

Filière : SMP- S3

Module : Chimie Organique Générale

Cours de  
**CHIMIE ORGANIQUE GENERALE**

## Module : Chimie organique générale

ii **Chapitre 1:** Eléments de nomenclature : nomenclature des hydrocarbures, nomenclature des composés fonctionnels.

iii **Chapitre II :** Stéréo-isomérie :

- Représentations conventionnelles ;
- Stéréo-isomérie conformationnelle: *chaîne ouverte, conformations des cycles*

Stéréo-isomérie configurationnelle: *chiralité, énantiomérie ; diastéréoisomérie*

- classification séquentielle de Cahn Ingold Prelog. Configurations absolues et configurations relatives.

2

m **Chapitre III :** Effets électroniques:

- Effet inductif
- Effet Mésonère - résonance
- Aromaticité

ni **Chapitre IV :** Généralités sur la réaction :

- Les intermédiaires réactionnels: carboèations, carbanions, radicaux
- Nucléophilie et électrophilie .

Ce cours a été élaboré en collaboration avec les professeurs :

A. BENNAMARA et A. ABOURRICHE

3

## INTRODUCTION

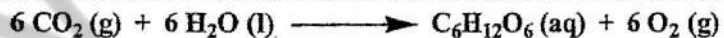
m La **chimie organique** est la chimie des composés de l'**élément** carbone. Elle concerne tous les composés **chimiques** contenant le carbone à l'exception de **quelques** substances qui ne sont pas des composés **organiques** bien qu'elles contiennent l'élément carbone.

La 1<sup>ère</sup> réaction chimique organique fut en 1828 par Friedrich WÖHLER (allemand) : Synthèse de l'Urée ( $\text{NH}_2\text{C}=\text{O}$ ).

Les **Marcelin Berthelot** (1827-1907) ; **William Perkin** (1838-1907) ; **Emile Fischer** (1852-1919) ; **Robert B. Woodward** (1917-1979), Prix Nobel en 1965 ; **Jean-Marie Lehn** (1939-), Prix Nobel en 1987

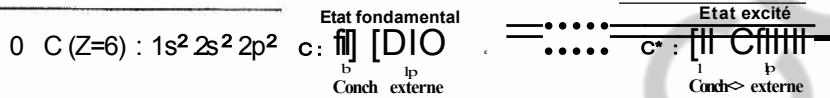
## Ressources naturelles

m Grâce à la chlorophylle, les végétaux sont capables, en utilisant l'énergie solaire, de transformer le carbone minéral (venant du dioxyde de carbone atmosphérique) en carbone organique (dans les glucides):



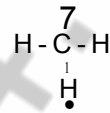
m Ressources fossiles provenant de la décomposition d'organismes vivants : charbon, pétrole, gaz naturel.

## Représentations des molécules



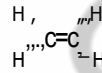
### C peut former 4 liens covalents:

- 4 liaisons covalentes simples: Carbone tétravalent (Hybridation  $sp^3$ ). Ex: le méthane  $CH_4$

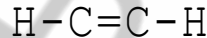


- 2 simples et 1 double: Carbone trigonal (Hybridation  $sp^2$ ).

Ex: l'éthylène  $C_2H_4$



- 1 simple et 1 triple ou 2 liaisons doubles: Carbone digonal (Hybridation  $sp$ ). Ex: l'acétylène



## Formule brute

11 Une molécule organique peut contenir les éléments suivants: C, H, O, N, Cl, Br, I, S, P... Na, Li, Cu, Mg, Zn, Fe, Co, Cd, Pb....

11 Une formule brute indique la nature et le nombre d'atomes présents dans la molécule:



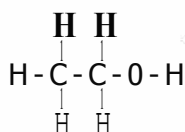
**X= Halogène ou autre atome**

• **Halogènes**: - Groupe VIIB (F, Cl, Br, I)

- Structure externe:  $ns^2 np^5$

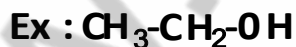
## Formule développée plane

Elle fait apparaître tous les atomes dans le même plan et toutes les liaisons entre ces atomes. Les angles entre les liaisons sont de  $90^\circ$ .



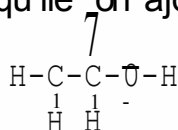
## Formule semi-développée

Elle dérive de la formule développée plane par suppression des liaisons mettant en jeu l'hydrogène.



## Formule de Lewis (ou représentation de Lewis)

Elle est du même type que la formule développée plane à laquelle on ajoute les doublets non liants.



## Formule (ou représentation) topologique

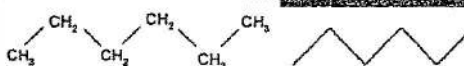
11 La chaîne carbonée est représentée par une ligne brisée. Chaque extrémité de segment représente un atome de carbone portant autant d'atomes d'hydrogène qu'il est nécessaire pour satisfaire à la règle de l'octet. Les atomes autres que le carbone sont représentés avec les atomes d'hydrogène qu'ils portent.



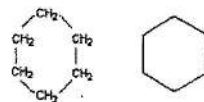
10

## Les trois types de chaînes carbonées.

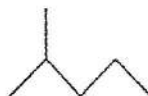
Chaîne linéaire



Chaîne cyclique



Chaîne ramifiée



**Remarque:** La chaîne carbonée est dite saturée si elle ne présente que des liaisons simples C-C.

Elle est dite insaturée si elle présente au moins une liaison multiple (double et/ou triple liaison).

11

# Chapitre 1: Nomenclature

Généralement, les molécules organiques sont constituées d'une chaîne d'atomes de carbone (chaîné carbonée) sur laquelle viennent se fixer soit des atomes d'hydrogène soit des groupements d'autres atomes. Chacun de ces groupements permet de déterminer la fonction organique d'une molécule. Il peut y avoir plusieurs fonctions pour une molécule.

## Substrat-Fonction

12

	Nom de la fonction ou du groupement	Structure du groupement
Sans hétéro-atome*	Alcane (liaisons simples ; C hybridé en sp <sup>3</sup> )	$C_nH_{2n+2}$
	Alcène (liaisons doubles ; C hybridé en sp <sup>2</sup> )	$C_nH_{2n}$
	Alcyne (liaisons triples ; C hybridé en sp)	$C_nH_{2n-2}$ $H-C\equiv C-H$
	Aromatique	<i>O</i>

13

Avec des hétéro-atome	Alcool	$\begin{array}{c} 1 \\   \\ -C-@-H \\   \\ 1 \end{array}$
	Acide carboxylique ;	$-C(=O)-OH$
	Ester; Amide	$\begin{array}{c} \text{ii}' \\   \\ -C(=O)-C- \\   \quad   \\ 1 \quad 1 \end{array}$
	Amine	$\begin{array}{c} 1 \\   \\ -C-N- \\   \quad   \\ 1 \quad J \end{array}$
	Cétone ; Aldéhyde	$\begin{array}{c} O \\    \\ -C- \end{array}$ $\begin{array}{c} O \\ // \\ -C-H \end{array}$

Un **hétéroatome** est un atome **autre que le carbone**.

Ex: O, N, S...

Les règles de nomenclature sont établies par un organisme international, **l'UICPA** (Union International de Chimie Pure et Appliquée, souvent désigné par son terme anglais **IUPAC**). On utilise cependant aussi des noms particuliers, consacrés par l'usage, mais non conformes à la nomenclature systématique.



## Principe général :

Le nom attribué à une molécule se construit par la réunion, dans un ordre et selon des règles à l'entière strictement déterminées, d'éléments traduisant chacune une de ses particularités. Cette construction s'effectue en deux étapes :

- On établit d'abord le nom de la chaîne carbonée qui constitue la base du nom du composé.
- On ajoute ensuite des préfixes et/ou des suffixes, ainsi que des indices numériques indiquant la nature et la position sur la chaîne des atomes ou groupes particuliers.

16

## 1-1- Nomenclature des alcanes :

Les alcanes sont des hydrocarbures saturés ( $C_nH_{2n+2}$ ).

Leur nomenclature se termine par : **ane**

Les noms des 12 premiers alcanes linéaires sont donnés sur le tableau suivant. Leurs racines révèlent le nombre d'atomes de carbone présents dans la chaîne, excepté pour les 4 premiers.

17

Nombre d'atomes de Carbone	Nom	Formule $C_nH_{2n+2}$	Nombre d'atomes de Carbone	Nom	Formule
1	Méthane	$CH_4$	7	Heptane	$C_7H_{16}$
2	Ethane	$C_2H_6$	8	Octane	$C_8H_{18}$
3	Propane	$C_3H_8$	9	Nonane	$C_9H_{20}$
4	Butane	$C_4H_{10}$	10	Décane	$C_{10}H_{22}$
5	Pentane	$C_5H_{12}$	11	Undécane	$C_{11}H_{24}$
6	Hexane	$C_6H_{14}$	12	Dodécane	$C_{12}H_{26}$

18

On appelle **groupe alkyle** un groupe qui résulte de l'enlèvement d'un hydrogène à partir d'un alcane. Ils sont nommés en remplaçant la terminaison -ane par **-yle**.

$CH_3-$  : groupe ou groupement **méthyle**

$C_2H_5-$  : groupe ou groupement **éthyle**

$C_3H_7-$  : groupe ou groupement **propyle**

19

## Régies de nomenclature des alcanes ramifiés

### m Règle N° 1

- Il faut repérer et nommer la chaîne la plus longue possible au sein de la molécule.
- Si une molécule présente deux ou plusieurs chaînes d'égale longueur, on choisit comme substrat la chaîne qui porte le plus grand nombre de substituants.

Exemple 

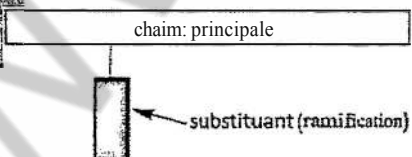
Exemple,



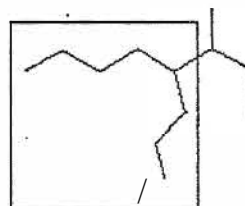
20

### m Règle N° 2

- Nommer tous les groupes carbonés attachés sur la plus longue chaîne en tant que substituants alkyles.
- Si la chaîne du substituant est elle même ramifiée la même règle s'applique: on recherche d'abord la chaîne la plus longue puis on nomme toutes les annexes.



Exemple :

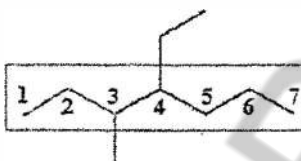


21

### Règle N° 3

- Numérotter les carbones de la chaîne la plus longue en commençant par l'extrémité la plus proche d'un substituant.
- Si deux substituants sont à égale distance des deux extrémités de la chaîne, on se base sur l'alphabet pour décider du sens de la numérotation du substrat.

Ex :

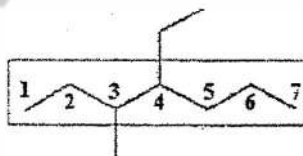


E précède M

### II Règle N° 4

- Ecrire le nom de l'alcane en arrangeant tout d'abord tous les substituants par ordre alphabétique (chacun étant précédé, à l'aide d'un tiret, du numéro de l'atome de carbone auquel il est attaché), puis en y adjoignant le nom du substrat.

Ex :

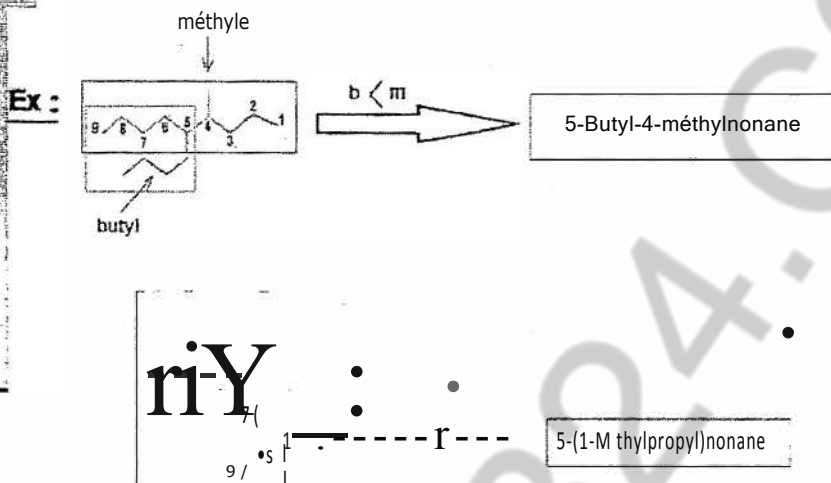


4-Ethyl-3-méthylheptane

*!yf.*

3-Ethyl-7-méthylnonane

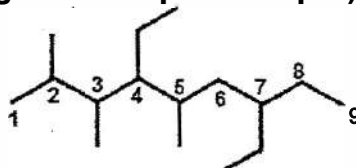
3



24

- Lorsqu'une molécule contient un même substituant en plusieurs exemplaires, on fait précéder le nom de celui-ci par un préfixe : di, tri, tétra,.....
- (ces préfixes ne sont pas pris en compte dans l'arrangement alphabétique).

Ex:



4,7-Diéthyl-2,3,5-triméthylnonane

25

**Remarque:**  
**Nomenclature des Halogénures  
d'alkyles**

- Halogènes : - Groupe VIIB (F, Cl, Br, I)
- Structure externe :  $ns^2 np^5$

**R-X : R = Radicale alkyle ; X = halogène**

**Ex :  $CH_3 Br$  : Bromure de méthyle**

**$C_2H_5-I$  : Iodure d'éthyle**

26

- L'halogène est considéré comme un substituant fixé au squelette de l'alcane.
- Les halogénures d'alkyle sont nommés en harmonie avec les règles qui s'appliquent à la nomenclature des alcanes, le substituant halogéné, nommé ainsi groupement halogéno, étant considéré de la même manière qu'un groupe alkyle.

e Exemples:

**1-Bromopropane : Br-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>**

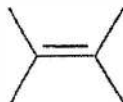
**2-Bromo-1-chloropentane :**



28

## 1-2- Nomenclature des alcènes :

e Les alcènes sont des hydrocarbures insaturés (C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>).



mi Leur nomenclature se termine par: ène

**ou Suffixe : ène**

29

## Régies de nomenclature des alcènes

i) **Règle 1** : Rechercher la plus longue chaîne qui contient la double liaison.

ii) **Règle 2** : Localiser la double liaison dans la chaîne principale en commençant la numérotation par l'extrémité la plus proche de la double liaison.

iii) **Règle 3** : Les substituants et leurs positions sont ajoutés sous forme de préfixes au nom de l'alcène.

Si la chaîne de l'alcène est symétrique, il faut numérotter la chaîne dans le sens qui donne au premier substituant rencontré le plus petit chiffre possible.

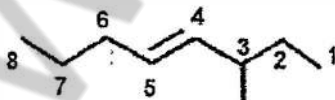
Le 1<sup>er</sup> alcène : l'éthylène  $C_2H_4$

30

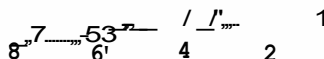
Ex:

1 3

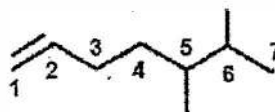
Hex-2-ène



3-Méthyl-oct-4-ène



Oct-3-ène



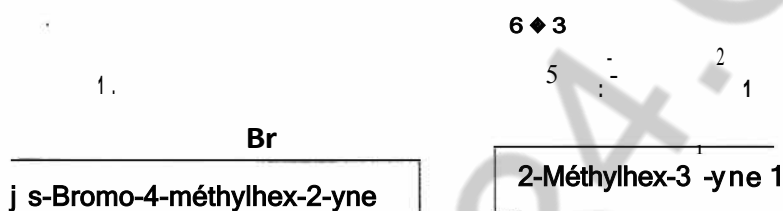
5,6-Diméthylhept-1-ène

31





Exemples :



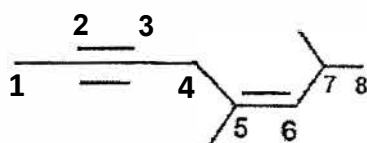
34

Dans la nomenclature IUPAC un hydrocarbure contenant à la fois une double et une triple liaison est appelé un alcényle. La chaîne est numérotée à partir de l'extrémité la plus proche de l'un ou l'autre de ces groupes fonctionnels.

Lorsque la liaison double et la liaison triple sont à des distances égales au niveau des extrémités, on attribue à la liaison double le plus petit indice.

35

### Exemples :



1-Hept-2-én-5-yn"e



1Hept-2-én-5-yn"e

36

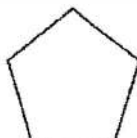
## 1-4-Nomenclature des composés cycliques

### a Préfixe : cyclo

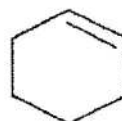
Ex :



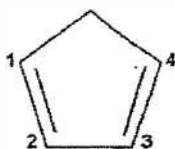
Cyclohexane



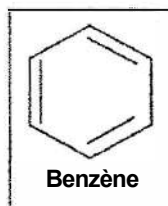
Cyclopentane



Cyclohexène



Cyclopenta-1,3-diène

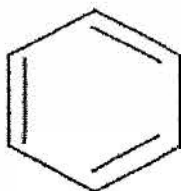


Benzène

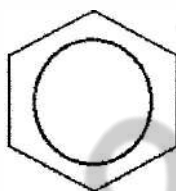
37

## Composés benzéniques

Le benzène est une molécule plane et aromatique (Nb impaire de doubles liaisons ou nb paire d'e- $\pi$ )



Benzène

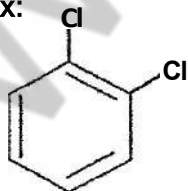


Benzène

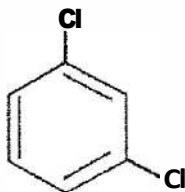
**Le Benzène : 3 liaisons doubles et 6 e- $\pi$  => Composé aromatique**

Il y a 3 arrangements possibles pour les dérivés disubstitués du benzène :

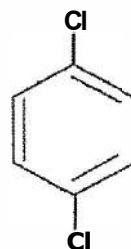
Ex:



1,2-Dichlorobenzène  
ortho-Dichlorobenzène  
o-Dichlorobenzène

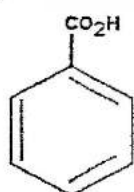


1,3-Dichlorobenzène  
méta-Dichlorobenzène  
m-Dichlorobenzène

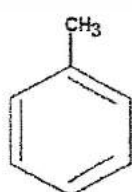


1,4-Dichlorobenzène  
para-Dichlorobenzène  
p-Dichlorobenzène

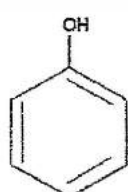
**Exemples** : quelques composés aromatiques utilisés souvent en chimie organique :



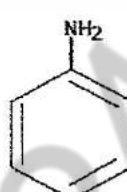
Acide benzoïque



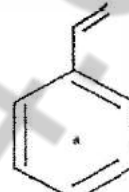
Toluène



Phénol



Aniline



Styrène

40

## 1-5- Nomenclature des composés fonctionnels

### A- Alcools : $R-OH$ $R : \text{tH}$

Dans la chaîne carbonée, on numérote les atomes de carbone en commençant par l'extrémité la plus proche du groupe OH.

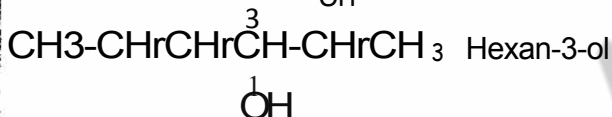
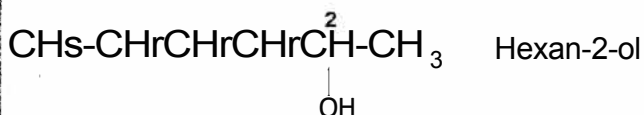
**Nomenclature** : le nom d'un alcool se termine par **ol**.

un alcool issu des alcanes se nomme :

**Alcanol**

41

Ex :



(iv)

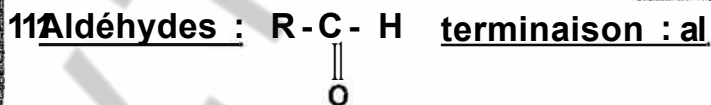
ii. J



En tant que substituant, le groupe OH est appelé  
**hydroxy**

42

## 1-6- Aldéhydes et cétones



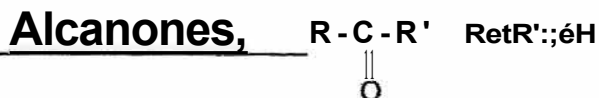
0 Aldéhyde : Dérivé des alcane : Alcanal

L'indice 1 de la chaîne carbonée est affecté  
au carbone carbonyle C=O de l'aldéhyde

EX:

43

Les cétones sont appelées des

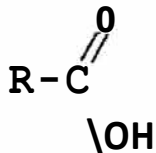


la terminaison -e du nom de l'alcane étant remplacée par : **-one**

On numérote la chaîne de manière à attribuer le plus petit nombre possible au carbone du groupement carbonyle, sans tenir compte de la présence d'autres substituants ou d'autres groupes fonctionnels.

## 17-Acides carboxyliques

Le système IUPAC construit les noms des acides carboxyliques en rajoutant le suffixe **-oïque** et en faisant précéder le tout par le mot **acide**. La chaîne de l'**acide alcanoloïque** est numérotée en assignant le **n°1 au carbone carboxylique** et en positionnant tous les substituants tout au long de la plus grande chaîne carbonée incluant obligatoirement le groupe **-COOH**.



## Classement des fonctions organiques

Dans le tableau suivant, les fonctions sont classées par ordre de priorité décroissante de haut en bas (ou par ordre de priorité croissante du bas vers le haut :



Ordre de priorité croissante



Fonction	Prioritaire (suffixe)	Non prioritaire (préfixe)
Acide carboxylique	Acide alcanoïque	(u-tn:xy (C <sub>0</sub> H)
nitrile	Alcanonitrile	Cy,mo- (C = N)
Aldéhyde	Alcanal	Formyl- (-CHO)
Cétone	Alcanone	Oxo-(=O)
Alcool	Alcanol	Hydroxy- (OH)
Amine	Alcylamine	Amino- (NH <sub>2</sub> , NHR, NR <sub>2</sub> )
Halogéné	-	Halogéno-

48

## Chapitre II : Stéréochimie ou Stéréoisomérisation

### Isomérisation

L'isomérisation est la relation entre des substances ayant la même formule brute mais des formules développées différentes.

Formule brute :  $C_3H_6O$

t, - pi



On distingue deux types d'isomérisation :

A : L'isomérisation plane (structurale ou de constitution).

B : L'isomérisation stérique ou stéréochimie ou stéréoisomérisation.

50

### A- Isomérisation structurale (ou de constitution)

on distingue trois types :

#### 1° Isomérisation de chaîne

Deux isomères de chaîne ont des squelettes carbonés différents.

**Ex:**

51

## 2°) Isomérisation de position

Deux isomères de position ne diffèrent que par la position d'un atome ou groupement d'atomes.

Ex:

Les isomères de chaîne et de position ont des propriétés chimiques semblables, mais des propriétés physiques différentes.

52

## 3°) Isomérisation de fonction

Les isomères de fonction ont des fonctions différentes. Ils ont donc des propriétés chimiques et physiques différentes.

Ex:

53

## B- L'isométrie stérique ou stéréochimie ou stéréoisométrie

= La stéréochimie est la chimie dans l'espace tridimensionnel. Elle s'occupe de la géométrie tridimensionnelle des molécules.

ti  
ff

ii) Les stéréoisomères sont des isomères qui ne diffèrent que par la disposition de leurs atomes dans l'espace.

54

ii L'isométrie stérique est de deux types :

Isométrie de conformation

Isométrie de configuration :

/ Isométrie optique

Isométrie géométrique

55

# 1- Représentation des molécules organiques

Pour étudier la stéréochimie des molécules, on utilise différentes représentations :

mi **La représentation projective (représentation de Cram)**: mettre en évidence les carbones asymétriques (carbone porteur de 4 substituants différents).

li **La représentation de Newman** : étudier les équilibres conformationnels (libre rotation autour d'une liaison simple: C-C).

mi **La représentation de Fischer** : utilisée essentiellement en biochimie.

56

## 1-a- Représentation projective

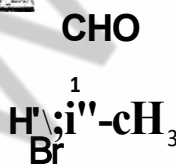
mi A partir d'un carbone  $sp^3$  on représente :

- deux liaisons situées dans le plan de la figure ( faisant entre elles un angle de  $109^\circ$  )

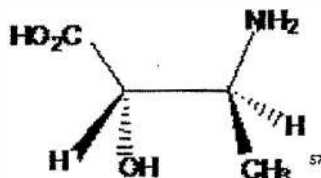
- deux autres liaisons « hors du plan » :

\* l'une située devant

\*\* l'autre située en arrière du plan.

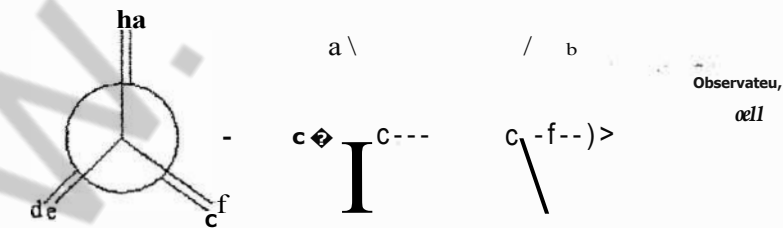
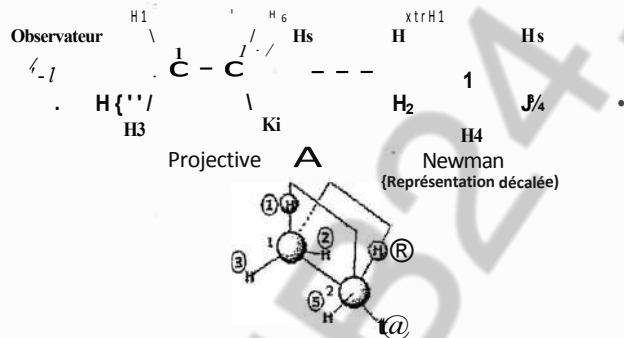


-- liaison dans le plan  
- liaison en arrière du plan  
- - - - - liaison en avant du plan



## 1-b- Représentation de NEWMAN

On représente par un point le carbone situé vers l'observateur et par un cercle le carbone situé vers l'arrière. Les liaisons restantes sont vues selon trois segments de droite faisant entre eux un angle de  $120^\circ$ .



Représentation  
éclipsée

59

## 1-c- Représentation de FISCHER (Emil FISCHER Prix Nobel 1902)

On transforme la représentation projective en projection en croix.

Par convention, dans une représentation de Fischer :  
un trait vertical correspond aux liaisons en arrière du plan de la feuille (ou dans le plan).

un trait horizontal correspond aux liaisons en avant du plan de la feuille.

- Très souvent, la chaîne principale est dessinée verticalement en plaçant en haut le groupement de plus petit indice.

α

- Trait vertical : liaison en arrière du plan  
ou dans le plan

- Trait horizontal : liaison en avant du plan

- la chaîne principale est verticale avec en haut le groupement de plus petit indice

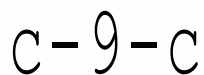
Exemple : D-Alanine

61

## 2- Isomérisme conformationnelle

### 2-a- Conformations des composés acycliques

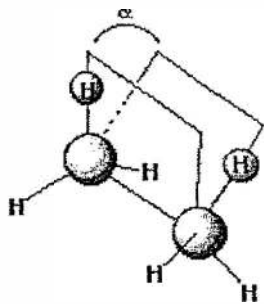
Etude des équilibres conformationnels grâce à la libre rotation autour de la liaison simple C-C.



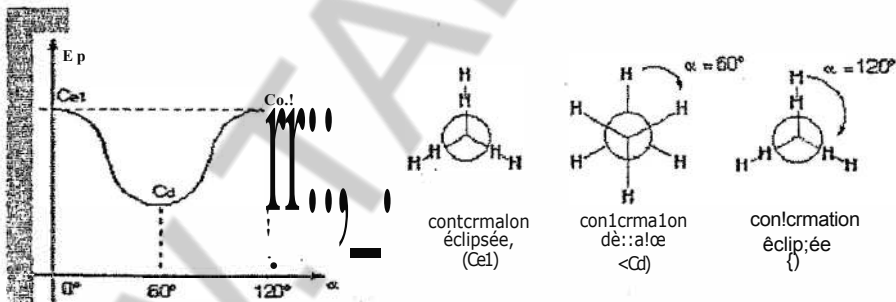


m **Exemple 1 : Ethane CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>**

Considérons l'angle dièdre  $\alpha$  et examinons la courbe de l'énergie potentielle de cette molécule quand  $\alpha$  varie de 0° à 120°.



84

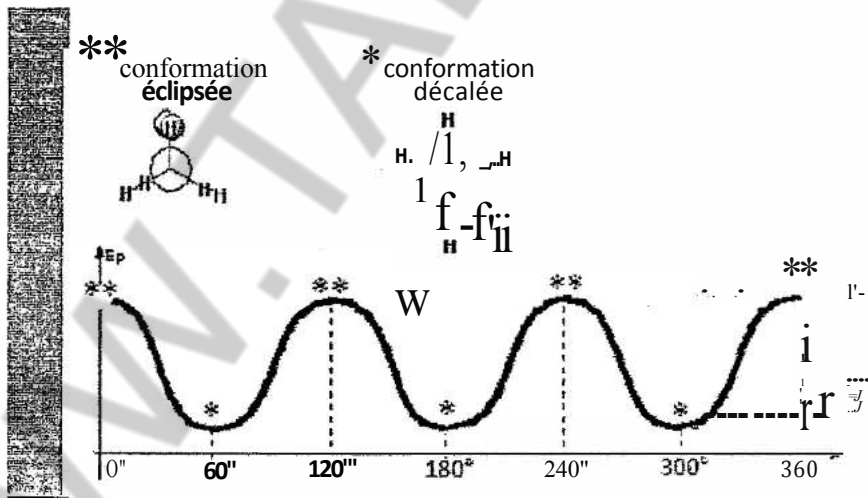


- On passe d'une conformation à une autre par rotation autour de la liaison C-C.
- On observe à l'aide de la représentation de Newman : **deux conformations éclipsées et une conformation décalée.**

66

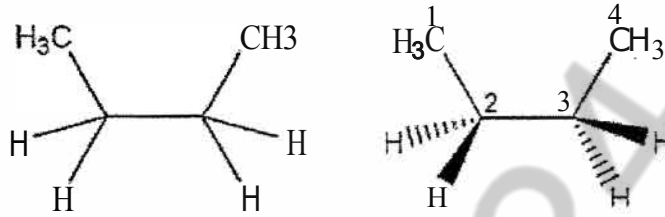
Sur  $360^\circ$  : on observe trois conformations-décalées et trois conformations éclipsées.

- En fait, il existe une infinité de conformations entre  $a = 0^\circ$  et  $a = 360^\circ$ .
- On passe d'une conformation à une autre conformation par rotation autour de la liaison C-C.
- Les conformères (ou rotamères) décalés ont une énergie plus basse, ils sont plus stables.
- La barrière de rotation est faible (12 KJ/mol), 99% des molécules d'éthane ont une conformation décalée.

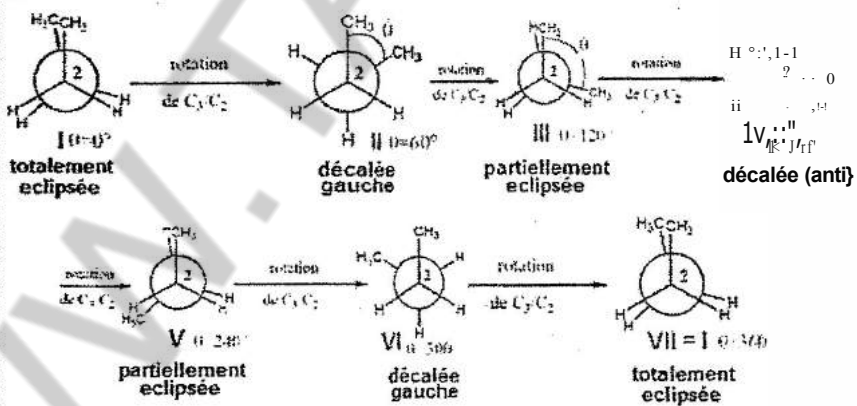


La conformation la plus stable de l'éthane  
c'est la conformation décalée  
(énergie minimale)

■ Exemple 2 : n-Butane  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$



68

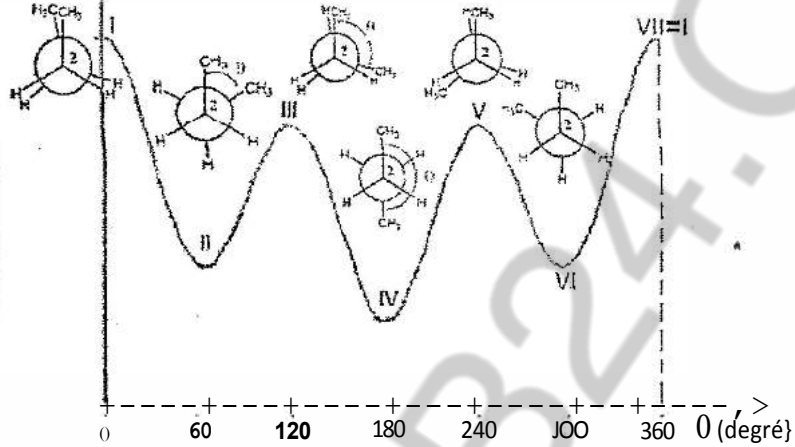


Dans la forme IV ( $\theta=180^\circ$ ) les deux  $\text{CH}_3$  sont les plus éloignés l'un de l'autre. C'est la conformation d'énergie {Ep} minimale, donc la plus stable

69

## Diagramme d'énergie ( $E_p=f(O)$ )

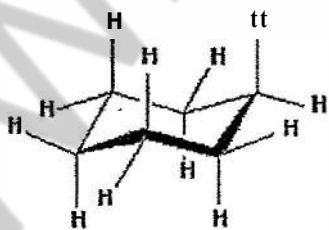
$E_p$  (Kcal/mol)



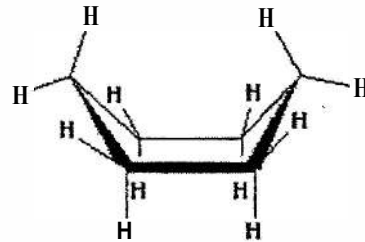
70

## 2-b- Conformations des composés cycliques : cas du cyclohexane

Il existe deux conformations possibles pour le cyclohexane ( $C_6H_{12}$ )



Conformation chaise

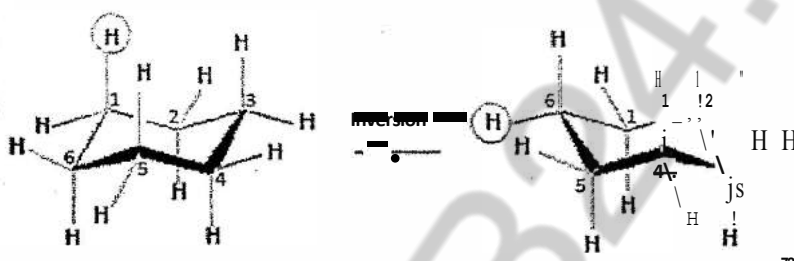


conformation bateau

La conformation "chaise" est la conformation de plus basse énergie donc la plus stable.

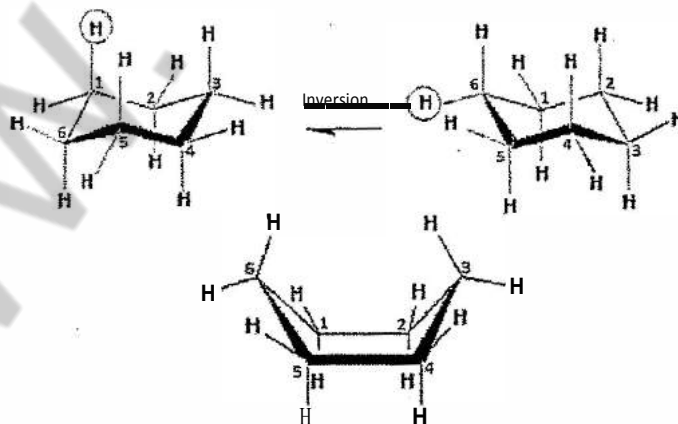
71

Le cyclohexane subit une inversion (100.000 fois par seconde à 25°C) en passant facilement d'une conformation "chaise" à une autre conformation "chaise" où les liaisons axiales et équatoriales s'inversent également. Par contre si l'on abaisse la température, la durée de vie d'une conformation augmente sensiblement.



72

Dans la représentation en **perspective**, les quatre atomes de carbone C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>, C<sub>4</sub> et C<sub>5</sub> sont dans le même plan. Les deux autres sont au dessous et au dessus de ce plan pour la forme chaise et au dessus de ce plan pour la forme bateau.



73

### Cas du cyclohexane monosubstitué :

Si l'interconversion entre les 2 conformères "chaise" est aisée, il en est tout autrement dans le cas où le  $\text{C}_1$  est substitué par un groupe volumineux.

Dans la conformation de gauche ci-dessous, le groupe R est en position axiale, les interactions axiales avec R sont importantes. La conformation de droite est la conformation la plus stable où le groupe R est en position équatoriale.



Plus le groupement R est volumineux plus on a beaucoup de chance d'obtenir le conformère avec R en position équatoriale.

R	-Br	-CH <sub>3</sub>	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
% du conformère avec R en position équatoriale à 25° C	72%	94%	> 99 %

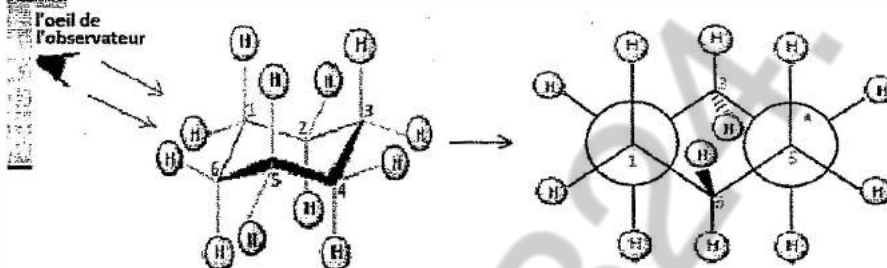
### Cas du cyclohexane disubstitué :

2 groupements R et R' adjacents (voir TD).

On obtient 4 conformères : ae ea  
aa ee

## Représentation de Newmann

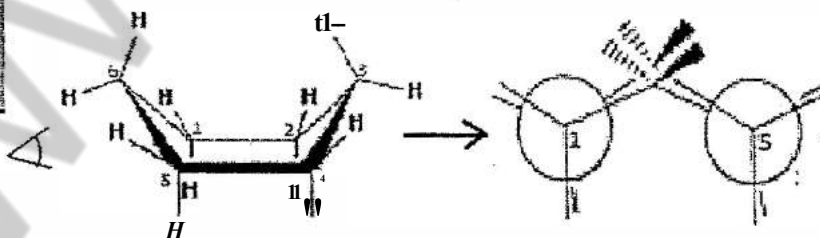
a L'observateur regarde la molécule dans la direction C1-C2 et C5-C4



76

### Conformation bateau:

La représentation de Newmann montre clairement des interactions stériques très importantes par rapport à la conformation chaise. La conformation bateau est donc moins stable que chaise



n

### 3- Isomérisation configurationnelle

#### 3-a- Chiralité et carbone asymétrique

Le mot chiral est un mot d'origine grec, qui signifie "main". Un objet pouvant exister sous deux formes non superposables, images l'une de l'autre, est dit chiral (exemple: une main, une chaussure...). Ce genre d'objet n'a pas de plan de symétrie.

78

Miroir plan



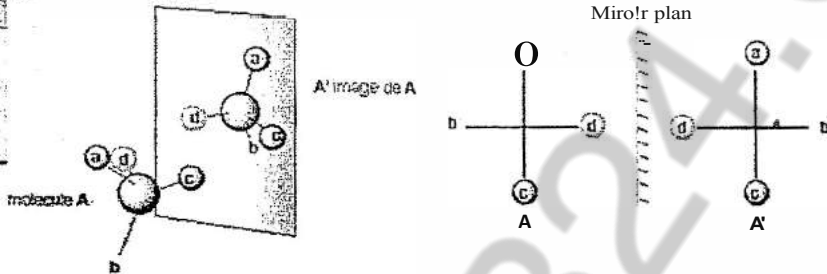
A l'échelle moléculaire, un composé peut lui aussi exister sous deux structures différentes, images l'une de l'autre dans un miroir.

Un carbone est dit asymétrique est un carbone  $sp^3$  dont les 4 substituants sont différents, il est noté  $C^*$ .

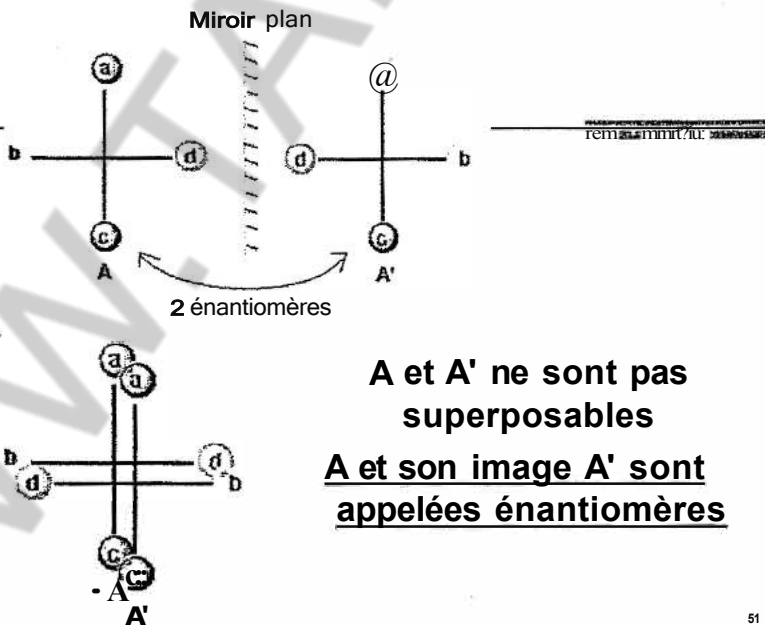
79



La molécule A possède un centre asymétrique (ici un carbone asymétrique : les substituants a, b, c et d sont différents). Son image A' par rapport à un "miroir plan" lui est pas superposable. La molécule A est donc chirale.

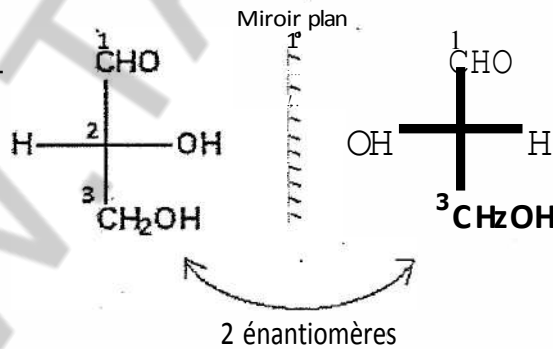
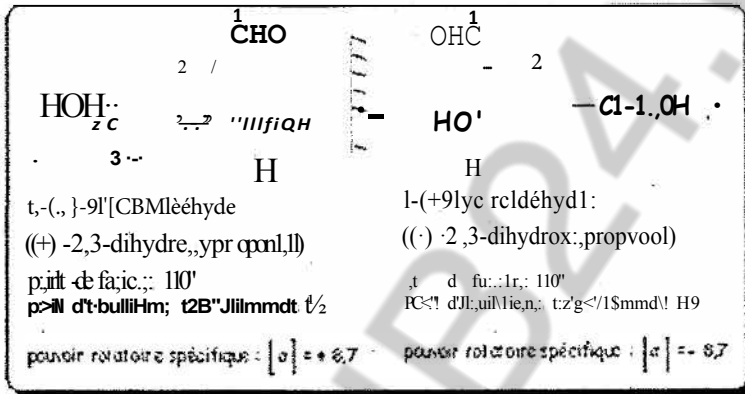


80



51

**Exemple :** La molécule de glycéraldéhyde A (2,3-dihydroxypropanal) existe sous la forme de 2 molécules images l'une de l'autre par rapport à un miroir plan. Ces 2 molécules sont des **énantiomères**. Ils ont des propriétés physico-chimiques identiques mais des pouvoirs spécifiques inversés.



Un mélange équimoléculaire (dans le rapport 1/1) de ces deux molécules est appelé **mélange racémique**.

**Isomères optiques** : Ce sont des substances organiques qui ont des propriétés identiques tels que le pt de fusion, solubilité, mais leurs-effets sur la lumière polarisée sont opposés.

- L'une des molécules A fait dévier la lumière polarisée dans le sens d'une aiguilles d'une montre: appelée dextrogyre (d) ou (+).

L'autre molécule fait dévier la lumière dans le sens inverse: appelée lévogyre (l) ou (-).

Source lumière    Lumière normale dans tous les sens    Lumière qui oscille dans un seul sens    Celle contenant le chiral optiquement active    La molécule chiral a déviée le plan de la lumière    Observation de fange de déviation

**$\alpha = [\alpha]_D^{25} \cdot l \cdot c$**

/
\
\
\

A) rotation optique observée
Pouvoir rotatoire spécifique
en dm
en g/ml

c La substance A est dite substance optiquement active, elle ne possède donc pas d'éléments de symétrie.

### 3-b- Règles séquentielles (Règles de CAHN, INGOLD et PRELOG : CIP)

■ Pour distinguer deux énantiomères d'un composé chiral, on détermine la configuration absolue du C\* de chaque énantiomère.

Cette détermination se fait selon la procédure suivante:

56

1- Déterminer l'ordre de priorité des différents atomes ou groupes d'atomes (règles séquentielles):

Les règles séquentielles s'appliquent pour déterminer la priorité d'un atome ou d'un groupe d'atomes autour d'un C\*.

Cette séquence de priorité se fonde sur le numéro atomique du premier atome rencontré sur le substituant et attaché au C\*.

87

### Règles:

1. Si le numéro atomique de l'atome a directement lié au C\* est supérieur au numéro atomique de l'atome b [ $Z(a) > Z(b)$ ] alors a est prioritaire devant b.

1 > Br > Cl > S > F > O > N > C > H

Z = 53, 35, 17, 16, 9, 8, 7, 6, 1

Ex:

b

a

$a \neq b \neq c \neq d$

2. Les isotopiques sont classés par ordre décroissant de leurs masses atomiques:

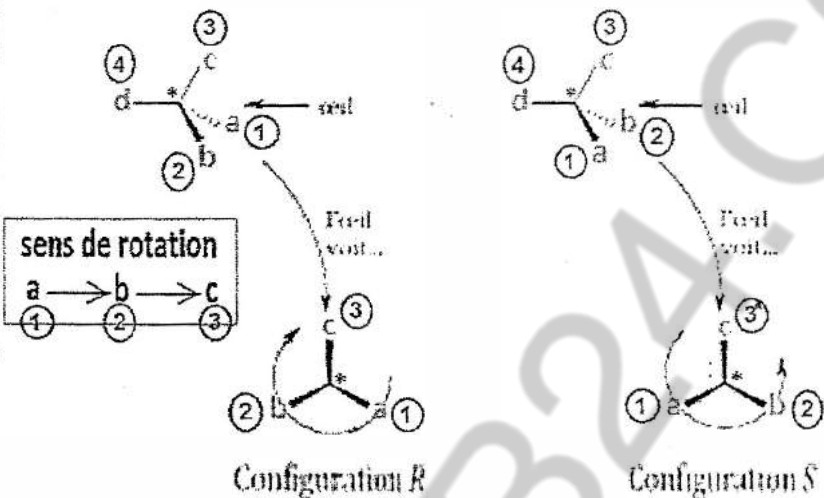
Ex:  ${}^3_1\text{T} > {}^2_1\text{D} > {}^1_1\text{H}$

3. Les liaisons multiples sont considérées comme autant de liaisons simples :

Ex:



1 a > b > c > d



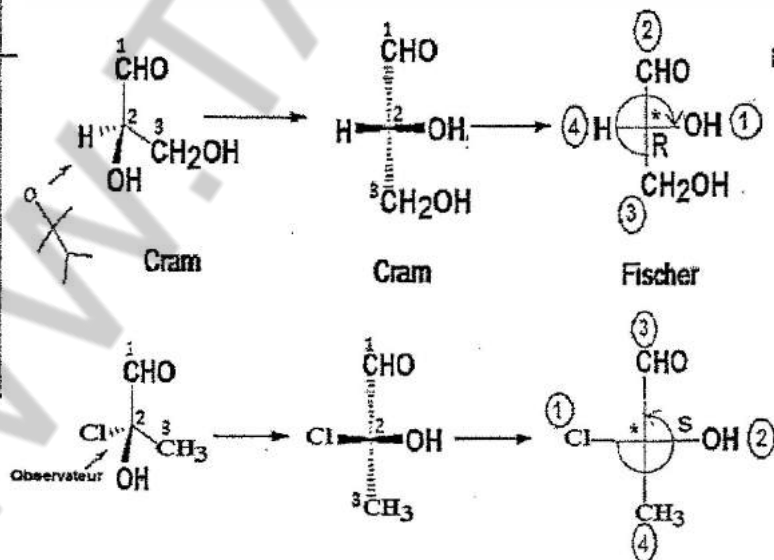
### 3-c- Représentation de fischer

Détermination de la configuration absolue d'un carbone asymétrique :

- Si le substituant le plus faible d (N° 4) est horizontal, on tourne dans le sens c -> b -> a ou 3 -> 2 -> 1.
- Si le substituant le plus faible d (N° 4) est vertical, on tourne dans le sens a -> b -> c ou 1 -> 2 -> 3.

94

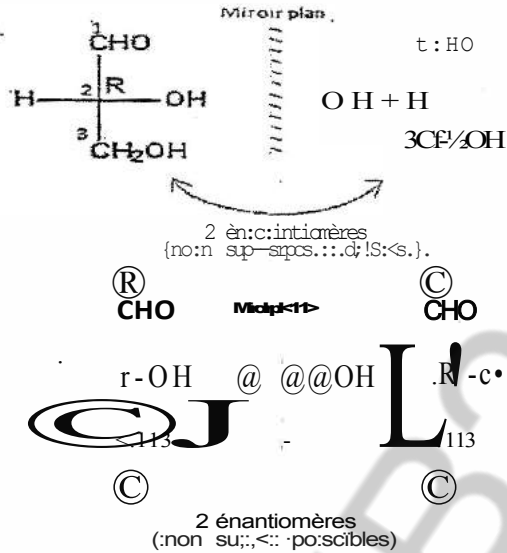
#### Cas d'un seul C\* :



95



a Pour chacune de ces deux molécules on a un couple de deux isomères optiques (2 énantiomères)

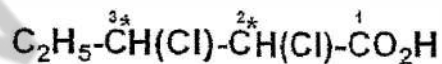


il Cas de 2 C\* :

En général le nb d'isomères optiquement actifs est égal à :  $2^n$

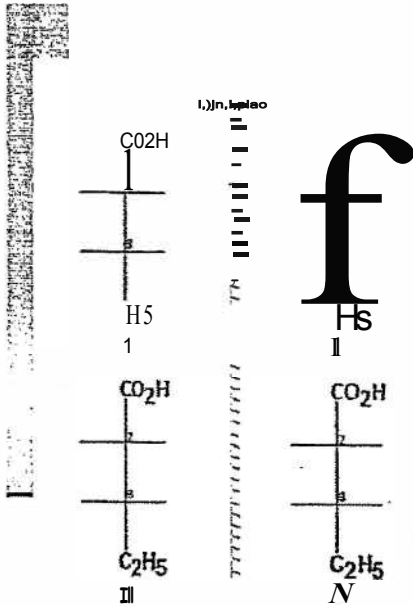
n étant le nb de carbone asymétrique.

Dans le cas de la molécule



on a : 2 C\*, donc 4 isomères possibles :

(2R,3S) ; (2S,3R) ; (2R,3R) ; (2S,3S)



• Deux composés images f mir->lr plan :  
 un couple d'énantiomères ou d'inverses optiques ou d'antipodes :  
 Deux couples d'énantiomères :  
 - Couple d'anti-diastéréoisomères : sont images l'un de l'autre au niveau d'un seul C\* c à d ont la même configuration au niveau d'un seul c\* , mais au niveau de l'autre c\* les configurations sont différentes :  
 4 Couples de diastéréoisomères :



- € = 9 couple d'énantiomères  
 Couple de diastéréoisomères

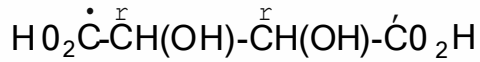
### Formes Thréo et Erythro

- **Erythro** : les substituants identiques sont du même côté (les groupements semblables sont face à face)..
- **Thréo** : les substituants identiques sont de part et d'autre (les groupements semblables sont opposés).

et sont des formes  
 et sont des formes

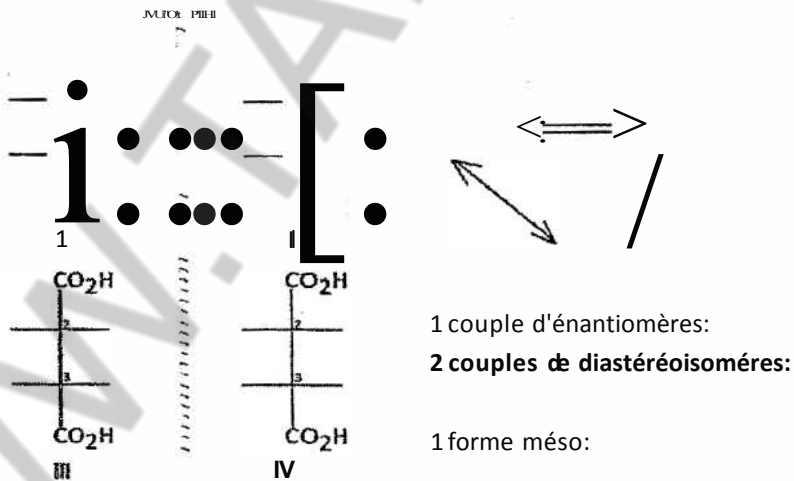
## Cas particulier : Forme méso

On considère le diacide suivant :



**Acide 2,3-dihydroxybutan-1,4-dioïque**

100



On est autorisé à faire une rotation dans le plan de  $180^\circ$ , donc et sont superposables ( ), on a ainsi une seule forme appelée

101

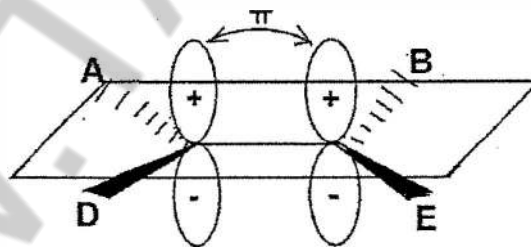
### 3-d- Isométrie géométrique

- ▣ L'isométrie géométrique est liée à la géométrie des composés éthyléniques.

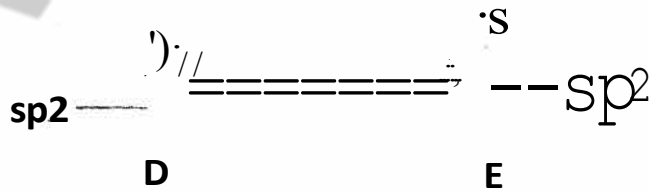
Ce type d'isométrie est rencontré dans les composés possédant une double liaison ou un cycle. Il est la conséquence du blocage de la rotation autour de la double liaison (ou cycle).

101

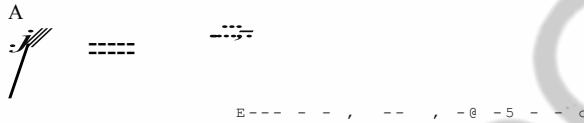
Recouvrement latéral : formation de la liaison  $\pi$



$m=...$



103



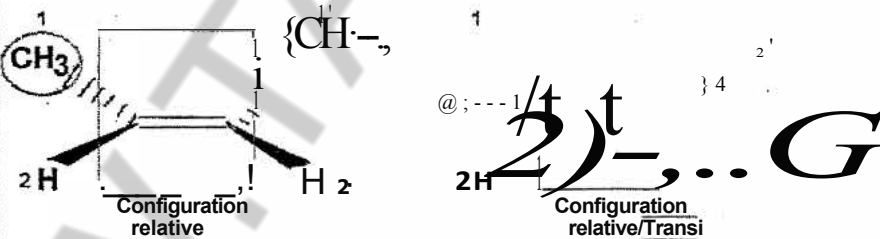
- Un composé éthylénique présente une isomérisie géométrique si les conditions suivantes sont réunies : **A f. D** et **B f. E**
- Deux types de configuration peuvent se présenter:
  - **Configuration relative : cis / trans**
  - **Configuration absolue : Z / E**

La **configuration relative cis** ou **trans** est valable si le couple (**A f. D**) est identique au couple (**B f. E**)

104



**Ex : But-2-ène : CH<sub>3</sub>-CH=CH-CH<sub>3</sub>**



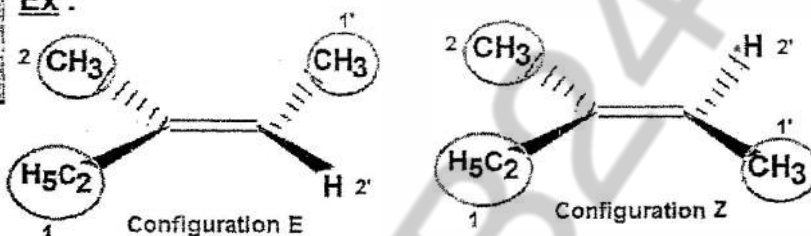
- **Substituents prioritaires (règle de CIP) du même côté / Plan moyen de la double liaison ⇒ configuration relative cis**

**Substituents prioritaires de part et d'autre du Plan moyen de la double liaison ⇒ configuration relative trans**

105

Le problème se complique, si l'on substitue un hydrogène par un groupe éthyle. La nomenclature relative cis/trans n'est plus utilisable. Il faut donc utiliser la configuration absolue Z/E. Les règles séquentielles (CIP) permettent de nommer ces isomères.

Ex :



106

### cas de plusieurs doubles liaisons

1:1 Chaque double liaison est caractérisée par son isomérisation. Pour un composé contenant n doubles liaisons, le nombre maximal d'isomères géométriques est égal à :  $2^{dl} \cdot 2^s$

dl = Nb de liaison double

s = Nb de liaison simple entre 2 doubles liaisons

m Exemple : hepta-2,4-diène :



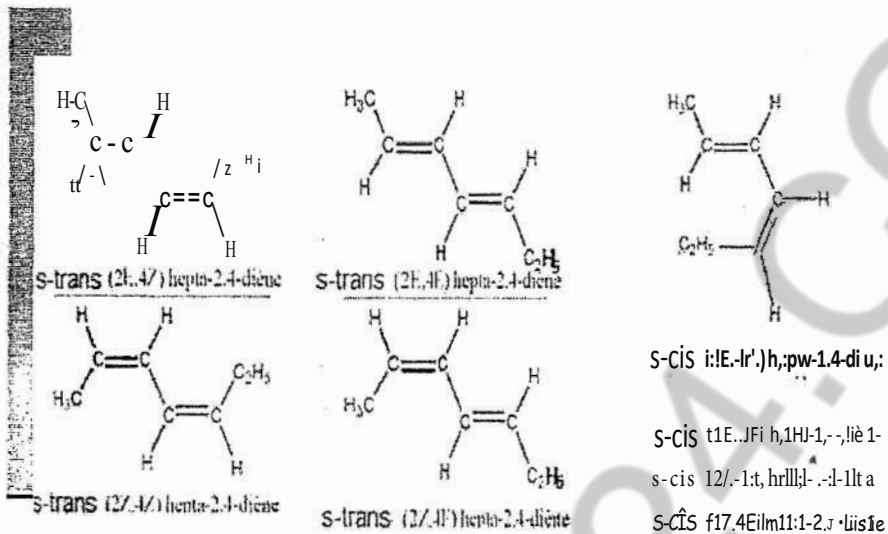
dl = 2 et s = 1 au maximum 8 isomères

géométriques : s-trans : (Z,Z) ; (Z,E) ; (E,Z) ;

(E,E) et s-cis : (Z,Z) ; (Z,E) ; (E,Z) ; (E,Z)

107

D



**S : par rapport à la liaison simple (pseudo double liaison)**

108

**Remarques :**

1- L'isométrie géométrique ne concerne pas uniquement l'atome de carbone, on la rencontre aussi dans le cas de C=N ou N=N.

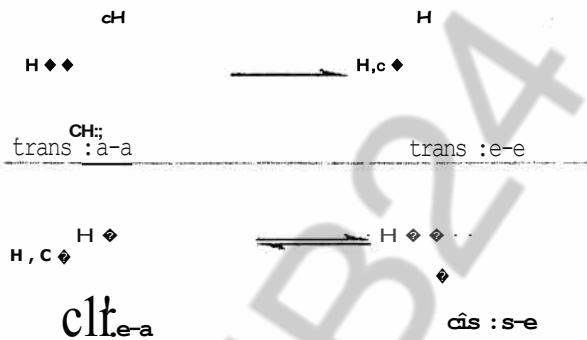
**EX:**

109

2- Pour les composés cycliques, si 2 substituants se trouvent du même côté d'un plan défini par le cycle on les appelle " Cis ", s' ils se trouvent de part et d'autre, on les appelle " Trans ".

**Ex 1** : 1,2- diméthylcyclohexane

le plan moyen du cyclohexane est le plan passant par le centre de toutes les liaisons C - C formant le cycle.



110



## Chapitre III : Effets électroniques

- On note deux types d'effets électroniques, les effets inductifs qui sont liés à la polarisation d'une liaison, et les effets mésomères, qui sont dus à la délocalisation des électrons.

11) - Les deux effets peuvent exister ensemble dans une même molécule.

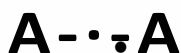
- Un effet mésomère est toujours plus important qu'un effet inductif.

112

### 1-Effet inductif

#### 1- Polarisation et électronégativité

11) Deux atomes de même nature liés par une liaison covalente  $\sigma$  se partagent équitablement leurs e<sup>-</sup>. Cette liaison n'est pas polarisée.



113

Deux atomes de nature différente liés par une liaison covalente  $a$  : les  $e^-$  de la liaison seront attirés par l'atome le plus électro-négatif.

Au contraire, l'atome le plus électro-positif repousse le doublet de la liaison.

La liaison est dite polarisée (pparition d'un dipôle et de charges partielles ( $\delta^-$  et  $\delta^+$ )).

$0 < | \delta^- | < 1$ .



B plus électro-négatif que A

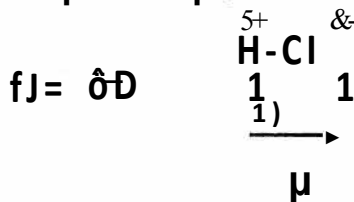
114

Ex :



○ Electro-négativité : c'est la tendance d'un atome, engagé dans une liaison covalente à attirer vers lui le doublet électronique .

La polarisation d'une liaison covalente crée un dipôle dans la molécule caractérisé par un moment dipolaire  $\mu$  :

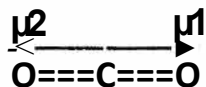


115

## Cas d'une molécule polyatomique :

Le moment dipolaire s'additionne :

Ex: -  $\text{CO}_2$  est une molécule apolaire ( $\mu = 0$ )



$\mu = \mu_1 + \mu_2$  les deux liaisons sont identiques :  $\mu_1 = -\mu_2$  d'où  $\mu = 0$

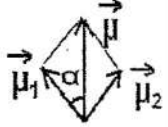
-  $\text{CH}_4$  est apolaire ( $\mu = 0$ ) bien que les 4 liaisons identiques sont polarisées  $\sum \mu = 0$

116

**mDonc Une molécule peut avoir des liaisons polarisées mais peut être globalement apolaire.**

**mAutre Ex : 1,2-dichloroéthylène**

117

$\text{C} \mu_1 / \mu_2 \text{C}$ $\mu_1 \text{C} \mu_2$ $\mu_1 \text{C} \mu_2$		$\text{C} / \text{H}$ $\mu_1$
$\text{H} / \text{C} \text{H}$ $\mu_1 \text{C} \mu_2$ $\mu = \mu_1 + \mu_2$	$\mu = \mu_1 + \mu_2$	$\text{H} \text{C} \text{H}$ $\mu_1 \text{C} \mu_2$ $\mu = \mu_1 + \mu_2$
Les deux liaisons sont identiques: $\mu_1 = \mu_2$ d'où $\mu = 2 \mu_1 \cos \alpha = 2,95 \text{ Debyes (D)}$ cis 1, : : o: !i ne est une		$\text{H} \text{C} \text{H}$ $\mu_1 \text{C} \mu_2$ $\mu = \mu_1 + \mu_2$ $\mu = 0$ <u>trans apolaire</u>

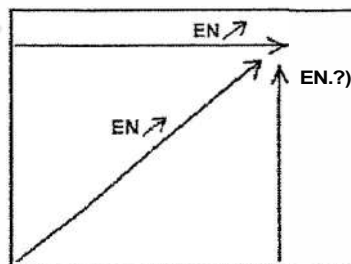
Le phénomène de polarisation a une grande influence sur la réactivité chimique des molécules organiques:



118

### Evolution de l'électronégativité dans le Tableau Périodique

Le fluor F étant l'élément le plus électronégatif du TP



$\text{F} > \text{O} > \text{N} = \text{Cl} > \text{Br} > \text{I} = \text{C} = \text{S} > \text{H} = \text{P} > \text{Si} > \text{Al} > \text{Li} > \text{Na}$

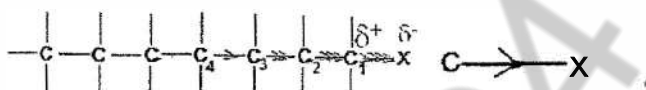
électronégativité diminue

119

## 2- Définition de l'effet inductif

- La dissymétrie de la répartition électronique au niveau d'une liaison peut se transmettre de proche en proche, le long des liaisons  $\sigma$ , tout en atténuant lorsque l'on s'éloigne du centre « perturbateur » donneur ou attracteur d'électrons.

**Ex :**



X = Halogène (F, Cl, Br, I)

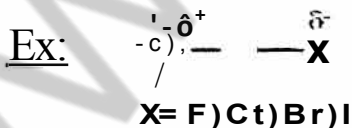
Cette transmission de polarité constitue l'effet inductif: Déplacement des  $e^-$   $\sigma$  vers l'atome le plus électronégatif.

L'effet inductif peut atteindre 4 ou 5 liaisons

120

## 3- L'effet inductif (-1)

- C'est l'effet résultant du déplacement des  $e^-$  d'une liaison  $\sigma$  vers un atome plus électronégatif que le carbone.



Plus l'élément est électronégatif plus l'effet (-1) est important.

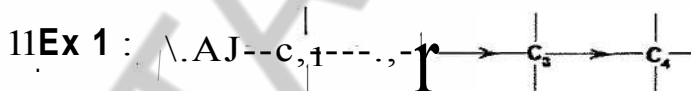
121

## 4- L'effet inductif (+I)

n C'est l'effet résultant du déplacement des e-  
d'une liaison a vers le carbone en s'éloignant  
d'un atome moins électronégatif que lui.

Ou: un élément plus électropositif (ou moins  
électronégatif) que le carbone exerce un effet  
répulsif des e<sup>-</sup> d'une liaison <I.

122



a L'effet (+I) est additif

11 Plus l'élément est électropositif plus l'effet  
inductif (+I) est important.

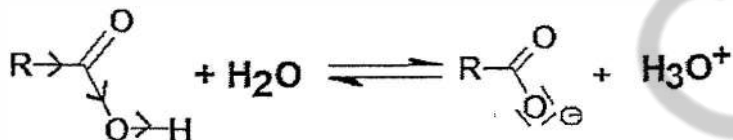
a Ex 2:

- L'effet (+I) est d'autant plus marqué que le radical est plus gros.
- le groupement méthyle crée l'effet (+I) c'est un donneur d'e-

.2a



### 5a Effet inductif(+)

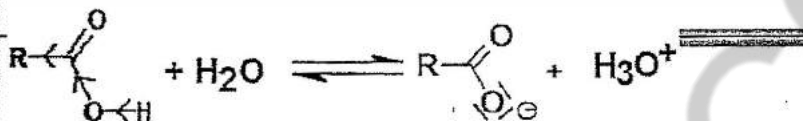


Rest donneur d'e- par effet inductif (+) :  
la liaison O-H sera moins polarisée, la densité électronique sur l'hydrogène sera plus forte. La coupure de la liaison O-H sera plus difficile, ce qui rend difficile le départ de H sous forme de H<sup>+</sup>, donc l'acide sera plus faible (pka augmente).

126



### 5-b- Effet inductif(-)



Rest attracteur ou accepteur d'e- par effet inductif (-1):  
 la liaison O-H sera très polarisée et la densité électronique sur l'hydrogène sera faible, la rupture de cette liaison est facile, donc l'acide sera relativement plus fort (pka diminue).

La conséquence de l'effet (-1) est de favoriser le départ du proton H<sup>+</sup> donc d'augmenter la force de l'acide carboxylique.

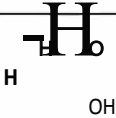
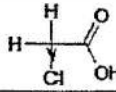
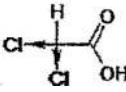
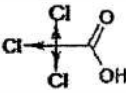
128

**Exemple 1** : Plus le substituant est électronégatif plus l'acide est fort

Acide	Electronégativité de X = (1 Br, Cl, F)	pKa
$  \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{I}-\text{CH} \\   \\ \text{OH} \end{array}  $	2.5	3,17
$  \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{Br}-\text{CH}_2-\text{C} \\   \\ \text{OH} \end{array}  $	2.8	2,87
$  \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \alpha\text{-Cl}-\text{C} \\   \\ \text{OH} \end{array}  $	3.0	2,85
$  \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{F}-\text{CH} \\   \\ \text{OH} \end{array}  $	4.0	2,66

129

Exemple 2: L'effet inductif est additif.

Acide	pKa
	4,76
	2,86
	1,29
	0,63

130

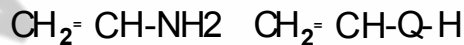
## II-1-Conjugaison- Résonance-Aromaticité

### II-a- Conjugaison

Un composé possède des doubles "liés-ôis" conjugués lorsqu'il y a alternance de liaisons simples et doubles, Ex :  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$

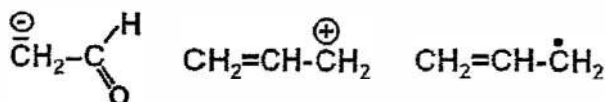
La conjugaison peut exister aussi quand une liaison simple est séparée par une seule liaison simple :

- d'un atome à doublets libres n (ou non liants):



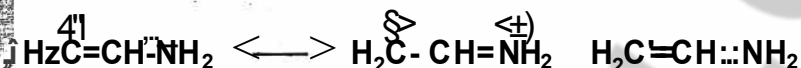
• d'un carbanion ; d'un carbocation;

d'un atome possédant une- célibataire:



131

ii) On passe d'une formule à une autre par simple déplacement d'e- sans changer la disposition spatiale des atomes.



Chaque représentation est une structure de résonance ou une forme mésomère ou une forme limite.

Le déplacement des e- ne peut se faire que si la molécule est plane (recouvrement des orbitales atomiques parallèles).

132

### 11b- Résonance (mésomérie)

Lorsqu'une molécule organique renferme des doublets r ou n non partagés, il est possible d'écrire plusieurs formules en déplaçant ces doublets r ou n. Ces formules ne décrivent pas les propriétés de la molécule.

Chacune de ces écritures s'appelle forme limite ou forme de résonance.

133

**Ex : Benzène**



Formes limites

Forme résonante :  
la liaison  $\pi$  est délocalisée

**On dit que le benzène est stabilisé  
par résonance car il présente  
des formes limites**

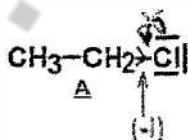
134

**Remarque:.**

Sur le plan réactionnel, les systèmes présentant des formes limites sont plus stables (moins réactifs) que les systèmes apparentés qui n'en présente pas.

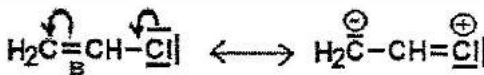
**Ex:**

Chlorure d'éthyle



Pas de forme limite possible ; conséquence : n'est pas stabilisé par résonance ; il réagit avec les électrophiles (E<sup>+</sup>) plus facilement que le chlorure d'éthyle.

Chlorure de vinyle



Présence de formes limites, le composé est stabilisé par résonance

♦ plus stable que A

Plus une molécule possède des formes limites plus elle est stable donc moins réactive qu'une autre molécule

## 11-c Effet mésomère

Le déplacement des doublets électroniques  $\pi$  ou des doublets n non liants crée au sein de la molécule des sites riches (-) ou pauvre en e<sup>-</sup> (+) : C'est l'effet mésomère.

On distingue 2 types d'effet mésomère :

- l'effet mésomère donneur E (+ M)
- l'effet mésomère E (- M)

136

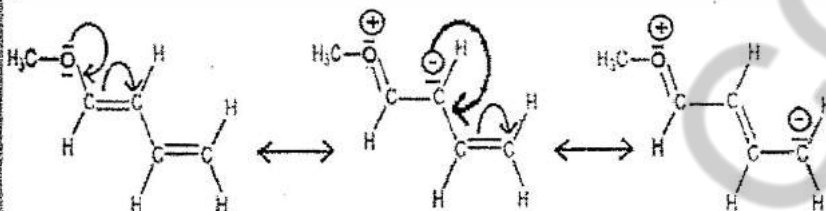
### 1- Groupements donneurs (Effet mésomère +M )

Les groupements saturés possédant un doublet libre sont généralement des groupement donneurs. Ils ont un effet donneur+ M.

Ex 1 : On doit écrire les formes limites à partir de l'élément responsable de l'effet.

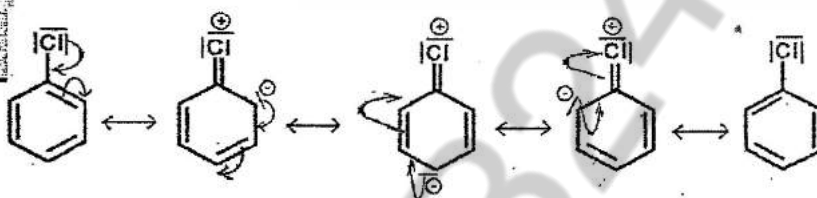
137

**Ex 2:**



**3 Formes limites**

**Ex 3 :**



**3 Formes limites les plus représentatives**

**BI S'il y a présence des deux effets inductif et mésomère, c'est l'effet mésomère qui l'emporte.**

**11 Plus l'élément donneur est électronégatif plus la tendance à donner le doublet diminue plus l'effet mésomère (+M) diminue.**

## 2- Groupements accepteurs

(Effet mésomère - M ) :

Les groupements accepteurs (ou attracteurs) possèdent généralement des insaturations.

Ex 1 :

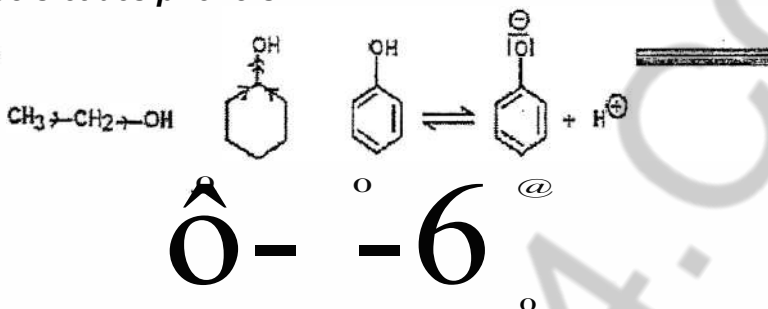
140

## Groupements à effets mésomères

<i>Donneur (+M)</i>			<i>Attracteur (-M)</i>		
O-	S-	NR <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	CHO	CN
NHR	NH <sub>2</sub>	NHCOR	COR	CO <sub>2</sub> H	SO <sub>2</sub> R
OR	OH	OCOR	CO <sub>2</sub> R	SO <sub>2</sub> OR	CONH <sub>2</sub>
SR	SH	Br	NO	CONHR	Ar
I	Cl	F	CONR <sub>2</sub>		
R	Al'				

141

**Ex 2 : Influence de l'effet mésomère sur l'acidité des alcools et des phénols**



- Le radical cyclohexyle est plus donneur d'e- (+IF que le radical éthyle, l'acidité de l'éthanol est supérieure à l'acidité du cyclohexanol.

- L'ion phénolate est stabilisé par résonance, donc le phénol est plus acide que l'éthanol et le cyclohexanol qui ne possèdent pas de forme limite.

142

## 11.4 Aromaticité

### Définition de l'aromaticité : Règle de Huckel

Une molécule est aromatique si :

- elle est cyclique
  - elle présente une conjugaison
  - elle est plane
  - elle possède un total de  $(4m+2)$  électrons  $\pi$  ou  $n$  délocalisables (Nb impair de liaisons  $\pi$  ou de paires libres  $n$ ).
- ( $m$  étant un entier: 0, 1, 2, 3...)

143



## Chapitre IV : Généralités sur la réaction : Introduction aux mécanismes réactionnels

Un mécanisme réactionnel est la façon dont se déroule une réaction chimique. Il nous renseigne sur :

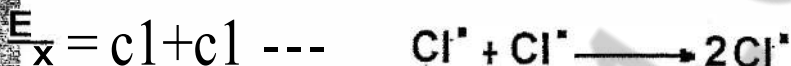
- ▶ Les intermédiaires de la réaction.
- ▶ Les étapes de la réaction.

### 1- Rupture des liaisons et intermédiaires réactionnels

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

- m coupure homolytique
- D coupure hétérolytique

### 1-a- Coupure homolytique : Formation de radicaux libres



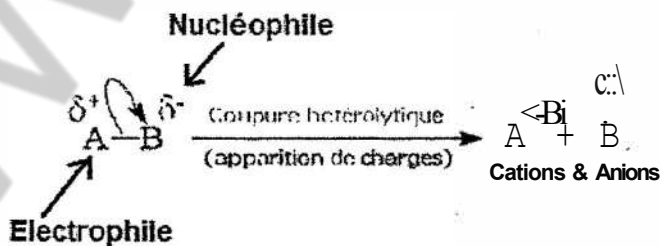
- Ces réactions sont initiées par un rayonnement UV (réactions photochimiques).
- Deux radicaux libres peuvent se combiner pour former une liaison :



146

### 1-b- Coupure hétérolytique : Formation des ions

III Rupture dissymétrique de la liaison covalente (passage par des intermédiaires ioniques : cations et anions).



147

**m Nucléophile** : - c'est une entité chargée négativement (ou riche en e-) : centre à forte densité électronique.

- C'est un réactif capable de céder un doublet d'électron et qui réagit rapidement : Nu

Ex:

ME  
t'JJ:  
it:?

**Electrophile** : - c'est une entité chargée positivement : centre pauvre en e-

- C'est un accepteur de doublet qui réagit vite: E<sup>⊕</sup>

Ex:

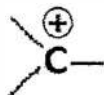
148

### 1-b-1- Les carbocations

- Un carbocation est une entité chargée positivement et généralement non isolable.

- Le carbone du carbocation est isoélectrique du bore (B), il est :

- hybridé en sp<sup>2</sup>
- et donc plan



Hybridation des orbitales.  
2s et 2p du carbone central



sp<sup>2</sup>



2p

e<sup>-</sup> qui participent  
aux liaisons σ

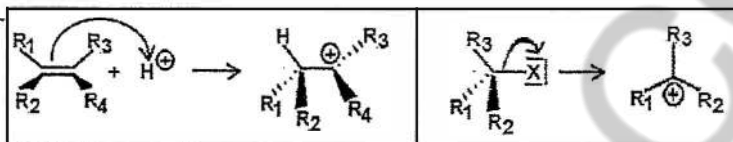
Orbitale vide



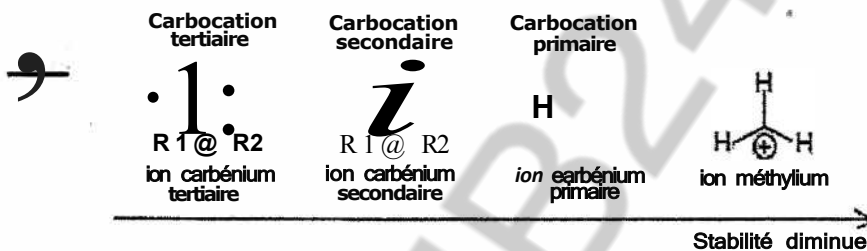
Espèce chiralité  
partiellement

149

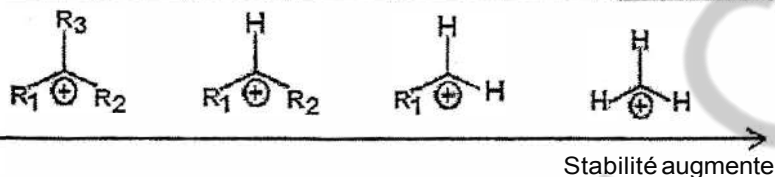
Les carbocations peuvent être obtenus selon les schémas réactionnels suivants :



Un carbocation est stabilisé par un encombrement stérique ( $R_1 R_2 R_3$  donneurs d'e-) ou par délocalisation d'électrons ( $n$ ) non appariés



- Un carbocation est déstabilisé par un encombrement stérique ( $R_1$   $R_2$   $R_3$  attracteurs d'e-)



**Effet inductif attracteur (-) : Déstabilisation par effet inductif attracteur (- 1)**

152

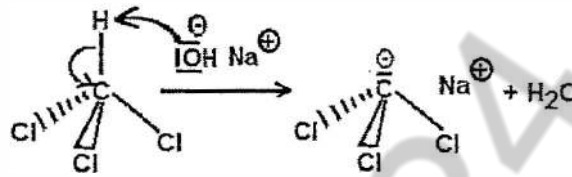
### 1-b-2- Les carbanions

- Un carbanion est une entité chargée négativement.
  - Le carbone du carbanion possède  $Se^-$  et il est donc isoélectrique de l'azote (N), il est :
    - hybridé en  $sp^3$  (forme pyramidale)
    - et donc non plan



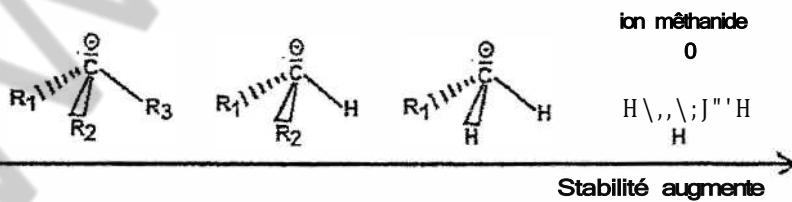
153

- Les carbanions peuvent être obtenus selon l'exemple suivant:



154

- Un carbanion est déstabilisé par un encombrement stérique (+1)  
( $\text{R}_1$   $\text{R}_2$   $\text{R}_3$  donneurs d' $e^-$ )

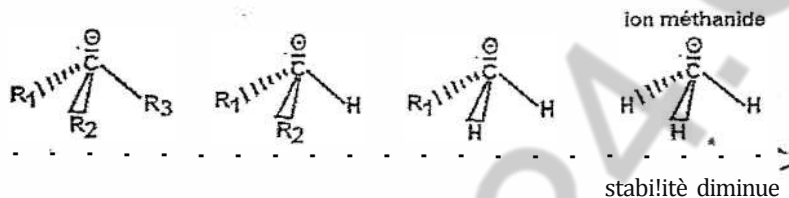


Ex :  $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{CH}_3$

155

a Un carbanion est stabilisé par un encombrement stérique

( $R_1$   $R_2$   $R_3$  attracteurs d'e<sup>-</sup> par effet (-I))



Ex :  $R_1 = R_2 = R_3 = \text{CH}_2\text{-Cl}$

156

s Un carbanion est stabilisé par effet mésomère donneur (+M)

EX:

157