une autre, les liaisons axiales deviennent équatoriales et vice versa (chaque liaison décrit une rotation de 90°).



De la chaise 1 à la chaise 2, on passe par une autre forme appelée bateau stable aussi mais moins stable que la forme chaise. Ici on a 2 unités éthanées éclipsées.



Forme bateau



$C_2 - C_3$
 $C_5 - C_6$

Les hydrogènes portés par ces carbones sont éclipsés

Les calculs ont montré que la forme bateau était de 7 Kcal moins stable que la forme chaise.

Si on a longtemps considéré que les formes bateaux et chaises correspondent à des minima d'énergie, on admet actuellement que la forme bateau n'est qu'une forme possible de la forme flexible et que cette forme flexible peut exister dans un état d'énergie inférieur à celui de la forme bateau.

Cette forme flexible est appelée forme BATEAU GAUCHE. La forme bateau gauche ne serait que 5,3 Kcal moins stable que la forme chaise. On a aussi montré que l'énergie de passage d'une chaise à une autre est de 10 Kcal mole^{-1} et que ce passage est très rapide ($1/105^{\text{ème}}$ de seconde) à une température de -67°C , de sorte qu'on peut considérer que le cyclohexane se trouve uniquement sous forme chaise.

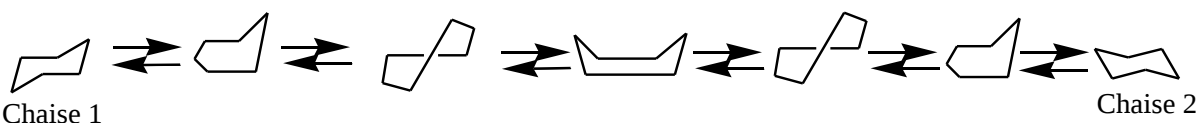
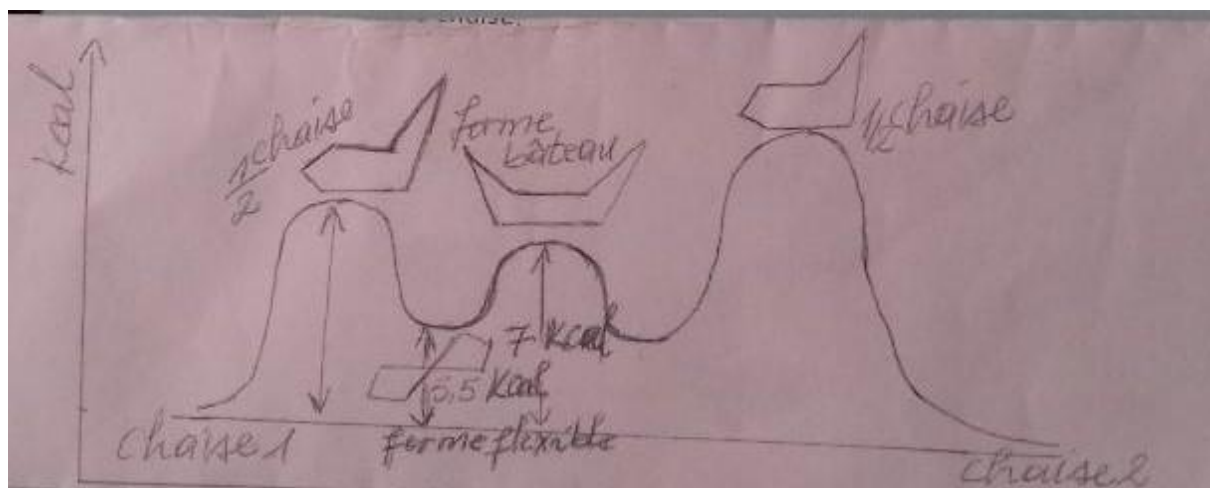
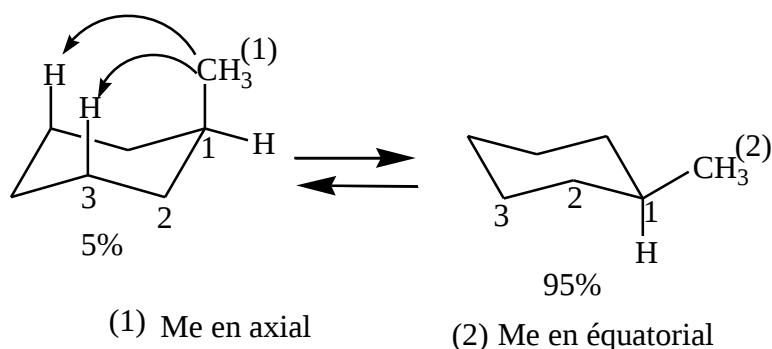


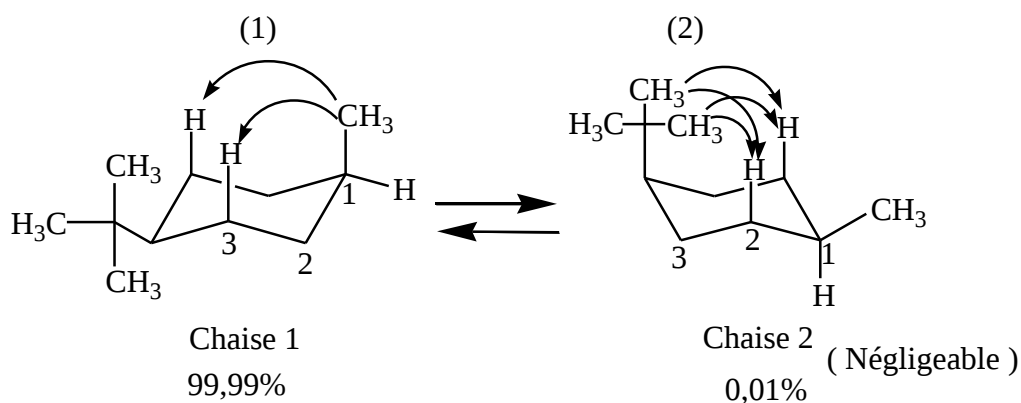
Schéma 3 : Passage de la chaise 1 à la chaise 2

- Cas du cyclohexane monosubstitué



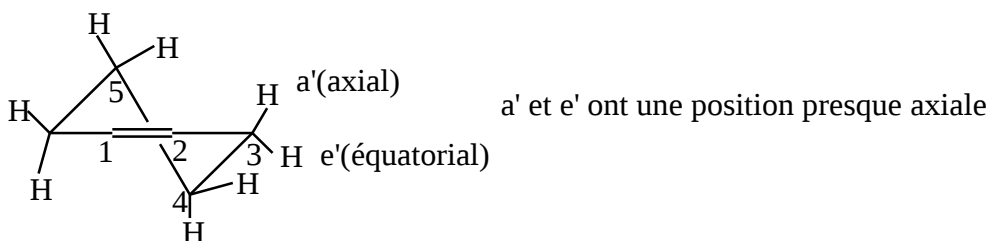
La chaise 1 est moins stable par suite des interactions entre les atomes d'hydrogène du groupement Me et les atomes d'hydrogène axial. Tandis que chez la chaise 2 il y a moins d'interactions par suite de la position équatoriale du Me. La chaise 2 sera donc plus stable que la chaise 1.

- Cas de 2 substituants



C'est le groupe le plus volumineux qui impose la conformation et la stabilité en dépend.

- Cyclohexène



- Cycle à plus de 6 chaînons

La stabilité de ses cycles diminue jusqu'à C₁₀. Ceci s'explique par le fait qu'on ne peut plus obtenir beaucoup de formes. A partir de C₁₀, les propriétés des composés correspondants se rapprochent de celles des chaînes ouvertes correspondantes.

II.4. Isomérisation

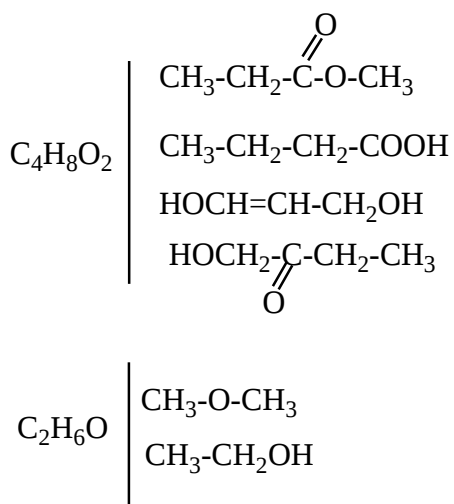
Deux molécules sont isomères si elles possèdent la même formule brute, formées des mêmes atomes en nombre égal. Ils n'ont pas la même formule développée et diffèrent souvent de façon plus ou moins marquée physiquement ou chimiquement. On distingue deux types d'isomérisation : L'ISOMERIE PLANE ou STRUCTURALE et L'ISOMERIE STERIQUE ou SPATIALE qu'on appelle souvent la STEREOISOMERIE.

4. 1. Isomérisation plane

Ici on sous-entend que les formules planes suffisent pour décrire les isomères en question.

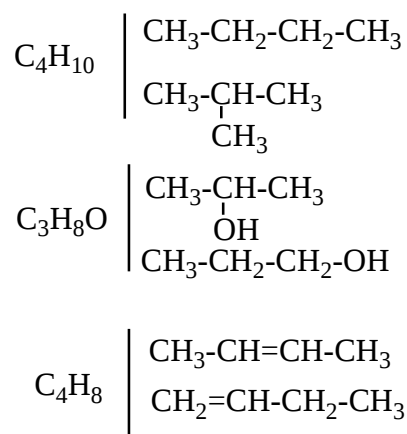
1°. Isomérisation de constitution ou de fonction

Ici leur ressemblance est liée à leur formule brute et diffèrent physiquement et chimiquement car n'appartenant pas à la même fonction. On dira souvent qu'il s'agit de simples isomérisations de coïncidence.



2°. Isomérisation de position

Les 2 isomères auront la même fonction mais la différence résidera au niveau de la position le long de la chaîne. Les propriétés chimiques sont voisines et physiques différentes.



4.2. Isomérisie spatiale (stérique)

Les isomères diffèrent par la disposition spatiale des atomes. Ils ont même formule moléculaire et même formule structurale. On distingue l'isomérisie optique et géométrique.

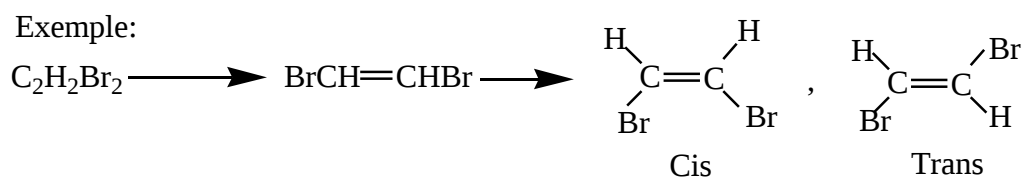
a) Isomérisie géométrique

Elle comprend deux sortes d'isomérisie : Isomérisie résultant des doubles liaisons et l'isomérisie résultant des cycles.

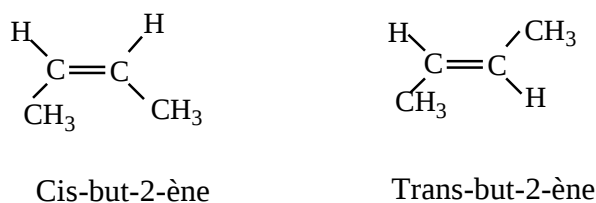
➤ Isomérisie résultant de la double liaison (A,B,C,D)

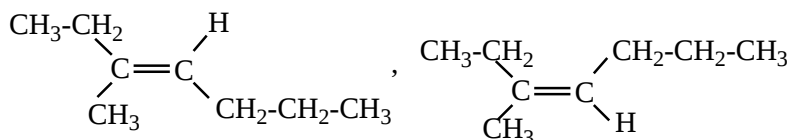
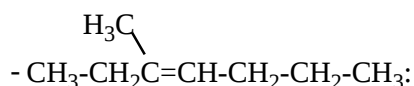


Dans le cas de la double liaison la rotation est empêchée. La molécule est périodique dans la même configuration (différente de conformation).



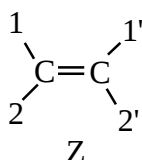
Autres exemples : - $CH_3-CH=CH-CH_3$





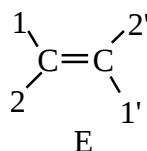
La nomenclature n'est aisée à faire pour ce dernier cas. C'est CAHN-INGOLD-PRELOG qui a développé un autre système de nomenclature pour désigner ce type de composés : la nomenclature E/Z. Elle est basée sur l'attribution de priorité aux atomes ou groupes d'atomes attachés au carbone de la double liaison. A ne pas confondre aux priorités données aux fonctions.

-Détermination de l'ordre de priorité



Zusammen
(ensemble)

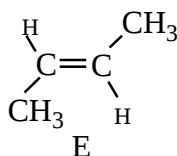
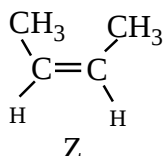
1 du même côté que 1'



Engen
(opposé)

1 du côté opposé que 1'

Exemple:



Si les deux atomes qui sont sur chaque carbone de la double liaison sont différents, la priorité est basée sur la masse ou le numéro atomique des atomes simples directement liés au carbone de la double liaison. Le carbone avec la plus grande masse atomique (ou le plus grand numéro atomique) reçoit la haute priorité.

Exemple : $\text{F} < \text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$

—————> Priorité

Ces règles de priorité sont connues sous le nom de règles séquentielles. Les règles de priorité forment la base du système de nomenclature de CAN-INGOLD-PRELOG.

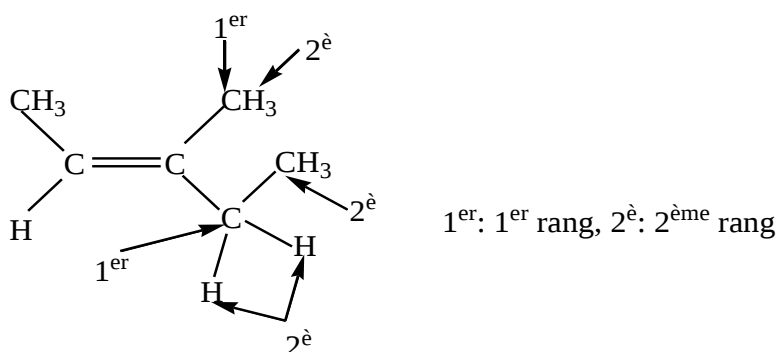
1°. S'il s'agit des atomes différents, l'ordre de séquence est celui des masses (numéros)atomiques croissantes.

Exemple : $I > Br > Cl > S > F > O > N > C > D > H$

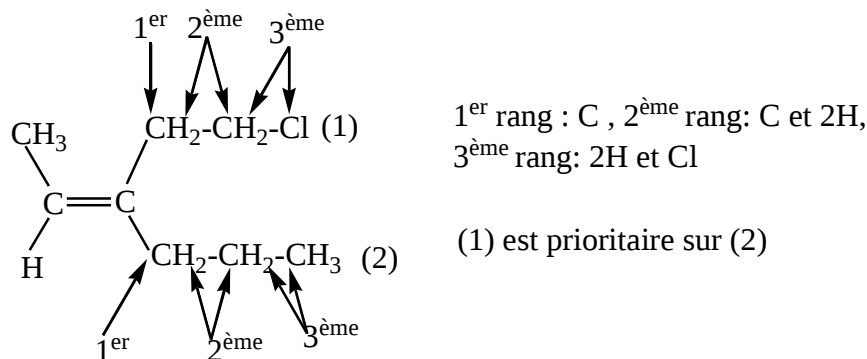
2°. Si on a affaire à deux isotopes d'un même élément, l'isotope de plus grande masse reçoit la plus haute priorité. Exemple : $D > H$.

3°. Si on a à faire à deux atomes identiques, les masses (numéros) atomiques des atomes voisins sont utilisés pour établir l'ordre de priorité. On va parler de la priorité au 2^{ème} rang. Si au 2^{ème} rang on n'arrive pas à trancher, on considérera les atomes au 3^{ème} rang et ainsi de suite.

Exemple :

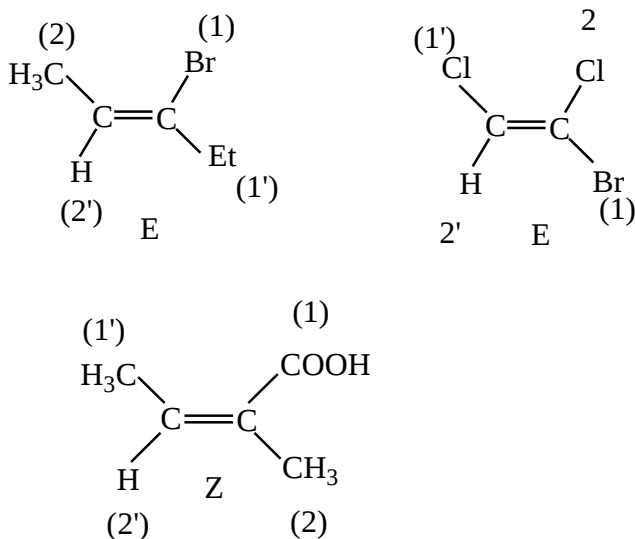
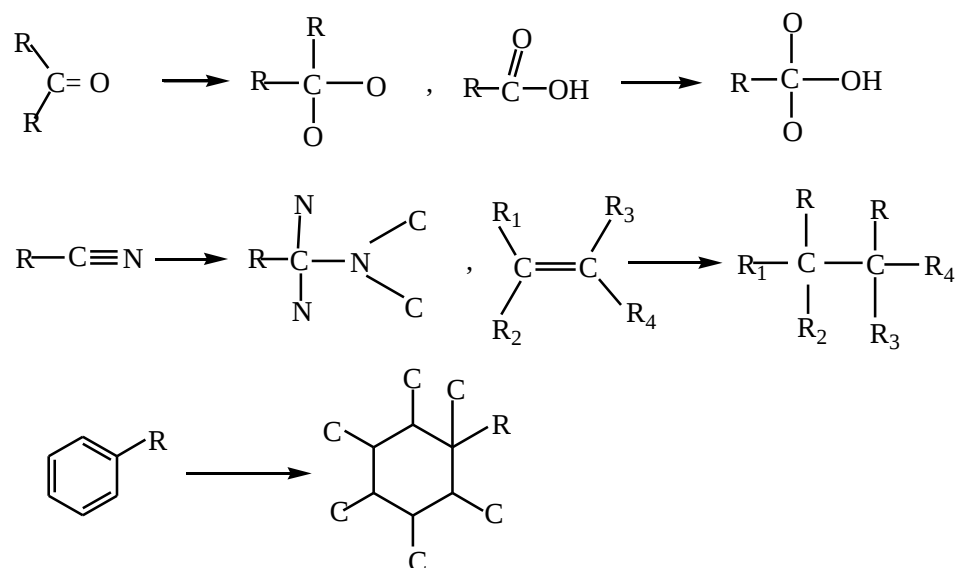


Ici le groupe $-CH_2CH_3$ est prioritaire par rapport au groupe $-CH_3$.



4°) Les atomes liés par des doubles liaisons ou triples liaisons sont considérés comme de simples liaisons équivalentes.

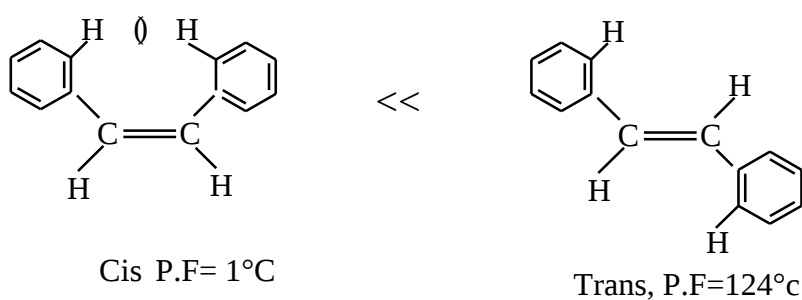
Exemples :



Les isomères cis et trans sont isolables et doués de propriétés physiques et chimiques différentes.

Exemples :

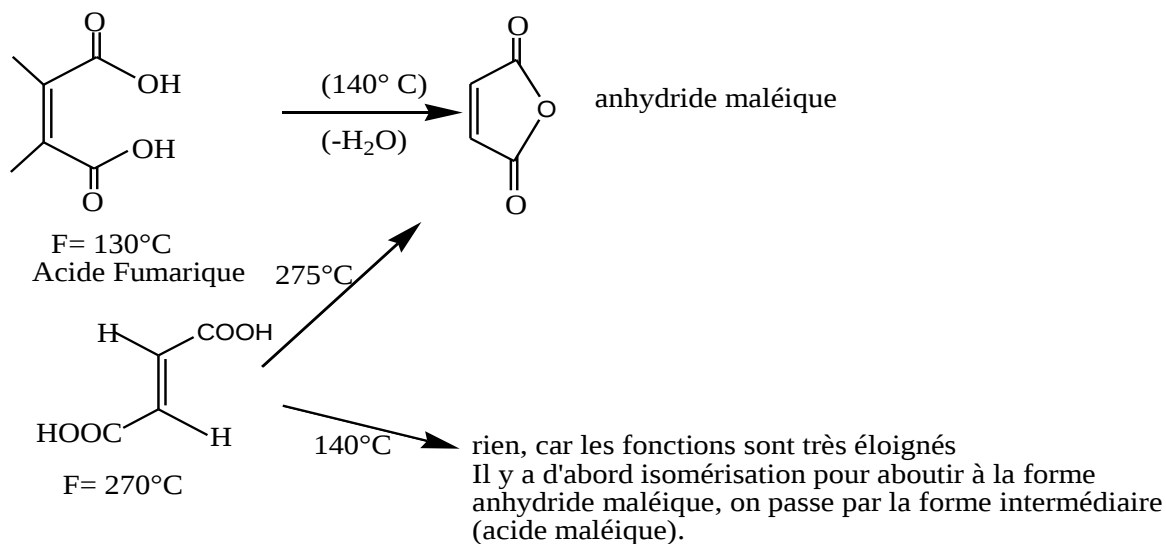
Le stilbène:



Le trans est plus stable que le cis. Ce dernier est moins stable à cause des interactions entre les atomes d'hydrogène.

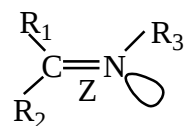
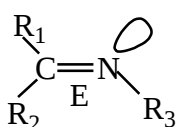
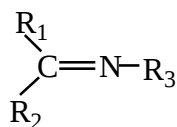
Autres exemples :

Acide maléique

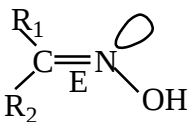
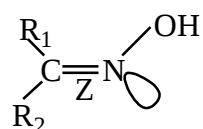
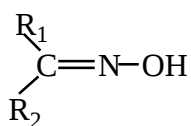


- Pour les imines et les oximes, on peut aussi utiliser la nomenclature E/Z.

Imines



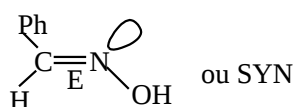
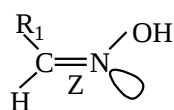
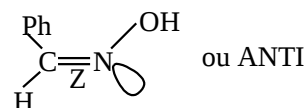
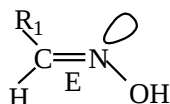
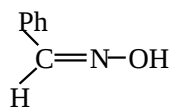
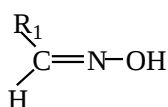
Oximes



$\text{R}_2 = \text{H}; \text{R}_1 \neq \text{R}_3 \neq \text{H}$

Pour les oximes, certains d'entre eux sont nommés par SYN et ANTI par rapport à la position à la position du groupement -OH.

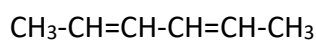
Oximes



Aldoxime

Benzaldoxime

- Polyènes conjugués

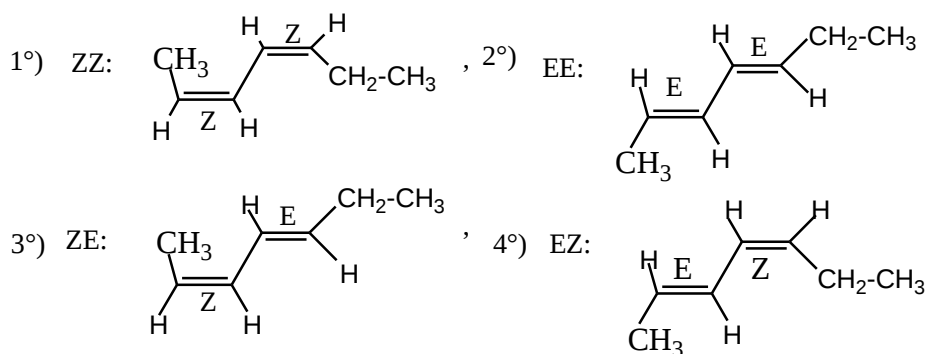


Ici le nombre de stéréoisomères sera 2^n , n désignant le nombre de doubles liaisons. Ce qui est vrai si les groupes portés après les doubles liaisons sont différents.

- i) $CH_3-CH=CH-CH=CH-CH_2-CH_3$ Pour une double liaison
 (H, -CH₃) (H, Et) possibilité d'avoir Z ou E

Nomenclatures possibles pour la molécule

1	2
Z	Z
E	E
Z	E
E	Z



Pour nommer ces isomères, il faut préciser la position des doubles liaisons pour obtenir la conformation voulue surtout pour les doubles liaisons à configuration différentes. Ainsi on a:

1°) (2Z,4Z)-hepta-2,4-diène

2°) (2E,4E)-hepta-2,4-diène

3°) (2Z,4E)-hepta-2,4-diène

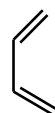
4°) (2E,4Z)-hepta-2,4-diène

En remplaçant le groupe Ethyle par un groupe méthyle, le nombre de stéréoisomères $2n$ est réduit à $2n-1$. On n'obtient que trois stéréoisomères: ZE et EZ se ressemblent et sont comptés pour un stéréoisomère.

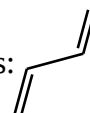


Nous aurons deux formes:

-cis:

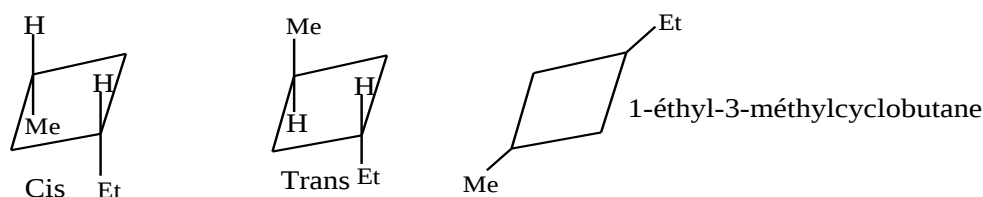
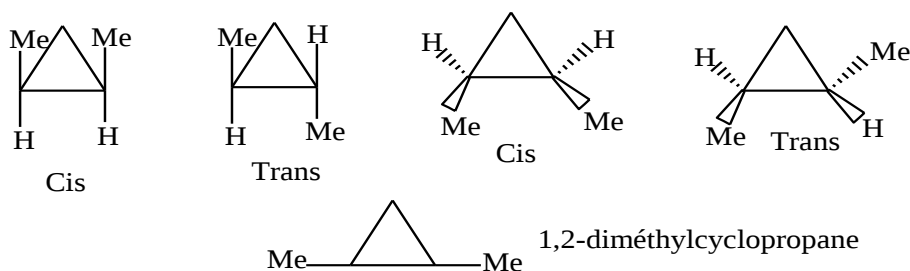


et -trans:



➤ Isomérisie géométrique des composés monocycliques

La présence d'un cycle de même que celle d'une double liaison empêche la rotation autour de la liaison : C-C et l'isomérisie géométrique sera possible toutes les fois qu'il y aura 2 carbones dans le cycle dont chacun est substitué par 2 groupes différents, on supposera que ces cycles sont plans.



b) Isomérisme Optique

Chaque molécule peut être classée suivant sa symétrie. Une classe de symétrie est caractérisée par le nombre et la nature des éléments de symétrie présents.

A chaque élément de symétrie correspond une opération de symétrie qui lorsqu'elle est effectuée sur une molécule la transforme en une autre molécule indiscernable de l'originale.

Il existe trois éléments de symétrie importants :

- Le plan de symétrie σ ,
- L'axe propre (axe de rotation simple = axe de symétrie d'ordre n , C_n),
- L'axe impropre = axe de rotation réflexion ou axe alternant, S_n .

1°. Définition

Un plan de symétrie σ est le plan d'un miroir qui partage l'objet rigide considéré de telle manière que l'une de ses moitiés se superpose à l'image de la seconde dans le miroir plan.

Un objet présente un axe de symétrie d'ordre n (C_n), s'il contient un axe tel qu'une rotation de $360^\circ/n$ restitue la molécule de départ.

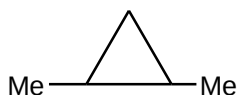
Exemples:



Le cyclohexane a les axes de symétrie d'ordre 2, 3 et 6



Le carré a les axes de symétrie d'ordre 2 et 4



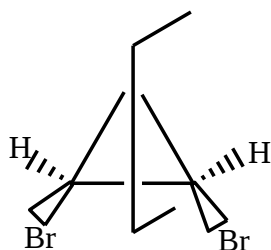
Le 1,2-diméthylcyclopropane a un axe de symétrie d'ordre 2

Une molécule ou un objet possède un axe impropre S_n , si une rotation de $360/n$ autour de cet axe suivie d'une symétrie par rapport à un plan perpendiculaire à cet axe conduit à une nouvelle disposition géométrique indiscernable de la molécule ou de l'objet original.

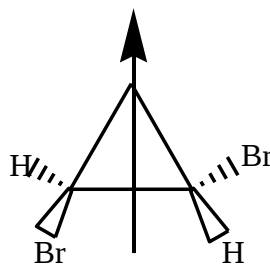
2°. Asymétrie, dissymétrie et chiralité

Une molécule asymétrique ne contient aucun élément de symétrie. On dit qu'elle est dissymétrique.

Par contre, une molécule dissymétrique peut contenir des axes de symétrie mais non des plans de symétrie. Le critère de la dissymétrie est l'impossibilité de superposer la molécule à son image dans un miroir. L'expression non dissymétrie signifie superposable à une image spéculaire. Ce qui suppose un ou plusieurs plans de symétrie. Les termes chiral, achiral signifient respectivement dissymétrique et non dissymétrique.



Cis
Achirale
Non dissymétrique



Trans
Chirale
Dissymétrique

3°.Activité optique et chiralité.

Certaines substances ont la propriété de faire tourner le plan de polarisation de la lumière polarisée d'un angle α appelé pouvoir rotatoire. De telles substances sont dites OPTIQUEMENT ACTIVES.

L'angle α est fonction de la longueur d'onde λ , de la température, de la longueur (l) et de la concentration (c).

$$[\alpha]_D^{25^\circ} = \alpha l / c \quad (\text{Loi de Biot}) \quad \text{avec : } D = \text{raie de Na}, l \text{ en dm et } c \text{ en g/cm}^3$$

Deux isomères qui ont les mêmes propriétés chimiques et physiques, même pouvoir rotatoire spécifique en valeur absolue sont appelés ENANTIOMERES ou ENANTIOMORPHES, INVERSES OPTIQUES, ANTIPODES OPTIQUES.

L'isomère qui tourne le plan de polarisation de la lumière polarisée vers à droite de l'observateur est dit DESTROGYRE. Il sera accompagné de d(+). Celui faisant tourner le plan de polarisation à gauche est dit LEVOGYRE et est désigné par l(-).

Le mélange d'énantiomère en quantité équimolaire (autant de molécules dextrogyre que lévogyre) conduit à ce qu'on appelle mélange dénué statistiquement de pouvoir rotatoire appelé MELANGE RACEMIQUE. On dit aussi souvent modification racémique ou racémate : $[\alpha]_D^{25^\circ} = 0^\circ$.

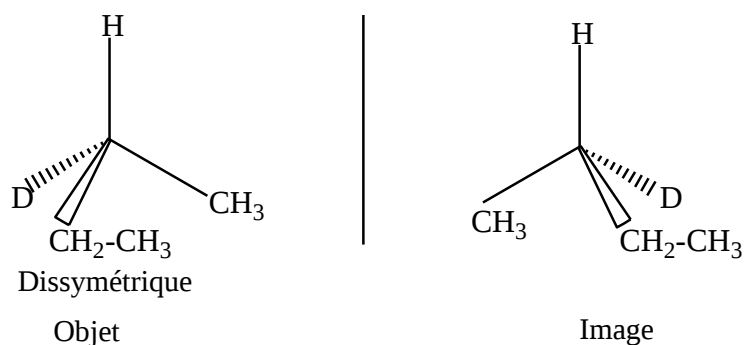
Notons que ces notions sont dues à Pasteur qui, à partir d'un mélange racémique de sel d'acide tartrique, a pu séparer l'acide (+) tartrique et l'acide (-) tartrique. Il a pu relier cette observation physique à la structure moléculaire selon un principe qui n'est pas encore mis en défaut et qui stipule que pour qu'une molécule soit douée d'un pouvoir rotatoire, il faut qu'elle ne soit pas superposable à son image dans un miroir plan, la molécule objet et la molécule image définissant deux énantiomères.

i) Isomérisation optique due à un carbone asymétrique

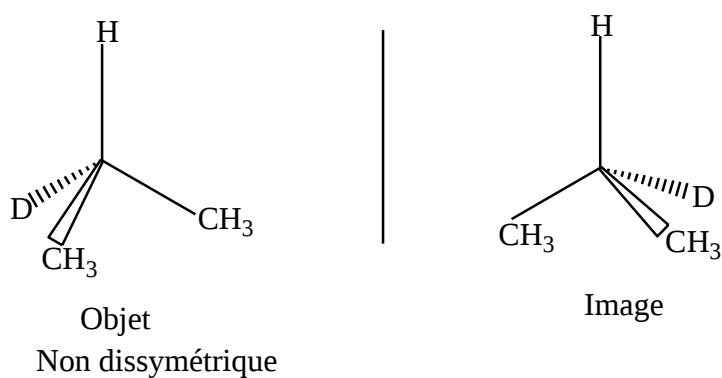
Un carbone asymétrique porte quatre substituants différents : c (a,b,c,d).

Exemples :

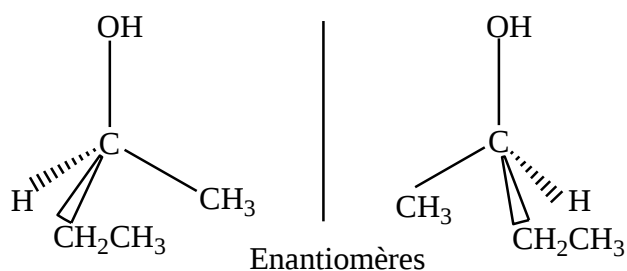
2-deutérobutane: $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CDH-CH}_3$



2-deutérop propane



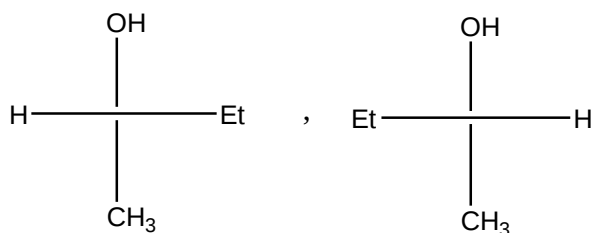
buta-2-ol : $\text{C}^*(\text{H}, \text{CH}_3, \text{Et}, \text{OH})$



Ces deux derniers énantiomères auront des propriétés physiques : température d'ébullition, fusion, solubilité, indice de réfraction, spectroscopie (données spectroscopiques) et chimiques identiques.

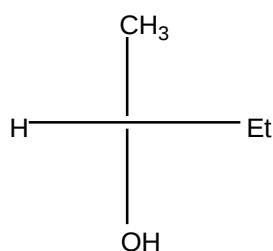
La différence sera uniquement celle de pouvoir rotatoire opposé. Dans certains cas, on pourra les distinguer par leurs cristaux différents. Notons aussi que la notion de pouvoir révèle une importance capitale car deux énantiomères peuvent avoir des propriétés biologiques et par conséquent pharmaceutiques entièrement différentes.

Représentation de Fisher des énantiomères

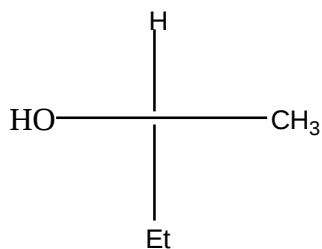


- Quelques règles pour la représentation de Fisher :

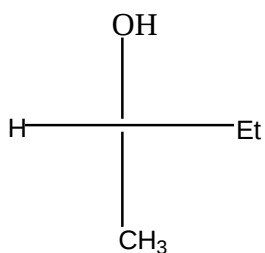
-Une rotation de 180° dans le plan ne change pas la configuration de la molécule,



-Une rotation de 90° dans le plan change la molécule en son antipode,



-Une rotation de 180° hors du plan et autour de cet axe du plan change la molécule en son antipode.



On peut maintenir un groupe fixe et faire tourner les trois autres sans changer la molécule. Cependant l'intervention de deux groupes change la molécule en son antipode.

Une double inversion restitue la molécule de départ.

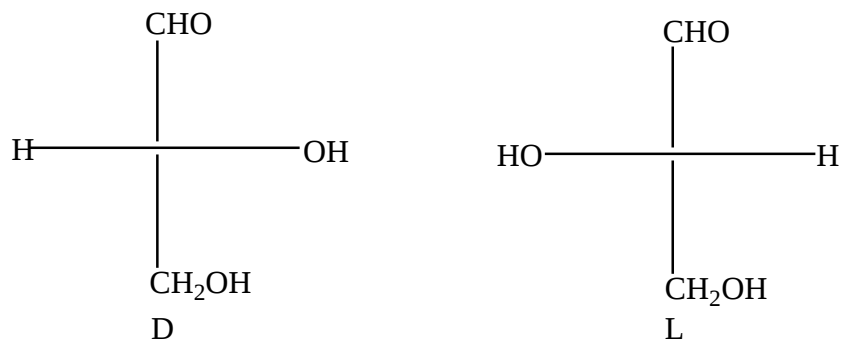
- Nomenclature des énantiomères

1°.La nomenclature (D,L) Rosanoff (à partir des sucres et des acides aminés) : Nomenclature relative

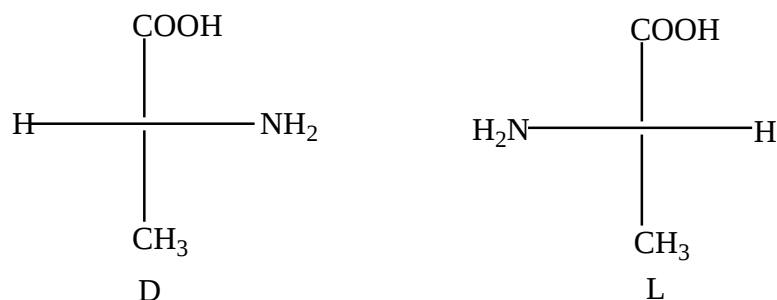
Un énantiomère donné est représenté en suivant la convention de Fisher selon laquelle la chaîne carbonée la plus longue est représentée verticalement, le carbone le plus oxydé placé vers le haut.

Dans le cas d'un groupement –OH ou –NH₂ vers à droite, il s'agit d'énantiomère D sinon d'énantiomère L.

Glycéraldéhyde: HOCH₂-CHOH-CHO

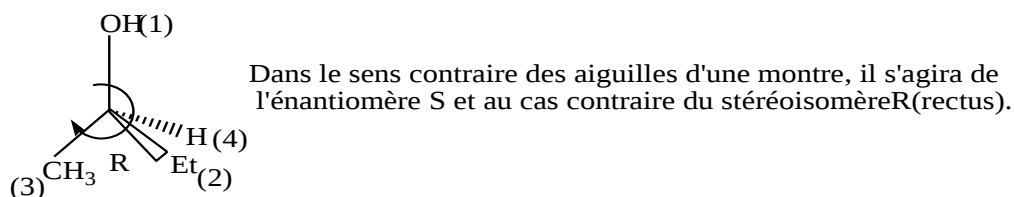
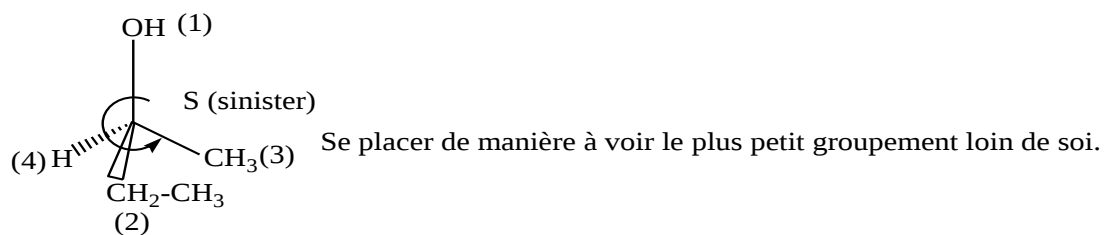


Alanine

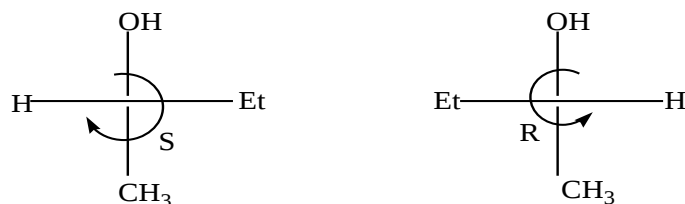


2°.Cahn-Ingold-Prélog (Nomenclature basée sur l'ordre séquentiel des numéro ou masse atomique) : Nomenclature absolue.

a) Cram



b) Fisher

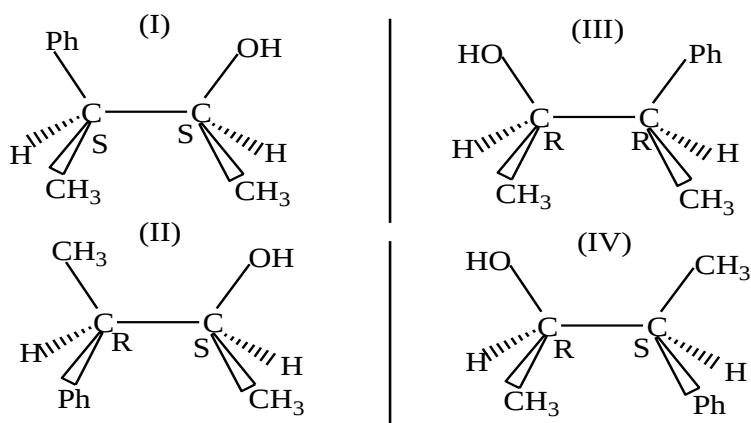


On lira S ou R suivant l'ordre de numéro en tenant compte de la position du petit groupement.

c) Cas de molécules avec deux carbones asymétriques

1 ^{er} C*	2 ^e C*	
R	R	On aura $2^n = 2^2 = 4$ stéréoisomères si les deux carbones ne sont pas identiques.
S	R	
R	S	
S	S	

Pour le cas du 3-phenylbutan-2-ol : $\text{CH}_3\text{-CH(Ph)-CH(OH)-CH}_3$, on aura 4 stéréoisomères parmi lesquels 2 sont des énantiomères et 2 autres des isomères géométriques avec des propriétés physiques et chimiques différentes. Ces stéréoisomères sont des diastéréoisomères.

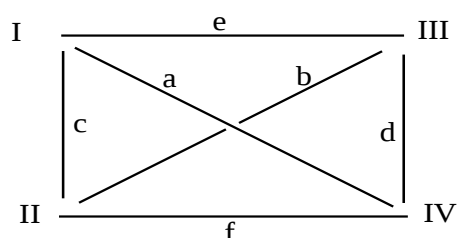


I. (2S,3S)-3-phénylbutan-2-ol

II. (2S,3R)-3-phénylbutan-2-ol

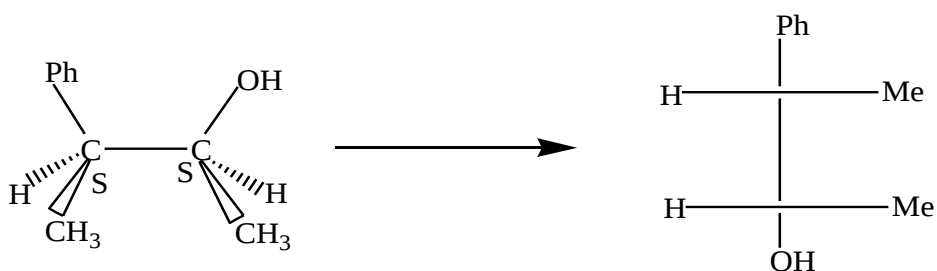
III. (2R,3R)-3-phénylbutan-2-ol

IV. (2R,3S)-3-phénylbutan-2-ol

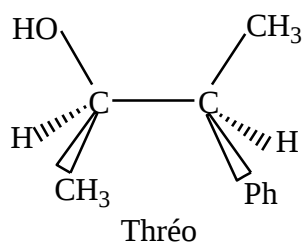
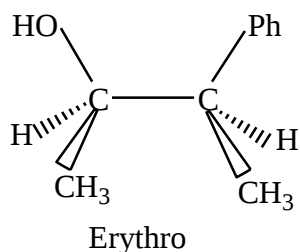


e et f: énantiomères
c et d: épimères
a et b: diastéréoisomères

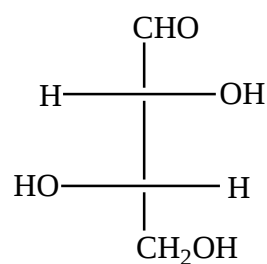
Représentation de Fisher:



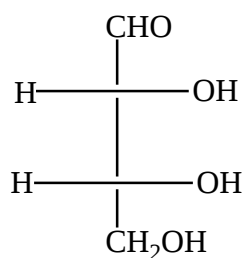
En cherchant à faire coïncider les groupes de même ordre dans une conformation éclipsée (représentation de cram), on a si cela est possible un stéréoisomère ERYTHRO, dans le cas contraire un stéréoisomère THREO.



Cette nomenclature provient des sucres thréose et érythrée.

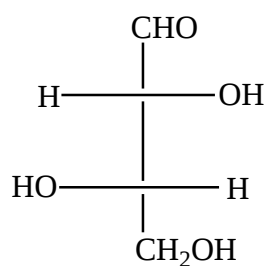


Thréose

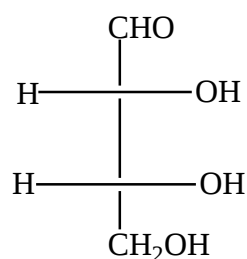


Erythrose

C'est toujours le dernier carbone asymétrique qui permet de faire la nomenclature D, L



(L)-thréose



(D)-érythrose

Pour connaître érythro, thréo, méso :

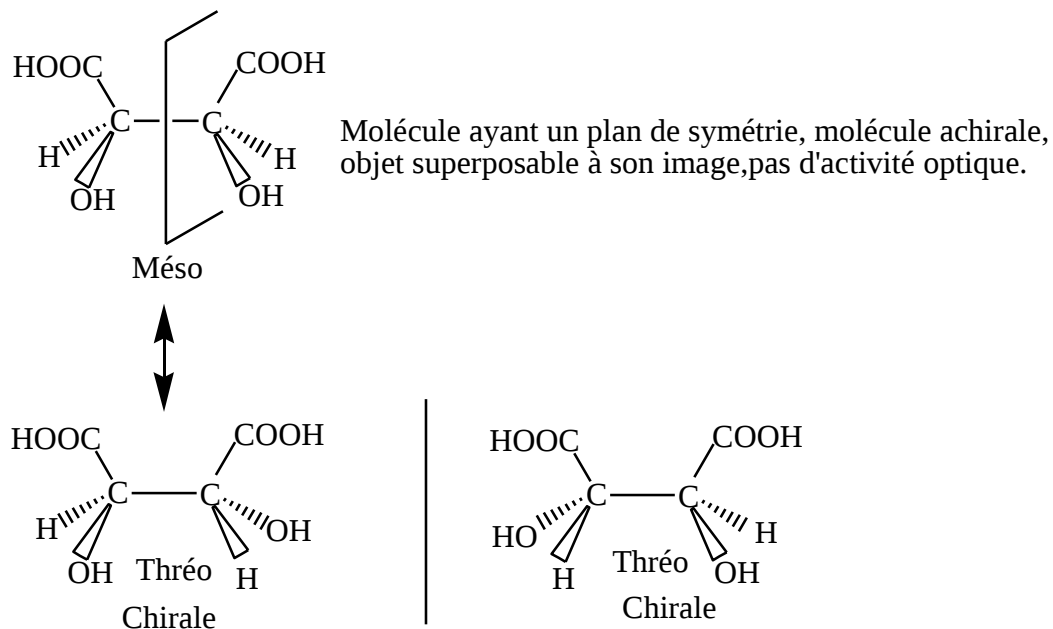
- Ordonner (numéroter) les atomes autour des carbones asymétriques suivant leurs masses atomiques.
- Roter les substituants autour d'un carbone asymétrique et avoir des groupements de même Ordre qui s'éclipsent. Si oui, il s'agira d'une molécule érythro, sinon, d'une molécule thréo.

On aura méso, si les substituants de même ordre qui s'éclipsent sont identiques.

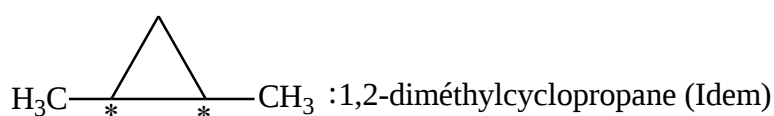
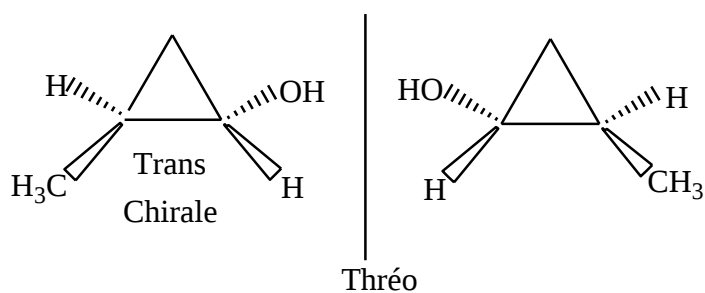
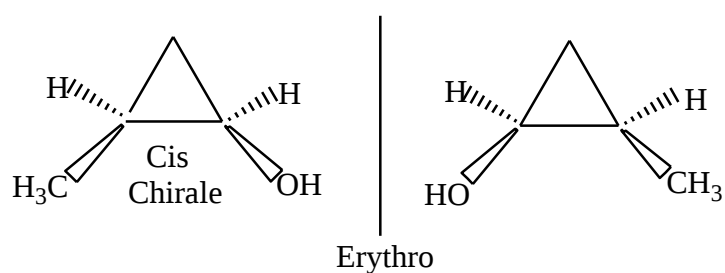
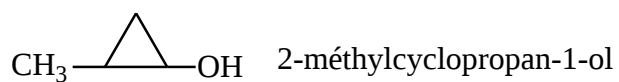
Exemple:

HOOC-CHOH-CHOH-COOH (2,3-butan-1,4-dioïque ou acide tartrique)

Les deux carbones asymétriques portent les mêmes substituants. on aura donc 2^2-1 stéréoisomères.



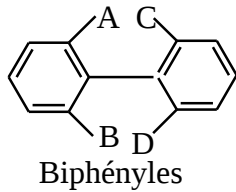
d) Cas des cycles



ii) Isomérisation optique sans carbone asymétrique

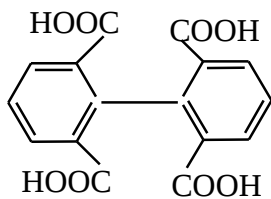
Cette isomérisation optique est due à l'empêchement à la rotation autour de la liaison C-C.

- Cas d'une liaison simple

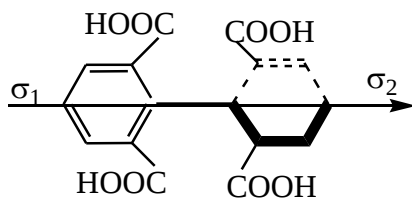


Lorsque les quatre substituants sont suffisamment gros, la rotation n'est plus possible.

-Les deux groupes portent les mêmes substituants

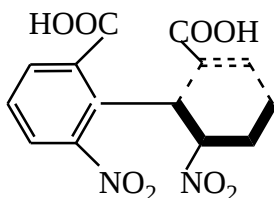


On peut penser que la molécule est plane mais il y a un encombrement stérique. L'un des groupes sera disposé orthogonalement au plan

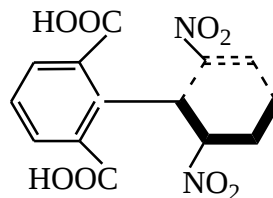


La molécule présente deux plan de symétrie.
Molécule achirale.

Les interactions sont importantes lorsque les deux phényles sont dans le même plan. Il n'y aura pas d'interaction après une rotation de 90°.



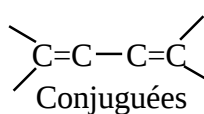
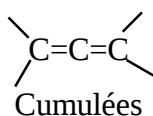
Chirale

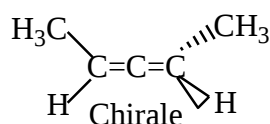
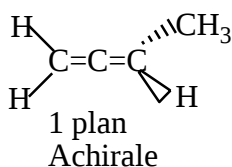
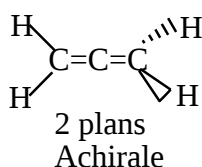


2 plans de symétrie
Achirale

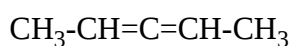
Les isomères qui peuvent être repérés seulement parce que la rotation autour des simples liaisons est empêchée ou beaucoup trop lente sont appelés atropisomères : Il s'agit de l'atropisomérisation.

- Cas des allènes

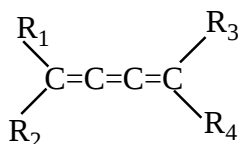




Remarques:

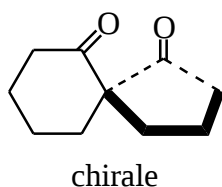


→ n pair : isomérisation optique

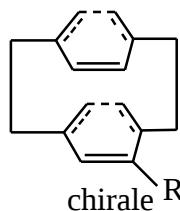
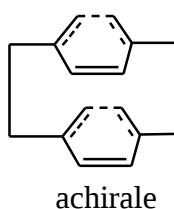


→ n impair: isomérisation géométrique

Composés spiraniques



Composés en sandwich



iii) Production d'un carbone asymétrique

Si on part d'un composé dénué de pouvoir rotatoire, en l'absence de toute influence asymétrique (réactif, solvant...), on obtient toujours la modification racémique c'est-à-dire le mélange racémique ;

Donc l'activité optique ne s'obtient pas simplement. Si le réactif ou le solvant est racémique, on obtient un composé toujours racémique. La méthode la plus élégante pour créer ou avoir des carbones asymétriques consiste à séparer la modification racémique.

Cette opération s'appelle **dédoublement** ou **résolution** des racémiques.

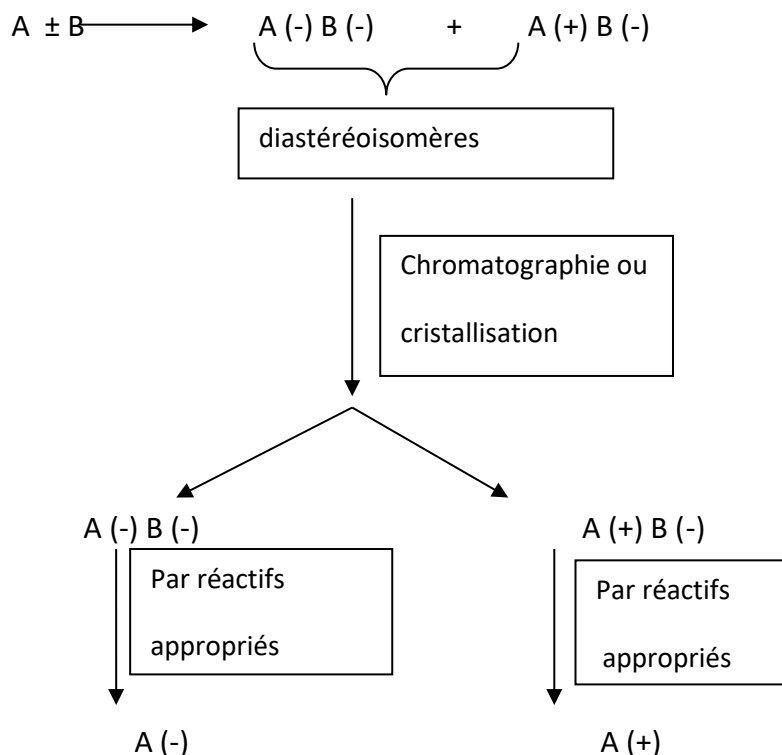
On distingue :

- La résolution partielle lorsque l'un des énantiomères est en excès par rapport à l'autre
- La résolution totale lorsque chaque énantiomère est à l'état pur.
- Méthodes de séparation de Pasteur .

1°.Résolution par formation des diastéréoisomères.

On fait réagir sur le mélange racémique à dédoubler un composé optiquement actif appelé réactif résolvant qui fournira par combinaison avec les deux énantiomères deux diastéréoisomères et par conséquent séparables par des techniques physiques comme la

chromatographie, la cristallisation fractionnée. Les deux diastéréoisomères sont alors séparés par des réactifs chimiques appropriés pour avoir des énantiomères purs.



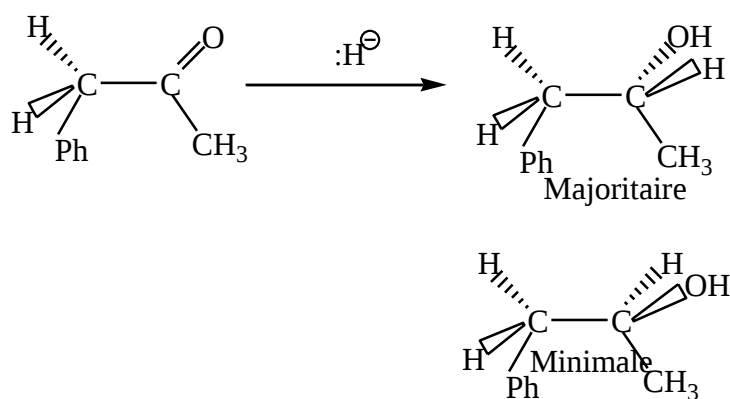
Les diastéréoisomères obtenus doivent être séparés par une méthode facile à appliquer pour donner des énantiomères purs.

La réaction qui satisfait bien à ces conditions est la réaction acide faible – base faible. On sait que la réaction acide faible – base faible donne un sel et le sel est facilement décomposé pour donner la base.

2°.Résolution par synthèse ou induction asymétrique

C'est une méthode la plus élégante pour créer un carbone asymétrique. Elle nécessite un carbone asymétrique. Le cas le plus courant est celui où la molécule possède déjà un centre de symétrie et on crée un nouveau centre à voisinage du centre précédent.

Exemple : Transformation d'une cétone en alcool.



iv) Racémisation d'un composé optiquement actif

C'est la transformation d'un inverse optique pur en un mélange racémique contenant des mélanges équimolaires des deux énantiomères.

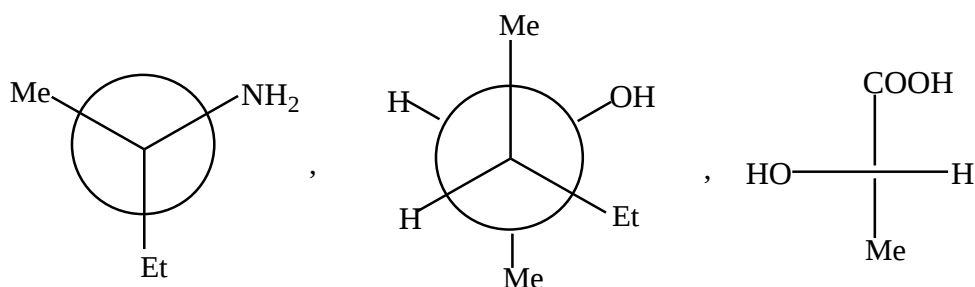
v) Epimérisation

C'est le changement de la configuration d'un centre de symétrie dans une molécule qui en contient plusieurs.

Deux diastéréoisomères sont des épimères quand ils ne diffèrent que par la configuration d'un seul carbone asymétrique.

5. Exercices

5.1. Ecrire en représentation de Cram les molécules suivantes :



5.2. Dessiner les formules des composés suivants en projection de Newman et de Cram

a) n-butane (forme décalée anti et gauche)

b) dibromo-1,2-éthane (conformation privilégiée).

5.3. Etant donné qu'il existe une rotation autour de la liaison centrale C₂-C₃ du n-butane, l'énergie de la molécule varie. Représenter graphiquement la variation de cette énergie en fonction de l'angle dièdre Θ . Attribuer une conformation à chacun des maxima.

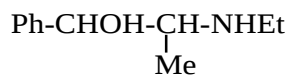
5.4. Dessiner un cycle en C₆ : Forme chaise et forme bateau.

-Indiquer les différentes liaisons (a,e) ; préciser ls liaisons qui sont devant et celles qui sont derrières.

-Donner une représentation de Newman des différentes formes (on regardera la molécule en plaçant l'œil dans le plan contenant deux liaisons parallèles).

-Que remaque-t-on quant à la disposition des hydrogènes portés par deux carbones voisins

5.5. On considère la molécule ci-dessous



a).Ecrire en représentation de Cram, tous les stéréoisomères de ce composé en précisant la configuration absolue de chaque carbone asymétrique.

b)Donner les relations stéréochimiques qui existent entre les différents stéréoisomères

c) Ecrire en représentation de Newman la conformation la stable de l'un des stéréoisomères.

5.6. Représenter tous les stéréoisomères des composés suivants :

a) 6-phénylhexa-3,5-diène-2-ol

b) EtCH=N-OH

CHAPITRE III : STRUCTURE ELECTRONIQUE DES MOLECULES ORGANIQUES

1. Polarité et polarisabilité des liaisons

a) Polarité

Considérons les molécules : H_2 , Cl_2 , Br_2 ; on a H-H ; Cl-Cl ; Br-Br. Le doublet électronique est ici uniformément réparti entre les 2 atomes. Ils ont même électronégativité. Ils s'agit d'une liaison covalente.

Avec H-Cl, H-Br, Br- CH_3 , la densité électronique n'est pas uniformément répartie. L'atome le plus électronégatif aura tendance à attirer le doublet électronique. Il y a dissymétrie de répartition électronique.



La liaison entre ces groupes d'atomes est celle polarisée. Ces molécules sont dit polaires. Elles sont caractérisées par un moment dipolaire bien défini.

$$H-Cl : \mu = 1,03 \text{ D}$$

$$H-Br : \mu = 0,78 \text{ D}$$

$$H-F : \mu = 1,91 \text{ D}$$

$$H-I : \mu = 0,38 \text{ D} \quad \mu = \delta d \text{ (d : barycentre)}$$

La valeur de μ dépend de l'électronégativité des éléments constituant la molécule.

Valeur d'électronégativité : H 2,1 ; C 2,4 ; N 3 ; O 3,5 ; F 4 ; Cl 3 ; Br 2,8 ; I 2,4 . Avec l'Hydrogène et le Carbone, la liaison n'est pas polarisée.

b) Polarisabilité

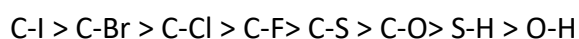
La polarisabilité traduit la mobilité des électrons dans une liaison c'est-à-dire la facilité ou la difficulté d'être arrachée. Elle traduit aussi la facilité avec laquelle un nuage électronique peut se déformer sous l'influence d'un champ extérieur. Les molécules riches en électrons sont plus polarisables

(alcènes, alcynes). Dans les molécules la polarisation induit la création des charges partielles.

Les molécules non saturées : les alcènes, les alcynes se déforment facilement que celles des systèmes saturés. Les systèmes insaturés sont prédisposés à la polarisation.

En conclusion, les liaisons faibles sont très polarisables. De plus les molécules avec de gros atomes : Br, S, I etc., sont plus polarisables (les électrons de la couche externe échappent à l'attraction du noyau).

Quand on descend dans le Tableau périodique, la polarisabilité augmente :



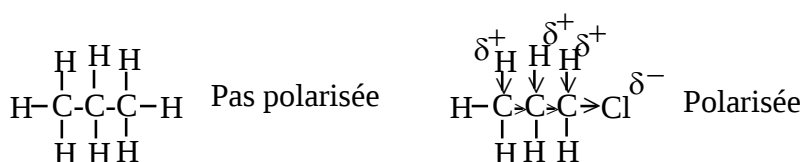
La polarité est liée à l'indice de réfraction : $n = V_{\text{air}}/V_{\text{matière}}$. Avec n élevé, la substance devient plus polarisable.

Exemple: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{-X}$

X	n	
F	1,3562	
Cl	1,4119	$n \text{ grand} \longrightarrow x \text{ grand}$
Br	1,4444	
I	1,4955	

2. Les effets électroniques

a. L'effet inductif



Avec $\searrow$, l'atome de carbone cherche à combler le déficit en électron causé par le Cl plus électronégatif. On peut alors dire que l'effet inductif est le drainage des électrons vers l'atome le plus électronégatif.

Exemple :

	Ka
$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{H}$	$1,8 \times 10^{-5}$
$\text{F}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{H}$	217×10^{-5}
$\text{Cl}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{H}$	155×10^{-5}
$\text{Br}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{H}$	136×10^{-5}
$\text{I}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{H}$	75×10^{-5}

Pour $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{H}$, $K_a = 1,6 \times 10^{-5}$, $-\text{CH}_3$ fait comme s'il injecte des électrons dans la molécule. Ce qui diminue le K_a .

On peut donc classer les molécules en 2 groupes :

-Inductif attracteur (-I)

F, Cl, Br, I, OH, -NH₂, -OR, -CN, NO₂, -NR₂

-Inductif donneur (+I)

-CH₃, Et, n-Pr, i-Pr, n-Bu, t-Bu, etc.

- Dans une molécule ne comprenant que des liaisons simples, l'effet inductif s'atténue au-delà de trois liaisons.

Exemple:

CH₃-COOH: 1,8 10⁻⁵; Cl-CH₂-COOH: 155 10⁻⁵; Cl-CH₂-CH₂-COOH: 8,5 10⁻⁵;

Cl-CH₂-CH₂-CH₂-COOH: 3,2 10⁻⁵, Cl-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-COOH: 2 10⁻⁵

- Par contre si la molécule comprend des doubles liaisons, l'effet inductif est transmis par ces doubles liaisons.

Exemple : Cl-CH₂-CH=CH-COOH : 126 10⁻⁵

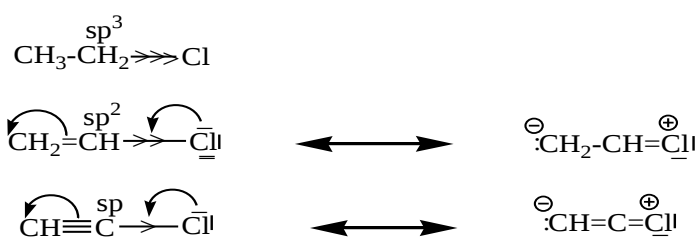
- L'effet inductif est cumulatif

CH₃-C(=O)-O-H : 1,8 10⁻⁵ Cl-CH₂-C(=O)-O-H : 155 10⁻⁵

Cl₂CH-C(=O)-O-H : 5000 10⁻⁵ Cl₃C-C(=O)-O-H : 22400 10⁻⁵

b. L'effet mésomère

C'est le déplacement des électrons dans les systèmes π conjugués ou des doublets non partagés dans les systèmes compliqués.

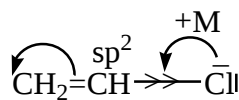


Il y a diminution de la polarité par un retour d'un doublet dans le sens contraire. Tout se passe comme si la liaison devient covalente.

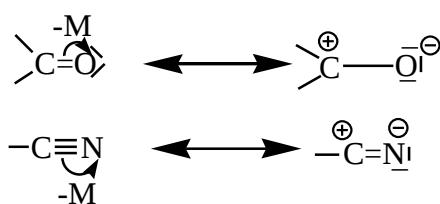
L'effet mésomère se manifestera toutes les fois qu'on aura des doublets non partagés sur un atome électronégatif fixés sur une double ou une triple liaison.

On distingue des groupes à effet mésomère donneur : +M et des groupes à effet mésomère attracteur : -M.

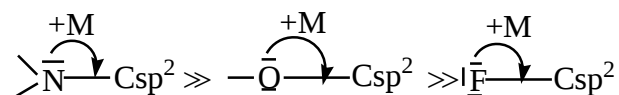
Effet donneur



Effet attracteur

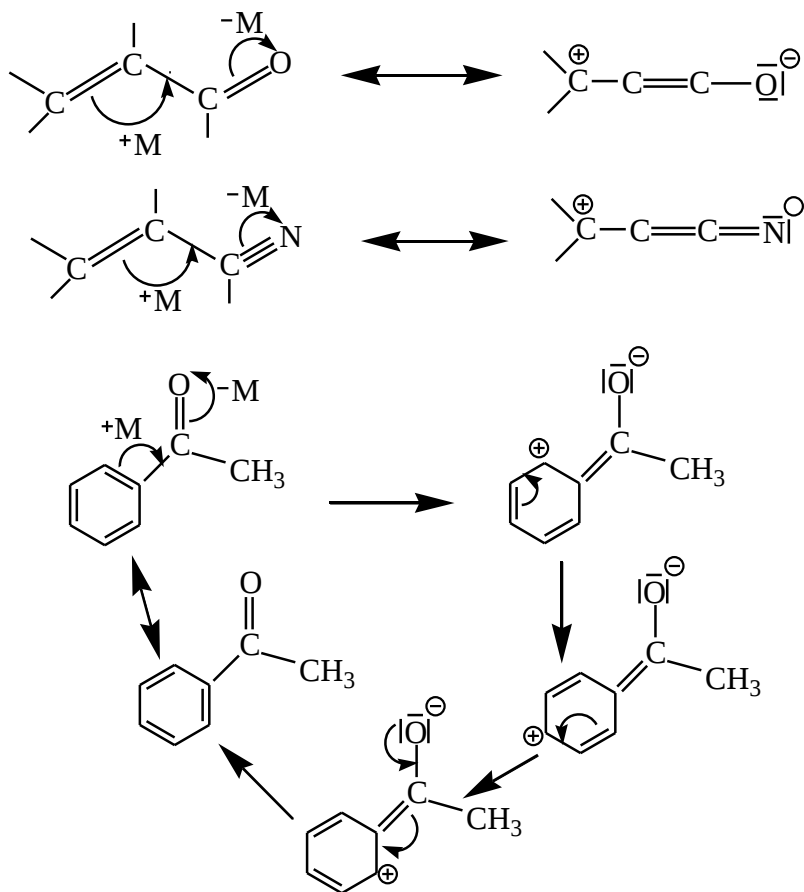


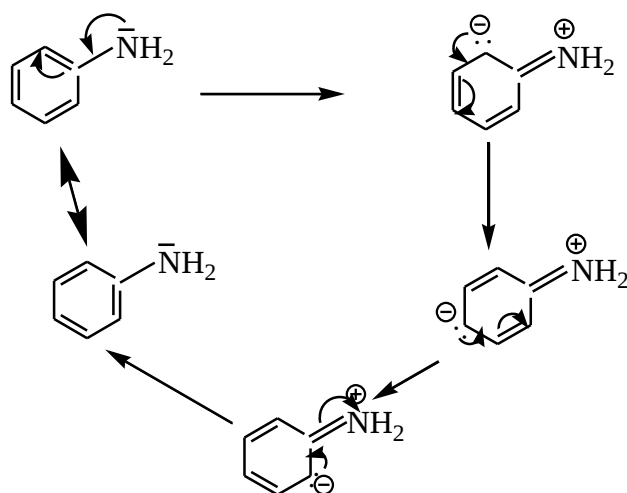
Dans une période, l'effet mésomère diminue de gauche à droite :



De N à F le doublet est donné difficilement. Plus un atome est électronégatif, plus il retient ses électrons et moins les partage avec les systèmes à électrons π .

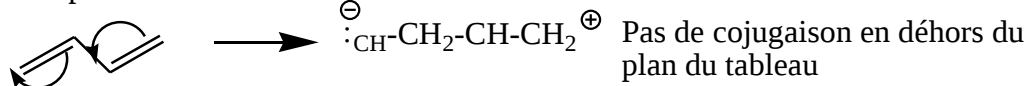
L'effet mésomère, c'est en général l'effet de partage :



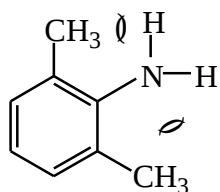


L'effet mésomère qui est la transmission des électrons ne peut se faire correctement que si la molécule est plane.

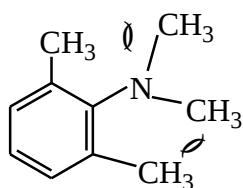
Exemple:



Autres exemples:

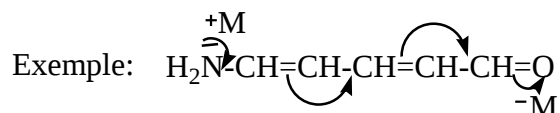


La conjugaison n'est plus possible, les 2 molécules méthyles par interaction avec les hydrogènes de -NH_2 l'empêchent.



Pas de mésométrie de conjugaison

L'effet mésomère peut se relayer le long d'une chaîne d'une molécule si celle-ci comporte des doubles liaisons ininterrompues conjuguées.



3 .Les acides et les bases

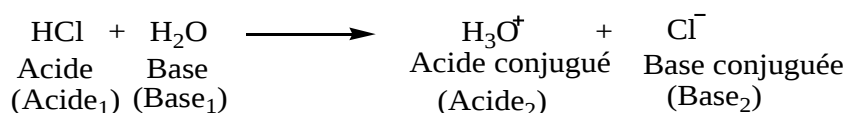
a. Rappels

D'après Arrhénius, un acide donne des ions H^+ et une base les ions OH^- en milieu aqueux.

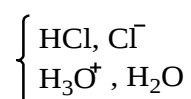
D'après Brönsted, un acide est une entité qui peut céder un proton à une molécule ou à un ion. Une base est toute entité pouvant accepter un proton provenant de toute autre molécule ou de tout autre ion.

Un acide réagira toujours avec une base et vice-versa. Au cours d'une réaction acido-basique, l'acide est transformé en sa base conjuguée et la base en son acide conjugué.

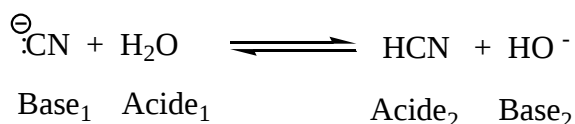
Exemple₁:



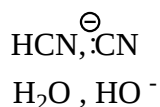
Couple acide et base conjugués



Exemple 2 :



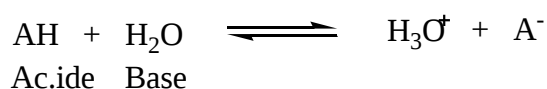
Couple acide base conjugué:



L'eau est amphotère et peut se comporter à la fois comme base et acide.

b. Règles déduites de la théorie de Brönsted

1°) Force des acides et des bases



La force des acides et des bases reste respectivement liée à la facilité avec laquelle il cède ou capte un proton. Un acide est d'autant plus fort qu'il a tendance à céder un proton à une base.

Plus l'acide est fort, plus il va se dissocier facilement. Plus l'acide est plus fort, plus l'équilibre se déplace vers à droite. Plus l'acide est fort, l'équilibre dans le sens 2 n'est pas plausible .



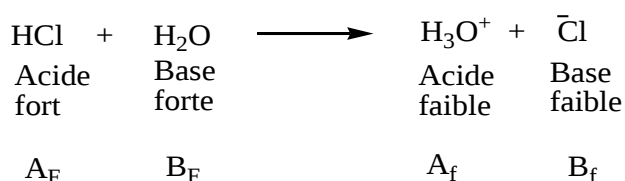
Plus l'acide est fort, plus sa base conjuguée est faible. Elle n'a pas la force nécessaire pour réagir avec l'acide conjugué pour produire une réaction inverse.

$\text{H}_2\text{O} \gg \text{Cl}^-$: l'eau est une base plus forte que l'ion chlore.

$\text{HCl} \gg \text{H}_3\text{O}^+$: HCl(acide) est plus fort que l' H_3O^+ (acide)

2°) Sens prépondérant d'une réaction acido-basique

Le sens prépondérant d'une réaction acido-basique est nécessairement celui qui donne naissance à l'acide et à la base les plus faibles.



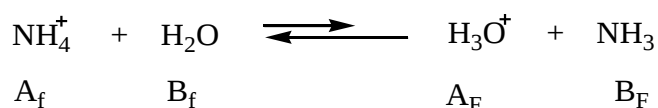
Soit la réaction:



Pour déterminer le sens de la réaction, on doit trouver la base faible et l'acide faible

H-O-H est moins basique que $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{H-N-H} \end{array}$

Ainsi, on a:

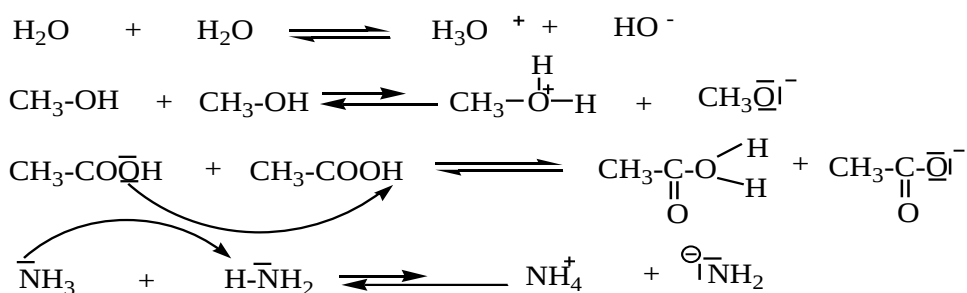


3°) Notion d'échelle d'acidité

Pour tout solvant les valeurs de pH atteintes sont déterminées et permettent de définir un domaine d'acidité. Dans le cas des solvants protolytiques, c'est-à-dire un solvant pouvant être le siège de l'équilibre de dissociation, le domaine d'acidité est par convention limité aux valeurs de pH=0 et pH = pK_s.



		pH
H_2O	0	14
MeOH	0	16,7
NH_3	0	22
$\text{CH}_3\text{-COOH}$	0	6,2



Dans l'eau la base la plus forte est OH^- et l'acide le plus fort est H_3O^+ . Lorsqu'on met un acide fort dans l'eau, il est complètement dissocié.

c. Rôle du solvant dans les équilibres acide-bases

1°) Phénomène de nivellement

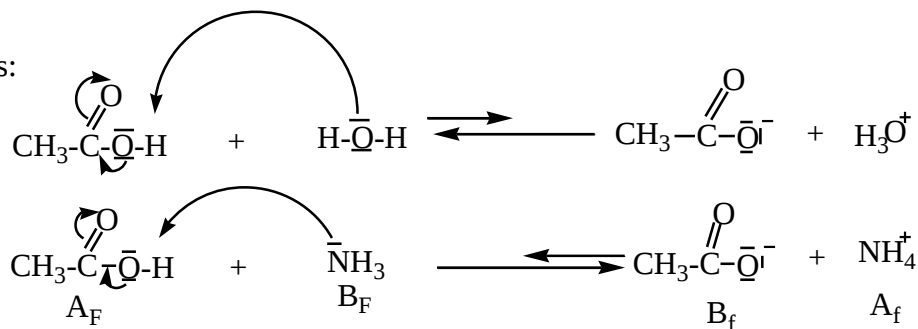
Quand on met dans l'eau deux acides forts, les deux acides se dissocient totalement. Il est impossible de dire lequel est fort ou faible. Pour y arriver, on utilise des solvants non aqueux et basiques.

Il ressort que la force d'un acide ou d'une base dépend beaucoup de la nature du solvant.

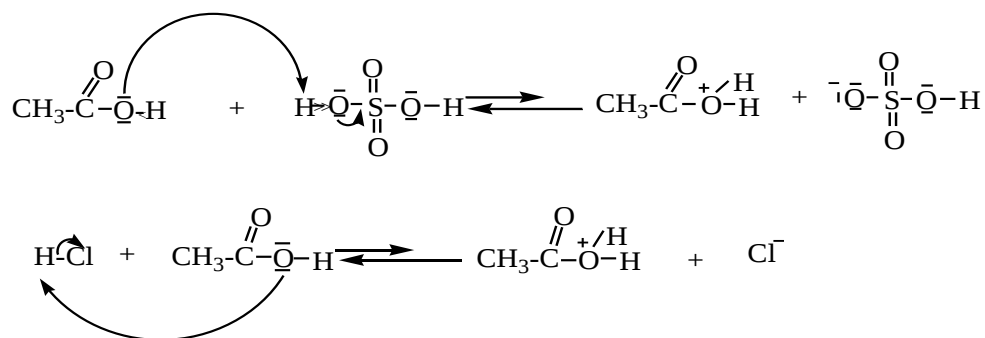
2°) Solvant de référence autres que l'eau

On utilise très peu l'eau comme solvant en chimie organique. La force d'un acide ou d'une base dépend du solvant. Plus le solvant de référence est basique plus l'acide opposé apparaîtra fort et vice versa.

Exemples:



L'acide acétique peut se comporter comme un acide faible ou un acide fort suivant le solvant dans lequel il est. Le solvant est le principal révélateur des propriétés acido-basique d'une molécule.



3°) Prédiction des forces relatives des acides et des bases d'après leur structure électronique.

Soit les molécules :

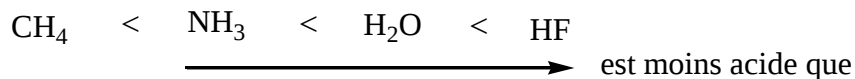


Comparer leur acidité et leur basicité :

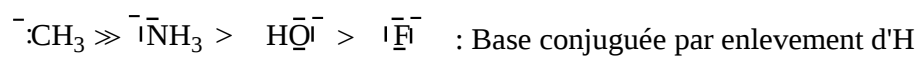
-Acidité :



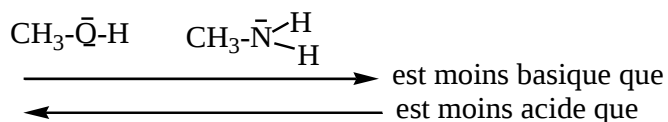
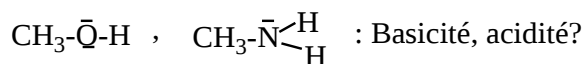
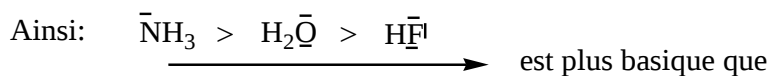
Les liaisons Hydrogènes (-H) sont polarisées dans le sens opposé



-Basicité :



$\xrightarrow{\hspace{1cm}}$ est plus basique que



Le facteur qui augmente l'acidité , baisse la basicité

d. Acide de Lewis

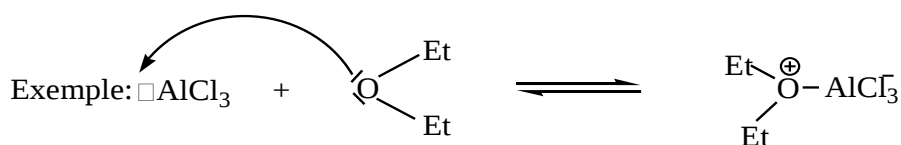
Selon Lewis, une base est une espèce chimique dotée au moins d'une paire d'électrons non liants.

L'acide est une espèce chimique dotée d'une lacune électronique.

Acides de Lewis: $\square\text{H}^+$, $\square\text{Na}^+$, $\square\text{BF}_3$, $\square\text{ZnCl}_2$

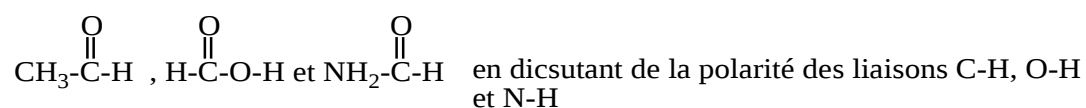
Bases de Lewis: NH_3 , ^-H , ^-Cl ,

Ici la réaction acido-basique est l'établissement d'une liaison acide-base par l'intermédiaire des électrons non liants de la base, contrairement au cas précédent.



4. Exercices

1. Comparer l'acidité des trois molécules :



2. Comparer la basicité de l'aniline et de la benzylamine

3. Expliquer l'ordre d'acidité observé pour les acides carboxyliques suivants :

	$K_a \times 10^5$
$\text{CH}_3\text{-COOH}$	1,75
FCH_2COOH	260
ClCH_2COOH	136
BrCH_2COOH	125
ICH_2COOH	67

4. Donner les formes mésomères de l'aniline

5. L'acide chlorhydrique est un acide fort dans l'eau. Trouver un solvant dans lequel il se comporte comme un acide faible. On écrira, dans chaque cas, les équations.

6. On donne les Pka des acides carboxyliques suivants :

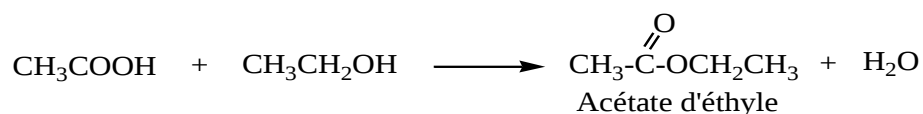
a) acide benzoïque : 4,2 ; b) acide P-méthylbenzoïque : 4,36 ; c) acide P-nitrobenzoïque : 3,41

d) acide P-méthoxybenzoïque : 4,47

Classez ces composés par ordre de basicité décroissante.

CHAPITRE IV: REACTIONS ET REACTIFS

Une réaction est l'ensemble des transformations qui se produisent quand un réactif attaque un substrat organique en formant des produits.



Avant, l'étude de la chimie organique se faisait en considérant simplement les différents types de substrats (hydrocarbures, dérivés halogénés, etc.). Et depuis, les progrès réalisés dans la connaissance des mécanismes réactionnels permettent aujourd'hui de faire cette étude par la considération des réactions rencontrées dans la chimie organique.

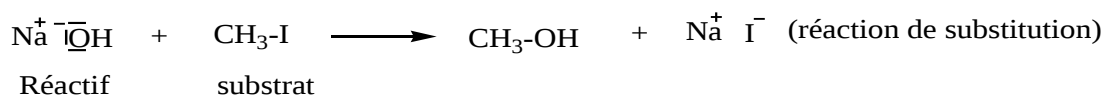
La classification pour écrire différentes classes de réaction repose premièrement sur le bilan de la réaction (substitution, addition, élimination, réarrangement) ou sur le mode de formation de la nouvelle liaison (liaisons ionique, radicalaire), ou regarder au niveau de la structure électronique de l'atome de carbone du substrat sur lequel se produit la réaction (carbone sp^3 , sp^2 , aromatique, etc.).

1. Classification des réactions.

On distingue 4 classes de réactions selon le bilan au niveau du substrat.

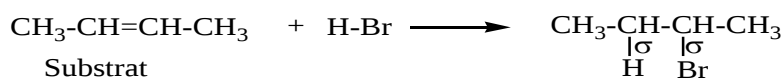
1°) La réaction de substitution

Un atome ou un groupe d'atomes remplace un groupe d'atomes ou un autre atome.



2°) Réaction d'addition

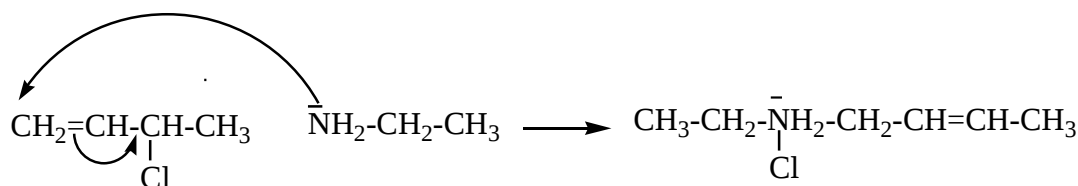
Elle va se faire sur un substrat insaturé, c'est-à-dire qui possède un ou plusieurs liaisons insaturées. On va transformer une liaison π en deux liaisons σ .



3°) Réaction d'élimination

C'est une réaction inverse de la réaction d'addition.

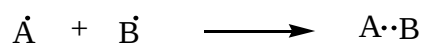
4°) Réaction de réarrangement



2. Mode de formation des liaisons au cours des réactions

Une liaison se forme généralement par l'échange d'un doublet d'électrons entre deux atomes. Cet échange peut se faire soit par mise en commun par les deux atomes des deux électrons de liaison selon deux processus différents

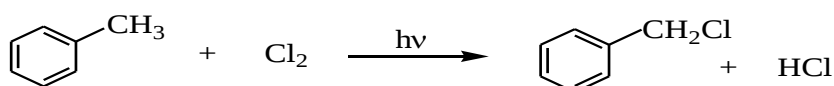
1°) Le processus homolytique ou radicalaire au cours duquel chacun des atomes apportent un électron.



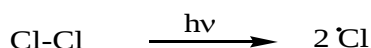
Dans le processus inverse, la rupture de la liaison $A \cdot B$ se passe homolytiquement.

Les réactions s'effectuant homolytiquement sont appelées réactions HOMOLYTIQUES ou RADICALAIRES. De telles réactions sont généralement initiées soit par la lumière soit par la chaleur ou un générateur de radicaux.

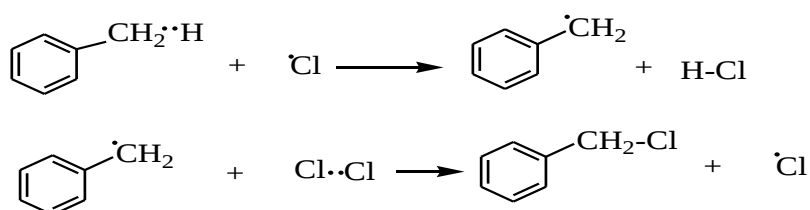
Quand elles sont initiées par la chaleur, elles sont thermiques. Elles sont photochimiques, catalytiques quand elles sont initiées par la lumière et un générateur de radicaux respectivement



a. Initiation :



b. Propagation :



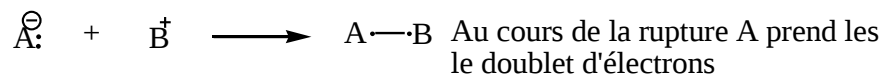
La réaction peut se répéter n fois.

c. Terminaison



2°) Processus hétérolytique ou ionique

La nouvelle liaison est formée par la mise en commun entre les deux atomes du doublet apporté par un seul atome.



Ces réactions sont très sensibles à la polarité du solvant contrairement aux réactions homolytiques.

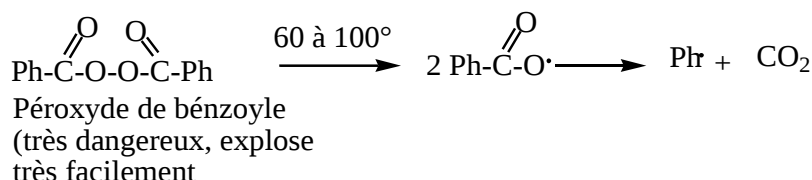
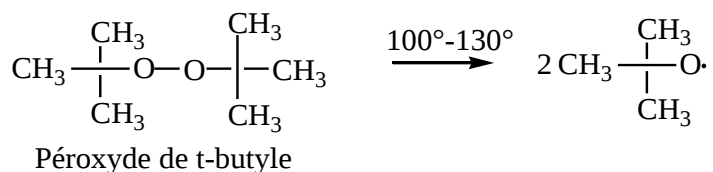
3. Différents types de réactifs

Aux deux modes de formation de liaisons correspondent aussi deux types de réactifs

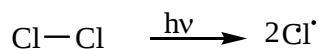
i) Les réactifs radicalaires

Ce sont des atomes ou groupes d'atomes possédant un nombre impair d'électrons. Ils sont très rares et sont généralement formé au cours d'une étape d'initiation (catalytique, thermique ou photochimique).

Exemple: Initiation thermique



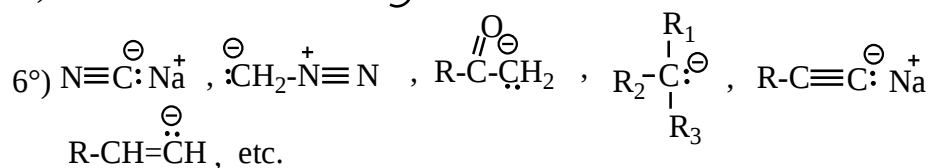
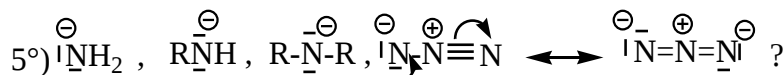
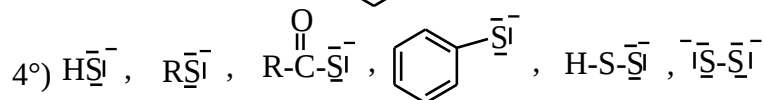
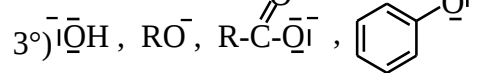
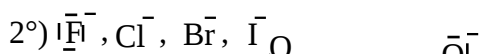
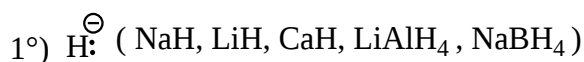
Initiation photochimique



ii) Réactifs ioniques ou polaires

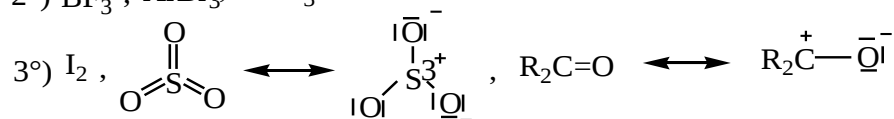
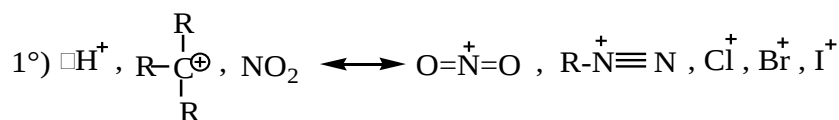
Les réactifs qui fournissent le doublet de la nouvelle liaison sont appelés réactifs nucléophiles. Par contre les réactifs recevant le doublet d'électrons issus du substrat sont appelés électrophiles.

a. Réactifs nucléophiles



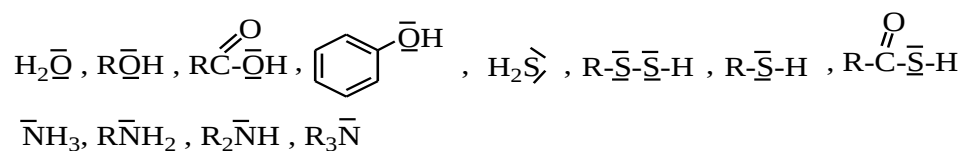
1°) Hydrures, 2°) halogénures, 3°) composés oxygénés, 4°) soufrés, 5°) azotés, 6°) carbonés

b. Réactifs électrophiles



1°) ions positifs, 2°) acides de Lewis, 3°) molécules polarisables

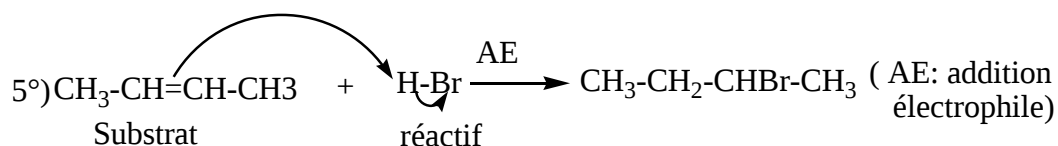
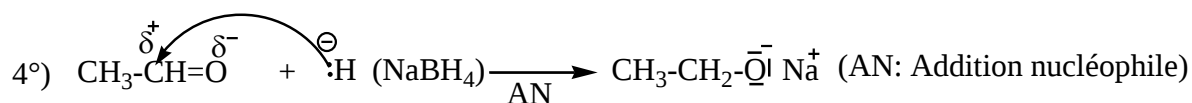
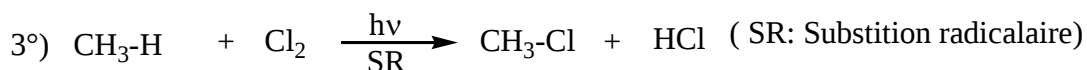
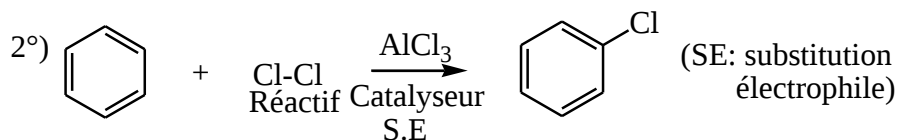
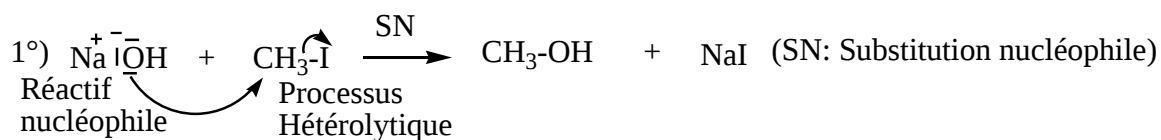
iii) Réactifs neutres



4. Réactions électrocinétiques

Le bilan de la réaction étant défini (substitution, addition,), la nature du réactif étant précisé, on peut ainsi classer les réactions en faisant intervenir la structure du carbone du

substrat au niveau duquel se produit la réaction.

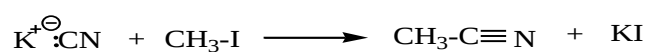


NB. :

- Les alcanes se prêtent mieux aux réactions radicalaires car les liaisons ne sont pas polarisées
- Les alcènes, alcynes se prêtent mieux aux réactions d'addition riches en électrons
- Les produits aromatiques se prêtent mieux aux réactions de substitution électrophile
- Les halogènes et dérivés halogénés se prêtent mieux aux réactions de substitution nucléophiles
- Les aldéhydes et les cétones se prêtent mieux aux réactions d'addition nucléophile.

5. Exercices

1. On donne la réaction :



a) Indiquer par des flèches les transferts de doublets

b) Pourquoi la réaction a-t-elle lieu dans ce sens et non pas en sens inverse ?

c) Dans quel groupe classez-vous cette réaction ?

2. Donner une liste aussi complète que possible des réactifs nucléophiles azotés. A quoi servent-ils ?

On donnera un exemple de leur réaction en précisant:

a) à l'aide des flèches le sens de déplacement des électrons.

b) le type de réactions auxquelles ils se prêtent.

3. Soit la molécule de 3-bromopentane.

a) Utilisant les conventions habituelles indiquer la polarité de C₂-H, C₃-Br.

b) Dédurre de ce qui précède la nature des réactifs susceptibles d'attaquer ce substrat et quels types de réactions il peut donner

c) Le benzène peut-il être attaqué par les mêmes réactifs et donner les mêmes types de réactions que dans 2 ? Pourquoi ?

Références Bibliographiques

1. Paul Arnaud : Chimie Organique : Cours de Premier Cycle universitaire, 16^e édition : Auteur : Dunod (August, 1997).
2. TD Chimie Organique : DEUG Sciences, Paul Arnaud (Auteur).
3. Chimie Organique, Auteur : Graham Salomons T.W. & CRAIG FRYHLE