

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE



Université Ferhat ABBAS Sétif-1
Faculté des Sciences
Département de Chimie

Support de Cours de Chimie Organique1

Destiné aux étudiants de deuxième année licence Chimie LMD

Réalisé par :

Dr. YAHIAOUI Messaoud

Maître de conférence classe B

Université Ferhat ABBAS Sétif-1

Année universitaire 2023-2024

SOMMAIRE

Avant-Propos.....	1
--------------------------	----------

CHAPITRE I**Les composés organiques (Formules, Chaînes carbonées, Isoméries)**

I.1. Introduction	2
I-2- Représentation des molécules	3
I-2-1- Formules des composés organiques	3
a-Formule brute : $C_xH_yO_zN_t$	3
➤ Analyse qualitative	3
➤ Analyse quantitative	3
➤ Analyse fonctionnelle	3
b- Détermination de la masse moléculaire « M »	3
➤ Cas des composés organiques gazeux	3
➤ Cas des solutions : Loi de Raoult	3
c- La cryométrie	4
d- La spectroscopie de masse (SM)	4
I-2-2-Détermination de l'indice d'insaturation	6
I-2-3- Formule développée	6
a-La formule développée plane	6
b- Formule simplifiée	7
I-2-4- Classification des atomes de carbone	8
I-3- Chaînes carbonées	8
I-3-1- Les chaînes ouvertes ou hydrocarbures aliphatiques	8
a-Les alcanes ou hydrocarbures saturés de formule générale C_nH_{2n+2}	8
b- Les alcènes ou hydrocarbures éthyléniques de formule générale C_nH_{2n}	8
c- Les alcynes ou hydrocarbures acétyléniques de formule générale C_nH_{2n-2}	9
I-3-2- Hydrocarbures alicycliques	9
a-Les cyclanes	9
b- Les cyclènes	9
c- Les cyclyne	9
I-3-3- Hydrocarbures aromatiques ou benzéniques ou aryliques	9
a-Condition d'aromaticité	10
➤ Règle de Huckel	10
I-4-Isoméries	11
I-4-1- Définition	11
I-4-2- Isométrie plane (constitution)	11

SOMMAIRE

a-Isomérisation de squelette ou de chaîne	11
b- Isomérisation de position	12
c- Isomérisation de fonction	12
d- Tautomérisation	13
➤ Tautomérisation céto-énolique	13
➤ Tautomérisation imino-énaminique	13
➤ Tautomérisation lactamo-lactamique	13
I-5- Organigramme des différents types d'isomérisation	14

CHAPITRE II

La liaison chimique

II-1-Introduction	15
a- Aspect énergétique	15
b- Bilan énergétique	15
II-2- La liaison de covalence	16
II-2-1- Définition	16
II-2-2- La liaison covalente simple : Théorie de Lewis	16
a-Notion de covalence-atome excité	17
b- La règle de l'octet (La structure électronique)	18
➤ Enoncé de la règle de l'octet	18
II-2-3- La liaison covalente dative ou semi-polaire ou de coordinence	19
a- La liaison dative dans le cas des molécules et des ions simples	19
b-La liaison dative dans le cas des ions complexes	20
II-2-4- La liaison covalente multiple	22
II-3- La résonance ou la mésomérisation	24
II-4- Liaison hydrogène	25
a-Liaison hydrogène intermoléculaire	25
b-Liaison hydrogène intramoléculaire	26
II-5- Les liaisons de Van Der Waals (les liaisons secondaires)	26
II-6- Les différentes liaisons ou forces de Van Der Waals	26
a-Interactions de Keesom (forces ou interactions dipôle-dipôle) ou (effets d'orientations)	26
b-Interactions de Debye (effets d'induction)	27
c-Interactions de London (effets de dispersion)	27
II-7- L'atome de carbone	28
a-L'hybridation sp^3	28
b-L'hybridation sp^2	30
c-L'hybridation sp	30

SOMMAIRE

II-8- L'allène $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$ et ses dérivés	31
II-9- L'atome d'oxygène (configuration électronique et types de liaisons)	31
II-10- L'atome d'azote (configuration électronique et types de liaisons)	32
II-11- Hybridation spd	32
II-12- Géométrie des molécules	32
a-Prévision de la géométrie des molécules : Théorie de Gillespie	32
➤ Principe de la méthode VSEPR	32
➤ Tableau récapitulatif	34

CHAPITRE III

Principales fonctions organiques (Nomenclature : Règle de l'I.U.P.A.C)

III-1-Introduction	35
III-2- Les hydrocarbures acycliques	35
III-2-1- Les hydrocarbures acycliques saturés ou alcanes ou paraffine	35
a-Alcanes linéaires (les hydrocarbures acycliques saturés linéaires)	35
b-Alcanes ramifiés (les hydrocarbures acycliques saturés ramifiés)	35
c-Les groupements alkyles (radicaux) linéaires des alcanes	36
➤ Les règles de nomenclature I.U.P.A.C	36
d-Les groupements alkyles (radicaux) ramifiés des alcanes	37
III-2-2- Les hydrocarbures acycliques insaturés éthyléniques ou alcènes ou oléfines	38
a-Alcènes linéaires (les hydrocarbures acycliques insaturés linéaires)	38
➤ Règles de nomination	39
b-Les groupements alkyles (radicaux) des alcènes	39
III-2-3- Les hydrocarbures acycliques insaturés acétyléniques ou alcynes	39
a-Alcynes linéaires (les hydrocarbures acycliques insaturés linéaires)	39
➤ Règles de nomination	40
b-Les groupements alkyles (radicaux) des alcynes	40
III-3- Les hydrocarbures cycliques	41
III-3-1-Noms des hydrocarbures alicycliques	41
a-Noms des radicaux cycliques	41
III-3-2-Noms des hydrocarbures benzéniques ou aromatiques ou aryliques	42
a-Noms des radicaux aryliques	43
III-4- Nomenclature des fonctions organiques	44
III-4-1- Les dérivés halogénés (halogénures d'alkyles) : R-X $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$	44
III-4-2-Les alcools et ses dérivés (R-OH)	44
III-4-3- Les thiols : R-S-H substitution de « O » par « S »	46
III-4-4- Les phénols	46

SOMMAIRE

III-4-5- Les éthers-oxydes	47
a-Les éthers ouverts	47
➤ Les radicaux oxygénés	47
b-Les éthers cycliques	48
III-4-6- Les amines	48
a-Les amines primaires : $R-NH_2$	48
b-Les amines secondaires ($R-NH-R'$) et amines tertiaires (R) ₃ N	49
c-Nom des radicaux azotés	49
III-4-6- Les fonctions carbonylées	50
a-Les aldéhydes	50
➤ Les aldéhydes aliphatiques	50
➤ Les aldéhydes cycliques	50
b-Les cétones	51
III-4-7- Les acides carboxyliques et ses dérivés	52
a-Composés à plusieurs fonctions acides	53
III-4-8- Les dérivés d'acides	53
a-Les anhydrides d'acide : $R-CO-O-CO-R'$	53
b-Les halogénures d'acides : $R-COX$	54
III-4-9- Les esters : $RCOOR'$	54
a-Nom des radicaux esters	55
b-Les esters cycliques	56
III-4-10- Les amides : $R-CO-NR_1R_2$	56
a-Nom des radicaux amides	57
III-4-11- Les nitriles : $R-CN$	58
III-4-12- Les imines : $R_1R_2C=N-R$	59

CHAPITRE IV

Les effets électroniques ou structuraux (Inductifs et Mésomères)

IV- 1- Introduction	60
IV-2- Polarité et polarisabilité des liaisons	60
IV-2-1-Polarité des liaisons	60
a-Moment dipolaire	60
IV-2-2-La polarisabilité des liaisons	62
IV-3- Les effets électroniques ou les effets structuraux	62
IV-3-1- Effet inductif noté « I »	62
a-Groupements à effet inductif attracteur (-I) et donneur (+I)	63
b-Classement des effets inductifs	63

SOMMAIRE

c-Influence de l'effet inductif sur l'acidité des acides carboxyliques	64
d-Influence de l'effet inductif sur les bases	65
IV-3-2-L'effet mésomère noté « M »	66
a-Classement des effets mésomères	66
➤ Effet mésomère donneur (+M)	66
➤ Effet mésomère attracteur (-M)	67
b-Résonance – Mésonérie	67
c-La mésonérie des systèmes insaturés	68
➤ Les principaux systèmes conjugués	68
IV-3-3- Résonance et stabilisation	70
a-Sur l'effet mésomère donneur « +M »	71
b-Sur l'effet mésomère attracteur « - M »	71

CHAPITRE V

La stéréochimie statique

V-1- Introduction	72
V-2- Les différentes représentations spatiales	72
V-2-1-La représentation perspective de Cram	72
V-2-2- La représentation perspective de Cavalière	73
a-Cas du cyclo hexane	73
V-2-3- La projection de Newman (molécule à deux atomes de carbone)	74
a-Cas du cyclohexane non substitué	75
b- Cas du cyclohexane substitué	76
V-2-4- La représentation ou projection de Fischer	77
a-Molécule à un atome de carbone	77
b-Molécule à deux atomes de carbone ayant quatre substituants différents	79
V-2-5- Les différents types de stéréo-isomérie	79
a-Stéréo-isomérie de conformation	79
➤ Définition	79
➤ Diagramme énergétique du n-butane	80
b-Stéréo-isomérie de configuration	81
➤ Définition	81
➤ Enantiomérie ou isomérie optique	81
➤ Nomenclature des énantiomères	83
c-La configuration absolue R et S sur la projection de Fischer	85
V-3- Etudes des énantiomères (Activité optique ou pouvoir rotatoire)	87
V-4- Diastéréoisomérie (composés contenant 2C* et plus)	88

SOMMAIRE

V-4-1- Diastéréoisomérisie due à la présence d'une double liaison (Isomérisie géométrique)	88
V-4-2- Diastéréoisomérisie due à la présence d'un cycle	90
a-Combinaison des éléments "cis-trans"	90
b-Exception à la règle générale	90
V-4-3- Diastéréoisomérisie due à la présence de plusieurs carbones asymétriques (centres chiraux)	92
a-Molécules ayant deux carbones asymétriques différents	93
➤ Représentation des différents stéréo-isomères	93
V-4-4- La nomenclature « D » et « L »	95
V-4-5- La nomenclature "Erythro " , "Thréo " et "Méso" dans les composés à 2 C* et plus	95

CHAPITRE VI

Classification des réactions en chimie organique

VI-1-Introduction	97
VI-2- Classification des réactions en chimie organique	97
VI-2-1-Classification basée sur le bilan de la réaction	97
a-Les réactions de substitution	97
b-Les réactions d'addition	98
c-Les réactions d'élimination ionique	99
d-Les réactions de transposition (ou réarrangement)	99
VI-2-2- Classification basée sur le mode de la rupture de la liaison	99
a-Réactions homolytiques ou radicalaires	100
b-Réactions hétérolytiques ou ioniques	100
VI-2-3- Classification basée sur la nature du réactif	101
a-Réactifs nucléophiles	101
b-Réactifs électrophiles	101
c-Réactifs radicalaires	102
V-3- Les intermédiaires réactionnels	103
V-3-1- Introduction	103
V-3-2- Différents intermédiaires réactionnels	103
a-Les carbocations	103
➤ Différentes familles des carbocations	103
➤ Géométrie et stabilité	103
b-Les carbanions	106
➤ Différentes familles des carbanions	106
➤ Géométrie et stabilité	106
c-Les radicaux libres	107
➤ Différentes familles des radicaux libres	107

SOMMAIRE

➤ Géométrie et stabilité	107
VI-4- Solvant en chimie organique	109
VI-4-1- Solvants aprotiques	109
a-Solvants aprotiques apolaires	109
b-Solvants aprotiques polaires.....	109
VI-4-2- Solvants protiques	109
Références bibliographiques	110

AVANT-PROPOS

Avant-Propos

Cet ouvrage pédagogique est destiné en premier lieu aux étudiants de deuxième année licence chimie LMD domaine Sciences de la Matière, Il correspond au programme du module Chimie Organique 1 du semestre 3, cependant il peut être utile pour les étudiants d'autres filières, telles que la Biologie et Pharmacie.

La chimie organique constitue un domaine de la science qui connaît un développement pratiquement constant dans la mesure où elle s'inspire non seulement des connaissances propres à la chimie, mais aussi parce qu'elle reste attentive aux progrès des autres sciences comme la biologie, la médecine ainsi que la recherche pharmaceutique.

Comprendre la chimie organique comme une science vivante revêt parfois une difficulté ardue étant donné que ses mécanismes réactionnels sont nombreux, variés et nécessitent plus d'efforts pour quiconque souhaite les comprendre.

Pourtant, la plupart des réactions chimiques peuvent être comprises à travers des mécanismes fondamentaux dans lesquels plusieurs réactions peuvent être regroupées et reconnues.

Les informations fournies dans cet ouvrage peuvent servir d'outil de base à tout chimiste intéressé par la chimie organique.

Cet ouvrage est divisé en six chapitres

- 1. Chapitre I : Les composés organiques (Formules, Chaînes carbonées, Isoméries)**
- 2. Chapitre II : La liaison chimique**
- 3. Chapitre III : Principales fonctions organiques (Nomenclature : Règle de l'I.U.P.A.C)**
- 4. Chapitre IV : Les effets électroniques ou structuraux (Inductifs et Mésoères)**
- 5. Chapitre V : La stéréochimie statique**
- 6. Chapitre VI : Classification des réactions en chimie organique**

Nous souhaitons que cet ouvrage permettra une acquisition plus aisée des bases de la chimie organique tout en ouvrant de nouvelles perspectives de prospections dans ce domaine.

Pour terminer ces quelques lignes, je voudrai exprimer toute, ma gratitude et mes vifs remerciements à tous les enseignants de chimie organiques du département de chimie qui m'ont permis d'acquérir et élargir mes connaissances dans cette matière à travers des discussions pédagogiques fructueuse qui m'ont été utiles dans l'élaboration de cet ouvrage, sans oublier les excellents conseils qu'ils m'ont prodigués avec beaucoup de générosité.

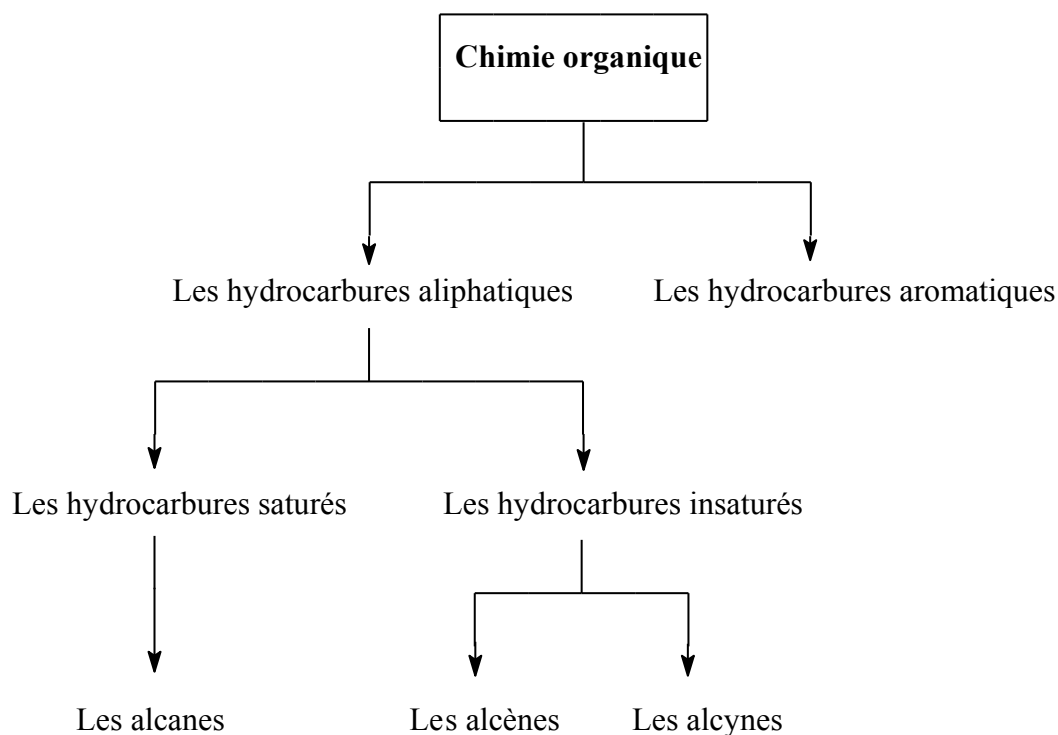
Enfin nous restons disponibles pour celles et ceux qui souhaiteraient approfondir l'un des points abordés dans cet ouvrage.

CHAPITRE I
Les composés organiques
(Formules, Chaînes carbonées, Isoméries)

I-1-Introduction

La chimie organique est la chimie du carbone « tout composé possède au moins un atome de carbone est dit composé organique, soit naturel ou synthétique.

- L'abondance du carbone dans la nature est à 90%
- Les domaines qui intéressent la chimie organique sont :
 - Les produits alimentaires.
 - Parfums et cosmétiques.
 - Plastiques et peintures.
 - Les produits pharmaceutiques.
 - Pétrole et gaz etc.....
- L'union du carbone avec l'hydrogène donne des molécules dites : **les hydrocarbures**



- Les composés organiques sont essentiellement de carbone et d'hydrogène (squelette hydrocarboné) auquel on retrouve d'autres éléments fixés tels que :
 - Les halogènes : **F, Cl, Br** et **I** « les halogènes sont représentés par **-X** ».
 - On peut trouver aussi des métaux tels que le cuivre, le magnésium, le fer etc....
 - Les non métaux tels que l'oxygène, le soufre, l'azote, le phosphore et le bore.
- A part le carbone et l'hydrogène, tous les autres éléments qui entrent dans la composition chimique d'un composé organique sont appelés les hétéroatomes.

I-2- Représentation des molécules

Les molécules organiques peuvent être représentées de différentes manières plus ou moins détaillées.

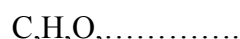
I-2-1- Formules des composés organiques

a- Formule brute: $C_xH_yO_zN_t$

A tout composé organique correspond une formule brute, par exemple ($C_xH_yO_zN_t$), si le composé contient quatre éléments essentiels (C, H, O, N). Mais à une même formule brute correspondent en général plusieurs corps dits isomères. La formule brute est insuffisante pour définir le composé.

Elle ne précise pas sur quel enchaînement sont liés les atomes. Dans le cas on ne connaît pas sa masse moléculaire « M », il existe plusieurs méthodes analytiques qui permettent d'en déduire « M » et parmi elle :

- **Analyse qualitative** : qui permet la connaissance des éléments qui constituent le composé organique :



- **Analyse quantitative** : permet de connaître la composition centésimale des substances organiques, supposant que dans un échantillon de 100g d'une substance organique on a :

$$\left. \begin{array}{l} a \% \text{ de C } , b \% \text{ de H } , c \% \text{ de O } , d \% \text{ de N } \dots\dots\dots 1 \\ a + b + c + d = 100g \dots\dots\dots 2 \\ 12x + y + 16z + 14t \dots\dots\dots = M \dots\dots\dots 3 \end{array} \right\} 12x/a = y/b = 16z/d = 14t/c = M/100$$

Ceci permet de déterminer ou définir la formule empirique $C_xH_yO_zN_t$.

- **Analyse fonctionnelle** : qui permet d'identifier les différentes fonctions organiques dans la substance organique.

b- Détermination de la masse moléculaire « M »

Plusieurs méthodes analytiques sont utilisées pour déterminer « M » .

- **Cas des composés organiques gazeux**

On détermine « M » la masse moléculaire par la densité de vapeur : **Loi d'Avogadro- Ampère**

$$d \text{ (densité d'un gaz par rapport à l'air)} = \rho \text{ (gaz)} / \rho \text{ (air)} = \text{densité volumique du gaz} / \text{densité volumique de l'air à T,P ordinaire}$$

$$\rho \text{ (air)} = 1,293g/cm^3$$

$$1 \text{ mole de gaz} \longrightarrow V = 22,4 \text{ l}$$

$$\rho \text{ (gaz)} = M_g / 22,4 \text{ l} \longrightarrow d = M_g / 22,4 \text{ l} \times 1cm^3 / 1,293g \text{ donc } \boxed{d = M/29}$$

La mesure de « d » permet de déterminer « M ».

- **Cas des solutions : Loi de Raoult**

Une solution (S) = solvant + soluté.

Le solvant à l'état pur est caractérisé par : $T_{éb}$: température d'ébullition } à pression constante
 T_f : température de fusion } $P = cst$

Lorsqu'on ajoute au solvant une certaine quantité de soluté, on constate une variation dans $T_{éb}$ et T_f :

$T_{\text{éb}}$ augmente et T_f diminué. ΔT (la variation de température) constatée dépend de la quantité de soluté ajouté.

c- **La cryométrie** : Etude de la variation de congélation ou de fusion.

- Le solvant pur est caractérisé par T_f .
- La solution = solvant + soluté est définie par $T'_f < T_f$

$\Delta T = T_f - T'_f$ est la relation qui relie ΔT à la quantité de soluté est donnée par :

$$\Delta T = T_f - T'_f = K_f \eta \quad \text{avec} \quad \left\{ \begin{array}{l} K_f : \text{constante cryoscopique dépend de la nature du solvant} \\ \eta : \text{molalité} = \text{nombre de moles de solution} / 1\text{Kg du solvant} \end{array} \right.$$

$$\eta = m / M / m' \text{ (Kg)} \quad \text{avec} \quad \left\{ \begin{array}{l} m : \text{masse du soluté} \\ m' : \text{masse du solvant} \\ M : \text{masse moléculaire du soluté} \end{array} \right.$$

On peut écrire :

$$\Delta T = K_f (m / m') 1 / M \text{ donc}$$

$$M = K_f (m/m') 1 / \Delta T$$

↓
Loi de Raoult

❖ **Valeurs de K_f pour quelques solvants**

Solvants	K_f
H ₂ O	1,86
Benzène	2,25

d- **La spectroscopie de masse (SM)**

La spectrométrie de masse est une technique physique d'analyse permettant de détecter et d'identifier des molécules d'intérêt par mesure de leur masse, et de caractériser leur structure chimique. Son principe réside dans la séparation en phase gazeuse de molécules chargées (ions) en fonction de leur rapport masse/charge (m/z). Elle est utilisée dans pratiquement tous les domaines scientifiques : physique, astrophysique, chimie en phase gazeuse, chimie organique, dosages, biologie, médecine.

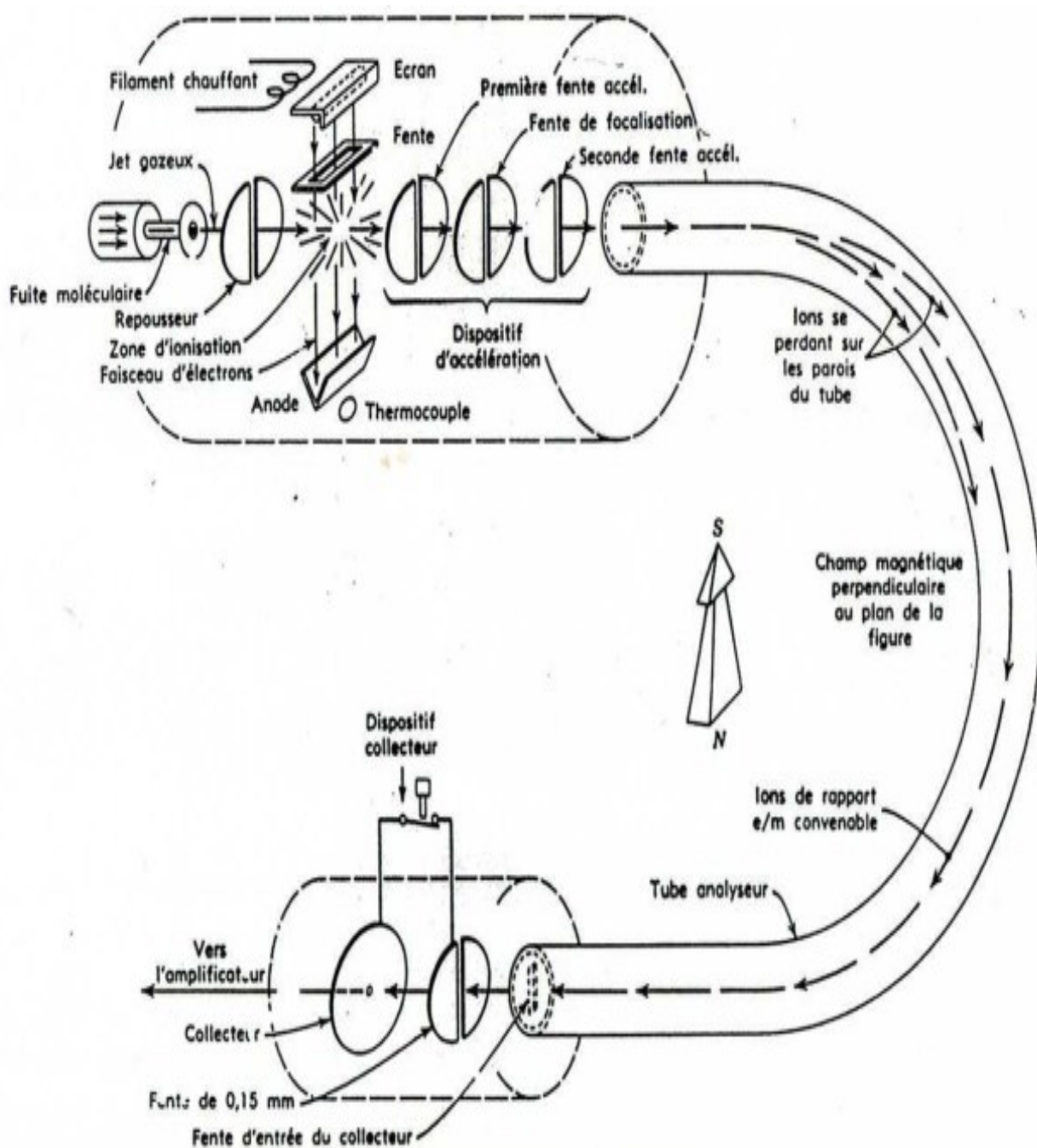
Cette méthode est plus utilisée actuellement pour déterminer « M ». Elle consiste à procéder :

- Un échantillon de composé organique sous forme du gaz est ionisé par bombardement électronique.



On obtient des ions positifs à masses différentes dont le plus lourd est « M^+ » appelé ion moléculaire (les ions de masse plus petite dont issus de la fragmentation de M^+).

- Les ions positifs formés sont soumis à un champ électrique pour être accéléré et pour déviés par l'intermédiaire d'un champ magnétique. Les différentes déviations dépendent de la masse de l'ion formé.
- La collection des différents ions sous forme d'un spectre de pics correspondant aux rapport m/z :
 - m : masse de l'ion
 - z : charge de l'ion
- ❖ Parmi ces rapports m/z on trouve « M^+ » l'ion moléculaire (le plus lourd des ions) qui permet de déterminer « M ».



I-2-2-Détermination de l'indice d'insaturation

L'indice ou degré ou nombre d'insaturation « i » correspond à la somme des nombres de liaison π et des cycles contenus dans la molécule.

❖ Calcul du nombre d'insaturation

- Pour un composé de formule brute $C_xH_yO_zN_tX_u$, l'indice d'insaturation « i » est donné par la relation suivante :

$$i = \frac{2x + 2 - y + t - u}{2}$$

Avec :

x : le nombre d'atomes de carbone

y : le nombre d'atomes d'hydrogène

t : le nombre d'atomes d'azote

u : le nombre d'atomes d'halogène (**X = F , Cl , Br , I**)

NB : 1- Il suffit de connaître la formule brute du composé pour calculer le degré d'insaturation.

2- Le nombre des atomes d'oxygène ne rentre pas en compte dans le calcul.

3- **i = 0** toutes les liaisons sont du type σ « **sigma** » donc la molécule est saturée.

Exemples : C_3H_7Cl , $C_5H_{12}O$, C_4H_{10}

Exemples

Si : i = 1 on dit que le composé possède une double liaison ou un cycle $\longrightarrow C_6H_{12}$, $C_5H_{10}O$, $C_4H_8O_2$

Si : i = 2 on peut tirer les possibilités suivantes :

- Deux doubles liaisons ou une triple liaison
 - Une double liaison + un cycle
 - Ou bien deux cycles
- } C_4H_6O , $C_6H_{10}O_2$, $C_6H_9BrO_2$

Si : i = 3 le composé possède 3 doubles liaisons ou 2 doubles liaisons + un cycle $\longrightarrow C_7H_{11}O_2N$

I-2-3- Formule développée

a) La formule développée plane

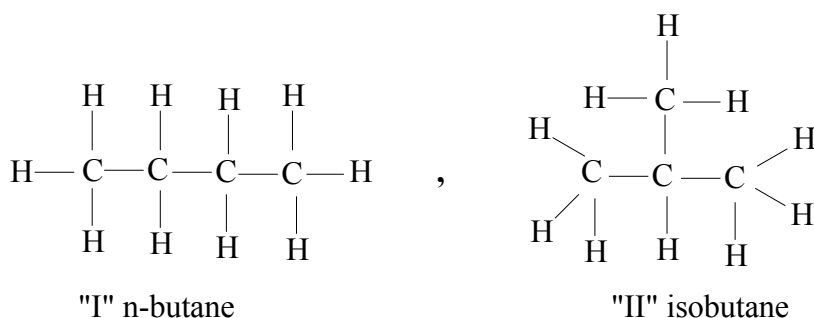
Elle donne l'agencement des atomes au sein de la molécule. Elle fait apparaître toutes les liaisons tout en respectant la valence de chaque atome.

C: tétravalent (4 liaisons)

H et X : monovalent (1 liaison)

O: divalent (2 liaisons)

N: trivalent (3 liaisons).

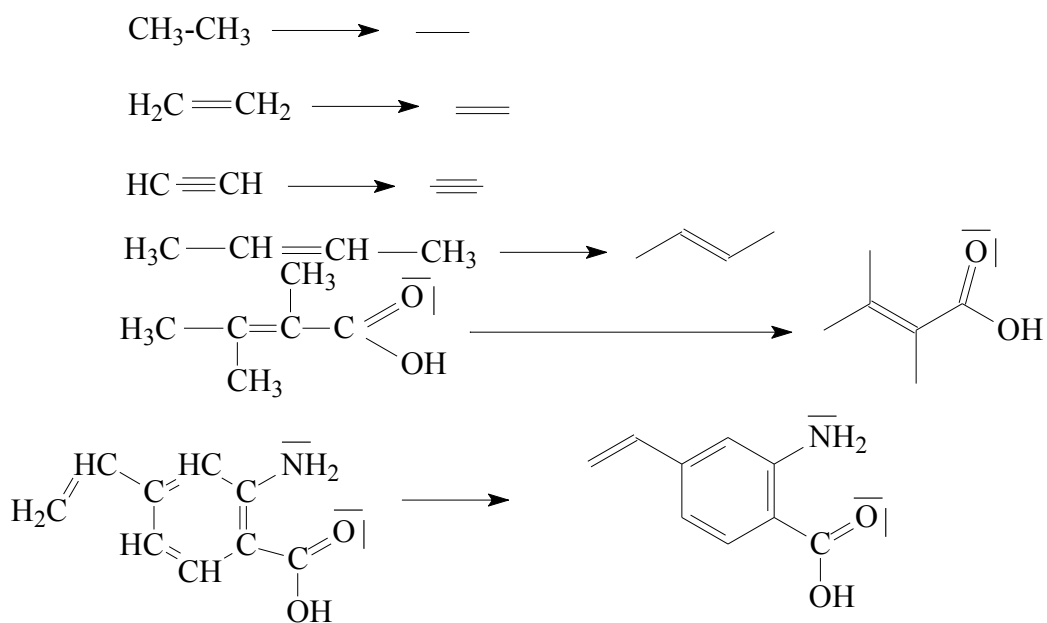
Exemple C_4H_{10} 

- Les composés « I » et « II » ont la même formule brute mais diffèrent dans l'enchaînement des atomes de « C » : on dit qu'ils sont isomères l'un de l'autre.

b- Formule simplifiée

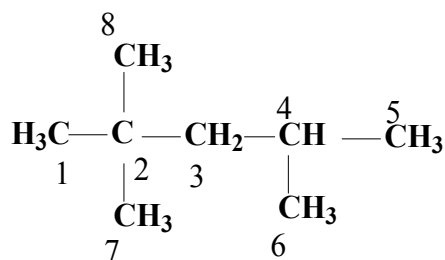
La chaîne carbonée est disposée en zigzag avec éventuellement des ramifications et des segments doubles ou triples pour les liaisons multiples. Les atomes de C et H ne sont pas représentés.

Les autres éléments (hétéroatomes) sont représentés ainsi que les atomes d'hydrogènes qui leur sont attachés.

Exemples

I-2-4- Classification des atomes de carbone

Dans la molécule suivante :



- Les atomes **C1, C5, C6, C7, C8** liés à un seul atome de carbone sont des atomes de carbone primaires .
- L'atome **C3** lié à deux atomes de carbone est un atome de carbone secondaire.
- L'atome **C4** lié à trois atomes de carbone est un atome de carbone tertiaire.
- L'atome **C2** lié à quatre atomes de carbone est un atome de carbone quaternaire.
- Un atome de carbone peut être nulaire comme dans la molécule du méthane **CH₄** où l'atome de carbone n'est lié à aucun autre atome de carbone.

I-3- Chaînes carbonées

Il existe une diversité de chaînes carbonées

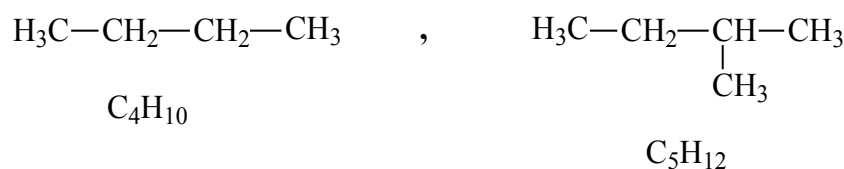
I-3-1- Les chaînes ouvertes ou hydrocarbures aliphatiques

Elles sont classées en trois groupes :

a) Les alcanes ou hydrocarbures saturés de formule générale $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$

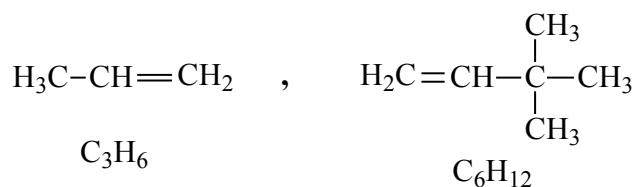
Tous les atomes de C sont hybridés sp^3 . Les alcanes peuvent être linéaires ou ramifiés.

Exemples

b) Les alcènes ou hydrocarbures éthyléniques de formule générale C_nH_{2n}

Ils possèdent une double liaison dans leur molécule. Les atomes de carbones liés à la double liaison sont hybridés sp^2 .

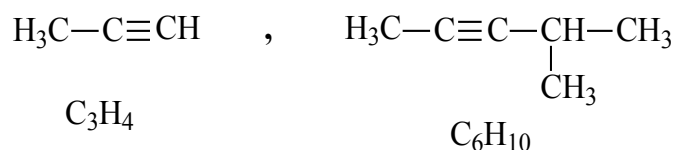
Exemples



c- Les alcynes ou hydrocarbures acétyléniques de formule générale C_nH_{2n-2}

Ils comportent une triple liaison. Les atomes de carbones liés à la triple liaison sont hybridés **sp**

Exemples



I-3-2- Hydrocarbures alicycliques : Ce sont des hydrocarbures à chaîne fermée. Ils comprennent:

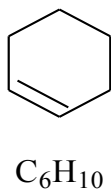
a- Les cyclanes : de formule générale C_nH_{2n} . Ils sont isomères des alcènes (même formule générale).

Exemples



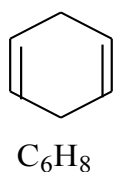
b- Les cyclènes : C_nH_{2n-2} , isomères des alcynes. La molécule comporte une double liaison

Exemple



c- Les cyclynes : C_nH_{2n-4} , la molécule comporte deux doubles liaisons

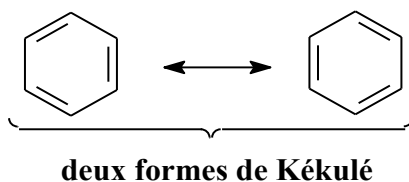
Exemple



I-3-3- Hydrocarbures aromatiques ou benzéniques ou aryliques

Les composés contenant le noyau benzénique. En chimie, l'**aromaticité** est une propriété de certaines des structures moléculaires avec un composé cyclique qui est particulièrement stable. L'aromaticité est définie par la règle de Hückel, les molécules organiques respectant cette règle sont appelées « composés aromatiques »

Exemple



a- Condition d'aromaticité

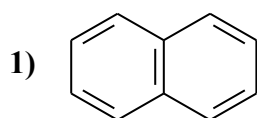
➤ Règle de Huckel

Une molécule est aromatique si :

- ❖ Elle est cyclique.
- ❖ Elle est plane.
- ❖ Elle est entièrement conjuguée.
- ❖ la délocalisation des électrons π entraîne une diminution de l'énergie de la molécule.
- ❖ Elle possède $(4n+2)$ électrons π délocalisables (n entier : 0,1,2,3...)

Les molécules cycliques planes possédant $(4n+2)$ électrons π ou p sont aromatiques. Ces molécules possèdent une grande stabilité en raison de la délocalisation des électrons π . Ces molécules sont donc peu réactives. L'aromaticité est un concept applicable à d'autres molécules cycliques ne possédant pas obligatoirement un cycle benzénique.

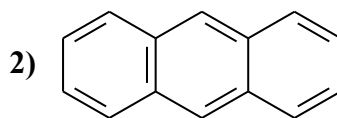
- ❖ Cette règle peut être étendue à des **systèmes polycycliques**



Naphthalène

 $n = 2$

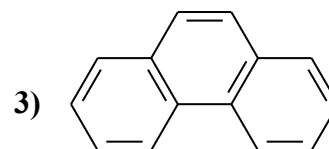
10 é délocalisables



Anthracène

 $n = 3$

14 é délocalisables

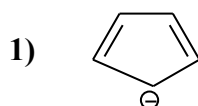


Phénanthrène

 $n = 3$

14 é délocalisables

- ❖ L'aromaticité s'applique aussi à des **systèmes ioniques**



Anion cyclopentadiényle

 $n = 1$

La charge négative sur le carbone participe à la mésomérie



Cation cyclopropényle

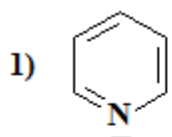
ou

Cation cyclopropénium

 $n = 0$

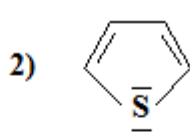
Il présente certaines analogies avec le cation allyle

❖ Cette règle peut être étendue à des systèmes hétérocycliques



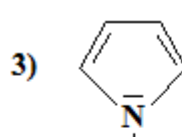
Pyridine
 $n = 1$

Le doublet libre de l'azote ne participe pas à la mésomérie



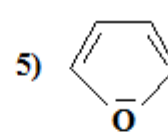
Thiophène
 $n = 1$

L'un des doublets libre du soufre participe à la mésomérie



Pyrrole
 $n = 1$

Le doublet libre de l'azote participe à la mésomérie



Furanne
 $n = 1$

L'un des doublets libre de l'oxygène participe à la mésomérie

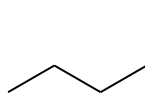
I-4-Isoméries

I-4-1- Définition

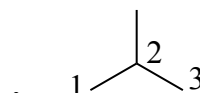
L'isomérie est la relation entre deux composés de même formule brute mais de formules développées différentes.

Exemples

Le **n-butane** et le **2-méthylpropane** de formule brute C_4H_{10} n'ont pas la même formule développée



n-butane



2-méthylpropane

On distingue deux types d'isomérie :

❖ **Isomérie plane (structurale ou de constitution)**

❖ **Isomérie stérique ou stéréoisomérie** : par la disposition des atomes dans l'espace

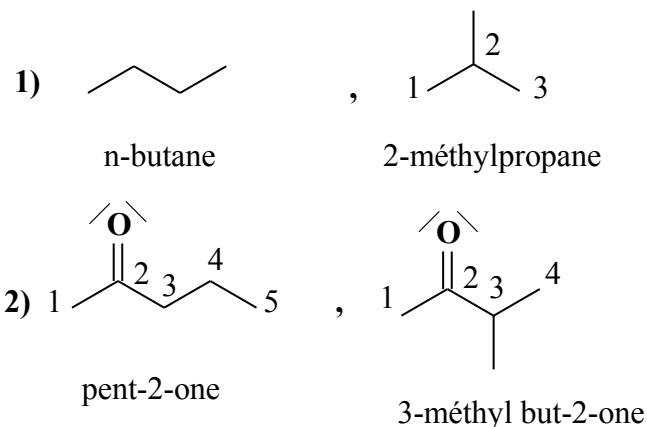
I-4-2- Isomérie plane (constitution)

Les isomères de constitution ou de plane sont des isomères dont les molécules diffèrent par l'ordre ou la nature des liaisons interatomiques qui relient les atomes entre eux (même formule brute mais enchaînement des atomes différent). Dans cette isomérie on distingue trois types :

a- Isomérie de squelette ou de chaîne

Les composés diffèrent par leur chaîne carbonée (ramifications)

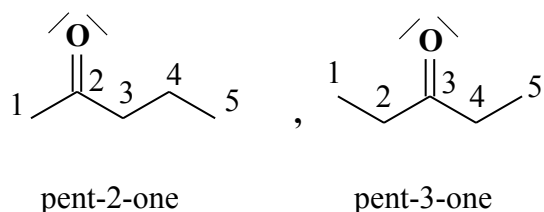
Exemples



b- Isomérie de position

Les isomères de position ont la même fonction, mais le groupement fonctionnel ou une insaturation (une double liaison entre deux carbones) est porté par des carbones différents de la chaîne carbonée. (**Fonction portée par un carbone différent**).

Exemples



NB

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

Exemples

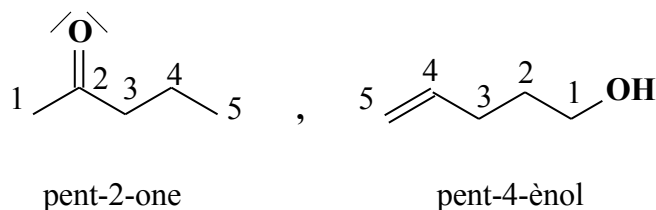
Pentanol, la température d'ébullition est 140°C.

Pent-3-ol, la température d'ébullition est 120°C.

c- Isomérie de fonction

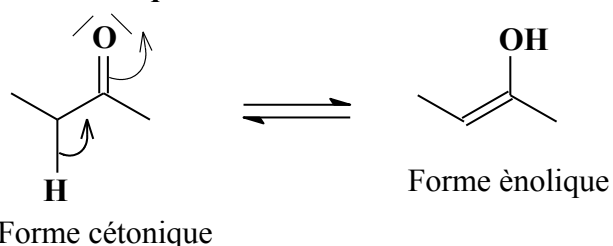
Les composés différents par la nature d'une fonction, donc ils diffèrent par leurs propriétés chimiques et physiques.

Exemples

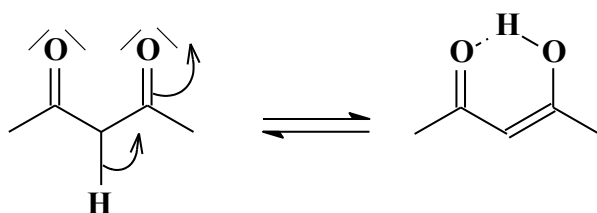
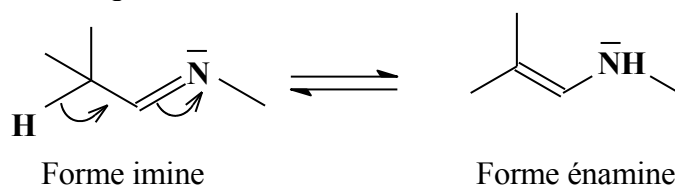


d-Tautomérie

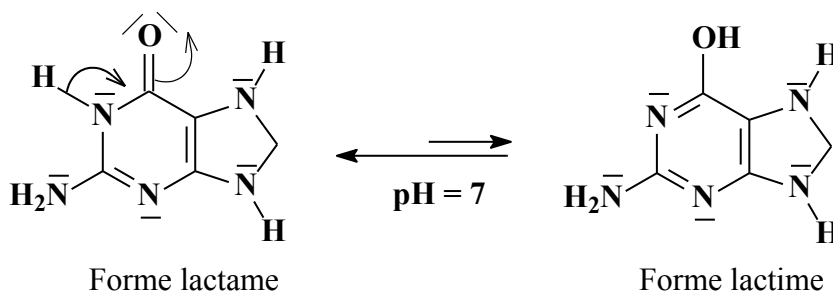
- La tautomérie est un cas particulier de l'isomérie de fonction. Deux tautomères sont deux isomères de fonction en équilibre entre eux.
- La tautomérie est une relation isomérique équilibrée entre deux espèces chimiques.
- Dans les conditions ordinaires, les formes tautomères sont interconverties très rapidement ce qui empêche leur séparation. Dans la plupart des cas, l'interconversion d'un isomère à l'autre se fait par migration d'un proton.
- Les exemples de tautomérie les plus courants sont : la tautomérie céto-énolique et aldo-énolique, la tautomérie imino-énaminique et la tautomérie lactamo-lactamique.

➤ **Tautomérie céto-énolique**

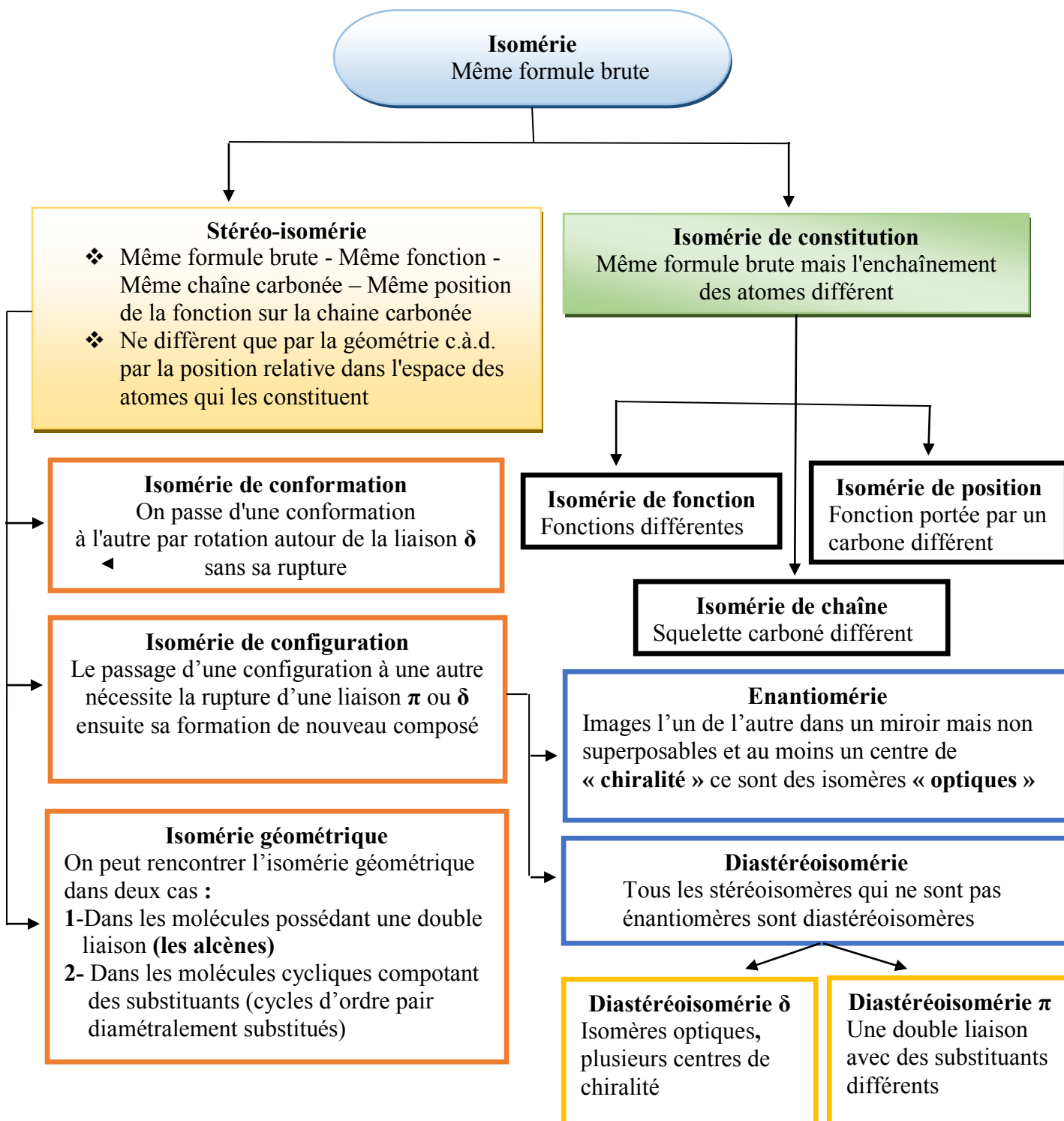
Dans la plupart des cas la forme cétonique est très largement majoritaire. Cependant avec les β -dicétones, c'est la forme énolique, stabilisée par la liaison hydrogène, qui est prédominante.

➤ **Tautomérie imino-énaminique**➤ **Tautomérie lactamo-lactamique**

Ce type de tautomérie se rencontre avec les bases puriques et pyrimidiques des acides nucléiques ADN et ARN. A $\text{pH} = 7$, c'est la forme lactame qui est présente.



I-5- Organigramme des différents types d'isomérie



CHAPITRE II

La liaison chimique

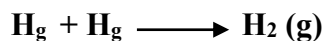
II-1-Introduction

La plupart des éléments chimiques se lient pour former des édifices moléculaires stables et rarement on trouve des atomes à l'état isolé tel que : **Ne** , **Ar**.....

Les liens qui unissent les atomes portent le nom de liaison chimique. Une liaison chimique « orbitale moléculaire » est formée de deux électrons.

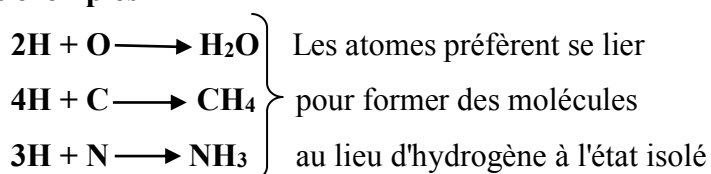
Exemple

La molécule d'hydrogène est diatomique à température ordinaire **T = 25° c**



L'hydrogène H à l'état isolé peut exister à très haute température.

Autres exemples



A partir de ces exemples plusieurs questions peuvent être posées

- Pourquoi les atomes s'unissent –ils et ne préfèrent pas l'état isolé ?
- De quelle manière se lient –ils ?
- Quel est le nombre d'atome d'un élément qui peut se lier à un atome d'un autre élément ?
- Quel type de liaison qui peut se former lors de l'union d'atomes d'un autre élément ?

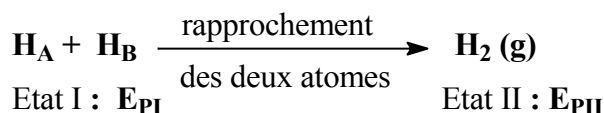
Nous essayons de répondre à ces questions sans trop rentrer les détails.

a- Aspect énergétique

Prenons l'exemple de la molécule d'hydrogène **H₂**

Soit le système constitué de deux atomes d'hydrogène **H_A** et **H_B** à l'état isolé et distant de d_∞

Le système est caractérisé par un énergie potentiel E_P



- ❖ Au niveau de chaque atome l'électron est attiré par le noyau par une force attractive F_A
- ❖ Lors du rapprochement des deux atomes il apparaît d'autres forces :
 - 1- Force attractive F_A entre l'électron d'un atome et le noyau de l'autre atome
 - 2- Force répulsive F_R entre les noyaux et les électrons des deux atomes
- ❖ L'énergie potentielle du système varie en passant de l'état I : d_∞ à l'état II : $d = ?$

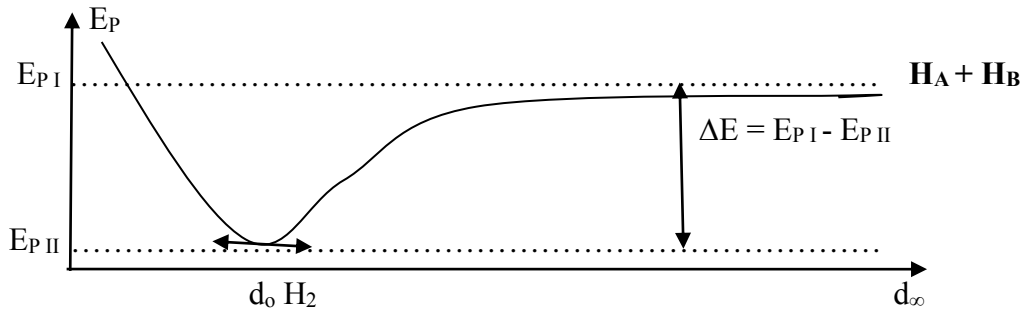
b- Bilan énergétique

Lors du rapprochement des deux atomes, les forces attractives F_A sont plus importantes que les forces répulsives F_R : $F_A > F_R \longrightarrow$ Le système tend vers un état plus faible que l'état initial $\longrightarrow E_P$ diminuée

- A une certaine distance d_0 entre les deux noyaux il y a égalité entre les forces attractives et répulsives

$F_A = F_R \longrightarrow E_P$ minimale

- A une distance $d < d_0$ la distance s'inverse et les forces répulsives deviennent plus importantes que les forces attractives $F_R > F_A \longrightarrow$ Le système évolue vers un état moins stable et donc plus énergétique : E_P augmente.



- A d_0 les deux atomes H_A et H_B préfèrent cette situation où E_P est minimale et pour retourner à l'état initial pour rapprocher les atomes davantage il faut former de l'énergie donc on dit qu'à d_0 les atomes H_A et H_B sont liés par suite d'une nouvelle répartition électronique de leur couche électronique externe : il s'établit qu'on appelle : « La liaison chimique », donc les atomes s'unissent entre eux pour se retourner dans un état plus stable que celui de l'état isolé.
- Pour retourner à l'état isolé il faut donc fournir pour la molécule H_2 une énergie :
 $\Delta E = E_{P I} - E_{P II} = 436 \text{ kJ / mole}$ appelée : Energie de liaison c'est l'énergie nécessaire pour dissocier H_2 .

II-2- La liaison de covalence

II-2-1- Définition

Lorsque deux atomes se rapprochent ils se lient en mettant en commun un ou plusieurs doublets d'électrons de la couche externe ou couche de valence. Autrement c'est la mise en commun de deux électrons célibataires de la couche de valence.

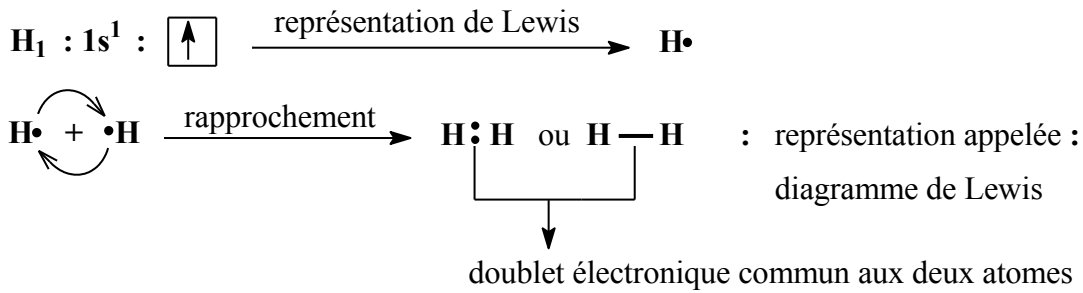
II-2-2- La liaison covalente simple : Théorie de Lewis

La théorie de Lewis est un modèle simple de la liaison chimique et ne se préoccupe pas de la géométrie de l'entité chimique, il est basé sur trois notions principales.

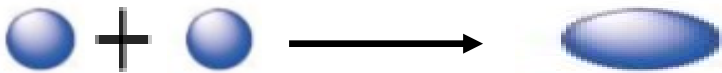
- On représente autour de l'atome sa couche électronique externe :
 - a- Electron célibataire est représenté par un point : \cdot
 - b- Doublet électronique est représenté par un tiret : $-$
 - c- Case quantique vide est représentée par une carrée vide : \square
- La liaison de covalence simple se forme de deux électrons, chaque atome apportera un électron.

Exemple 1

La molécule H₂

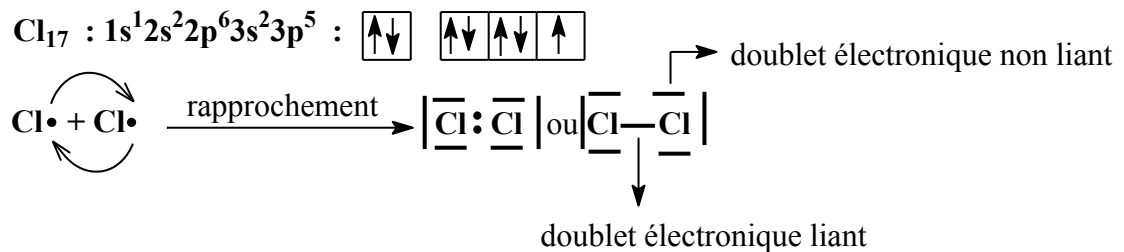


- Il y'a un recouvrement de deux orbitales atomiques de type S.
- La liaison formée est de type σ .

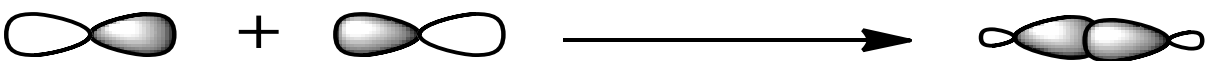


Exemple 2

La molécule Cl₂



- Il y'a un recouvrement axial de deux orbitales atomique de type p.
- La liaison formée est de type σ .



- L'énergie nécessaire pour former une liaison simple varie entre -125 Kj et -580Kj.

a- Notion de covalence-atome excité

Théoriquement le nombre de liaison de covalence simple est égale au nombre d'électron célibataire.

Exemples

- 1- H₁ : 1électron célibataire \longrightarrow il forme une liaison σ
- 2- O₈ : 2électrons célibataires \longrightarrow il forme deux liaisons σ
- 3- N₇ : 3électrons célibataires \longrightarrow il forme trois liaisons σ

Remarque

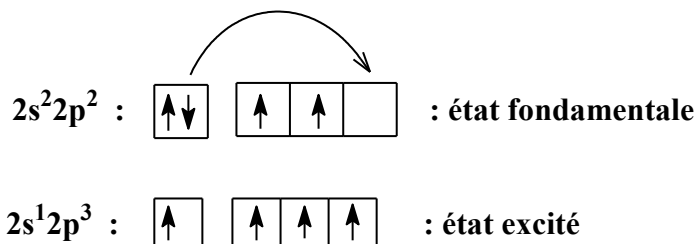
Il existe des atomes qui donnent lieu un nombre de liaisons chimiques supérieur au nombre d'électron célibataire.

Exemple

C_6 : 2 électrons célibataires \longrightarrow il forme quatre liaisons σ

- ❖ Pour expliquer ces cas, on considère que ces atomes passent à l'état excité : dans le même niveau énergétique n l'électron qui se trouve dans l'orbitale « S » peut passer à une orbitale « p » ou « d » vide du même niveau énergétique n .

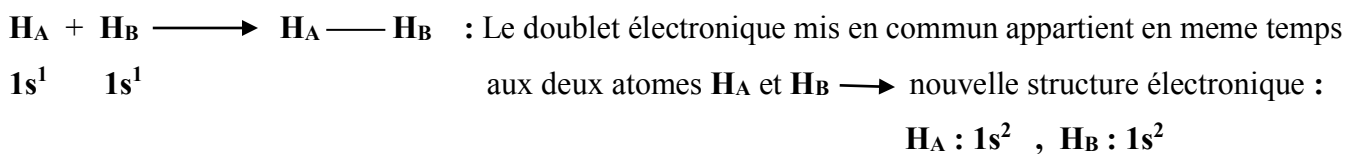
❖ C_6 : $1s^2 2s^2 2p^2$

**b- La règle de l'octet (La structure électronique)****➤ Enoncé de la règle de l'octet**

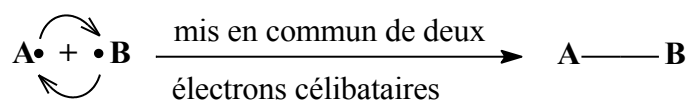
C'est de la liaison chimique entre deux atomes (identiques ou différents) résulterait de leur tendance à acquérir chacun la configuration électronique du gaz rare le plus proche ($ns^2 np^6$) exception de l'hydrogène adopte une configuration électronique analogue à celle de l'hélium ($H_e : 1s^2$) gaz rare de la première période) ou autrement chaque atome s'entoure de huit électrons.

Exemple

La molécule d'hydrogène H_2



- Chaque atome a acquis la configuration électronique du gaz rare $2H_e$.
- D'une manière générale :



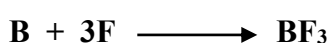
- A et B se lient et tendent à acquérir la configuration du gaz rare le plus proche ($ns^2 np^6$).

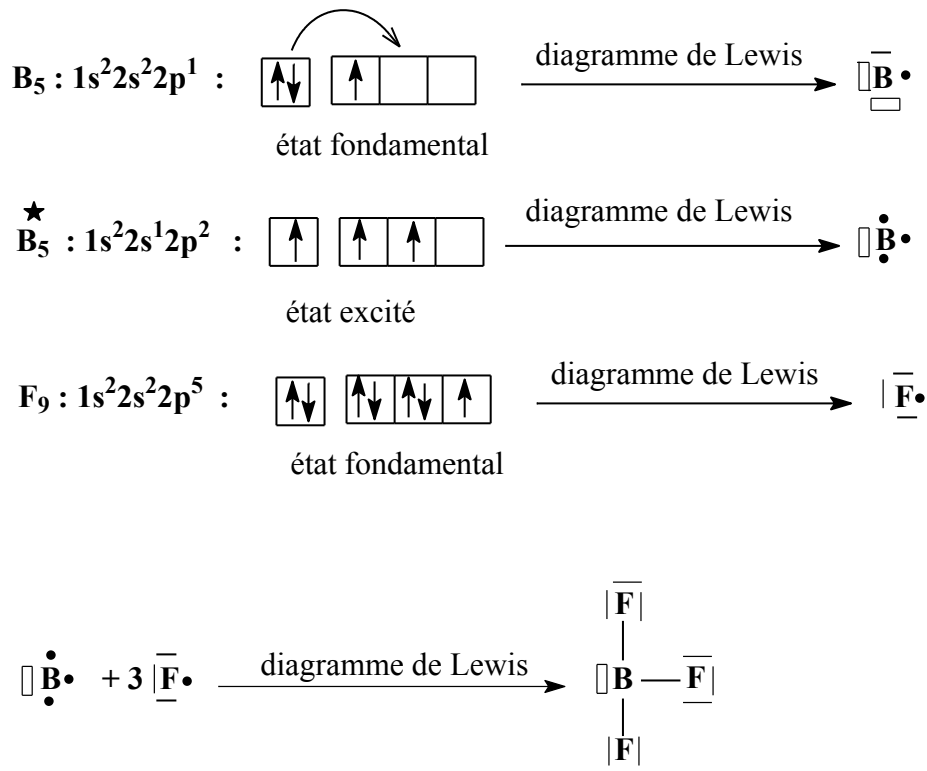
Remarque

La règle de l'octet est loin d'être générale, il existe des exceptions à cette règle .

Exemple

La molécule BF_3





- B n'est entouré que 6 électrons et non de 8 électrons, il ne satisfait pas à la règle de l'octet, d'autres exceptions à la règle de l'octet : BH_3 , BCl_5 , SF_6

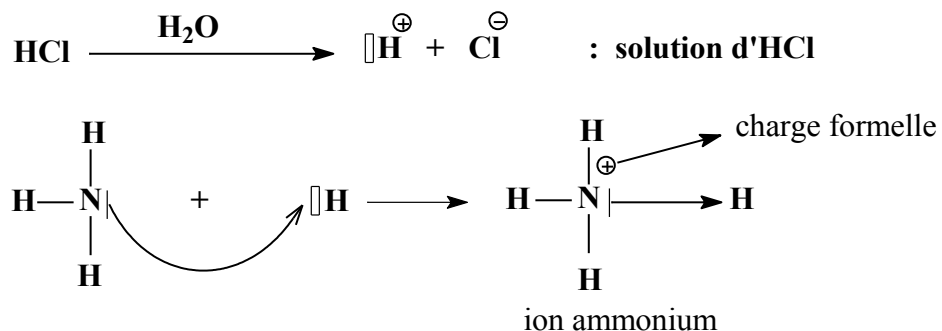
II-2-3- La liaison covalente dative ou semi-polaire ou de coordination

a- La liaison dative dans le cas des molécules et des ions simples

La liaison dative est une liaison simple qui s'établit entre un atome donneur de doublet électronique et un atome accepteur de doublet électronique plus électronégatif que l'atome donneur possédant une lacune électronique.

Exemple 1

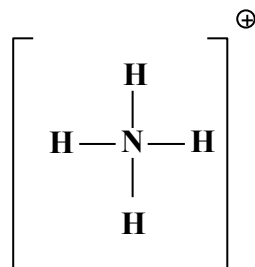
Soit la réaction entre l'ammoniac NH_3 et l'acide chlorhydrique HCl .



- Lorsque les liaisons dative s'établit, il apparait sur les atomes liés des charges appelées : charges formelles
- La charge formelle est égale au nombre d'électrons cédés (charge positive) ou gagnés (charge négative).

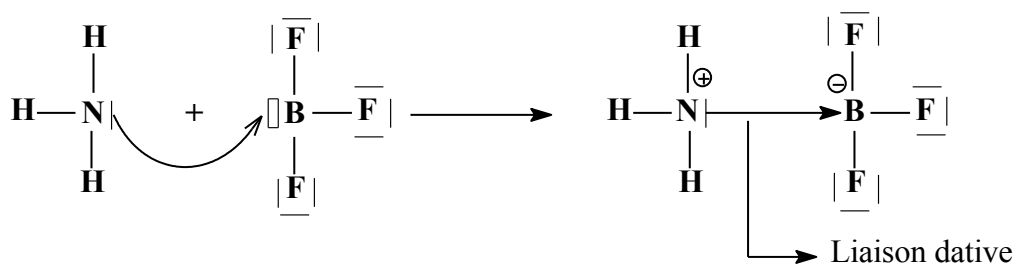
Remarque

- Dans l'ion ammonium la liaison dative ne peut pas être distinguée des autres liaisons N-H
- L'expérience montre que les quatre liaisons N-H sont équivalentes et l'ion ammonium est donc représenté comme suit :



Exemple 2

La réaction entre NH_3 et BF_3

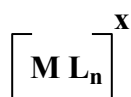


❖ La somme des charges formelles est :

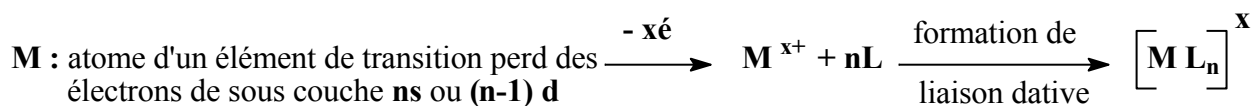
- Nulle dans le cas d'une molécule
- Egale à la charge de l'ion dans le cas d'un ion

b- La liaison dative dans le cas des ions complexes

Un ion complexe est représenté par :

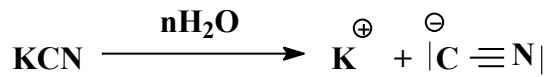
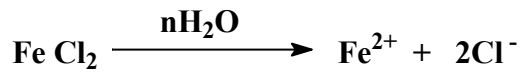


- **M** : atome d'un élément de transition : $ns^2(n-1) d^x np^0$: appelé : atome ou ion central
- **L** : ligand ou coordinat : un atome (ou groupe d'atomes) porteur d'un doublet électronique , il peut être :
 - Une molécule neutre telle que : H_2O , NH_3
 - Un ion tel que : Cl^- , CN^- (chaque négative correspond à un doublet électronique)
- **n** : nombre de ligand ou de coordinat
- **x** : la charge de l'ion complexe

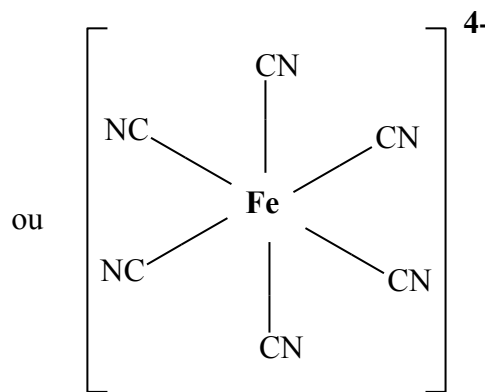
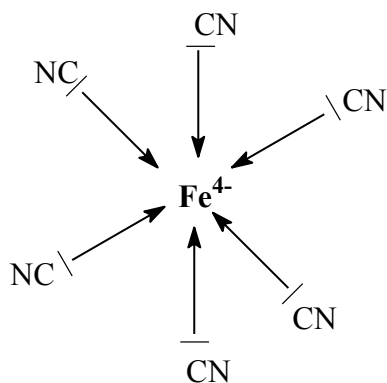
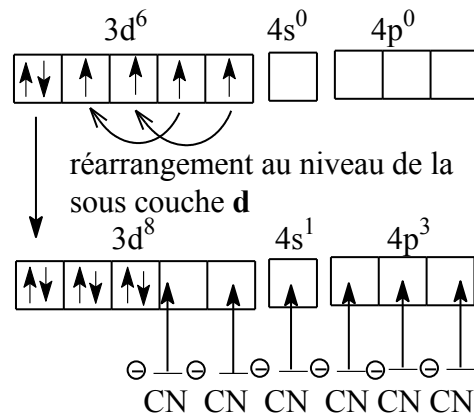
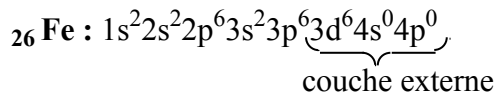
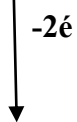
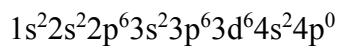
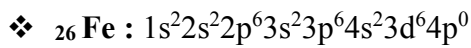


Exemple

Réaction entre deux solutions FeCl_2 et KCN



ion complexe hexacyano fer(II)

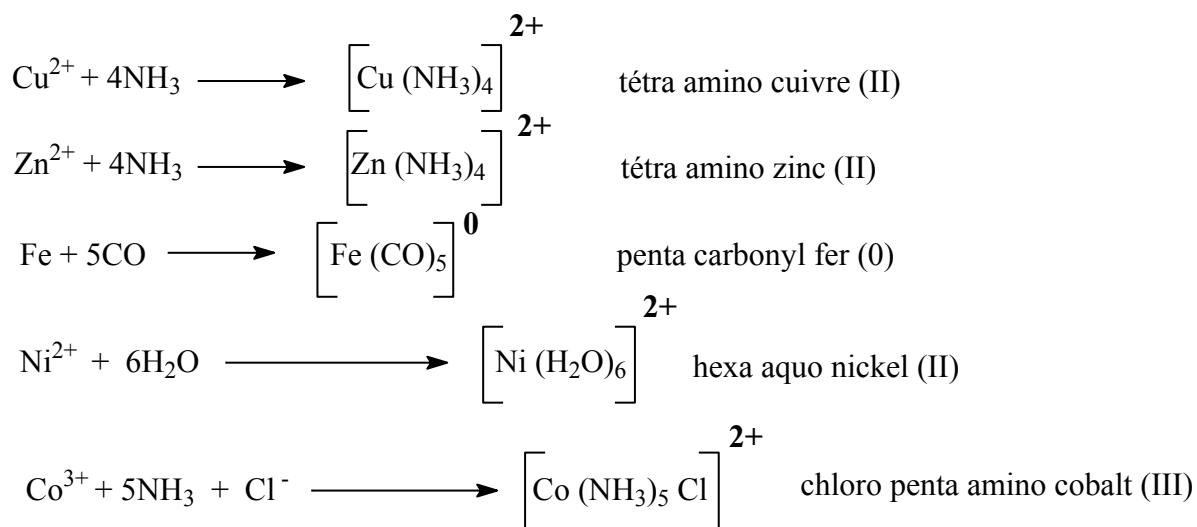


hexacyano fer (II)

❖ $\kappa = e + \Sigma$ charges de ligands avec e : électrovalente de l'ion central

❖ Dans cet exemple : $e = -4 - 6(-1) = +2$

Autres exemples



II-2-4- La liaison covalente multiple

La covalence multiple est l'existence de plusieurs liaisons entre deux atomes.

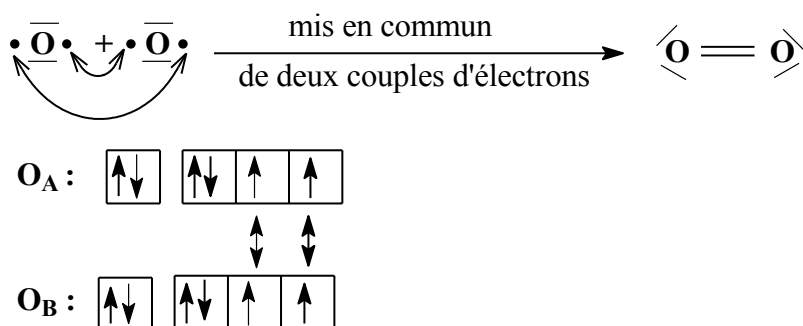
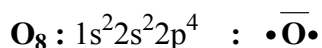
Une liaison multiple = 1 liaison σ (due à un recouvrement axiale) + une ou deux liaisons π (due à un recouvrement latéral).

Remarque

L'énergie de la liaison $\pi <$ l'énergie de la liaison δ .

Exemple 1

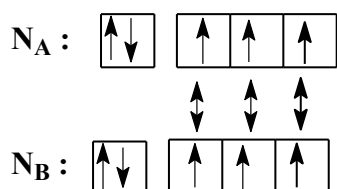
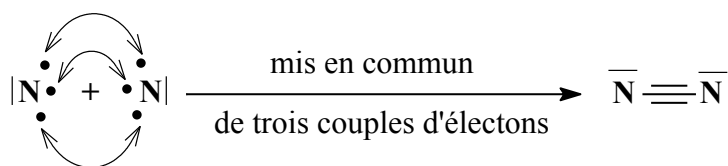
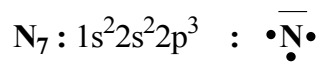
La molécule de O_2



- ❖ La double liaison établit correspond à deux liaisons différentes du fait que les deux orbitales sont perpendiculaires
- ❖ La liaison covalente double formée :
 - a- Une liaison δ
 - b- Une liaison π

Exemple 2

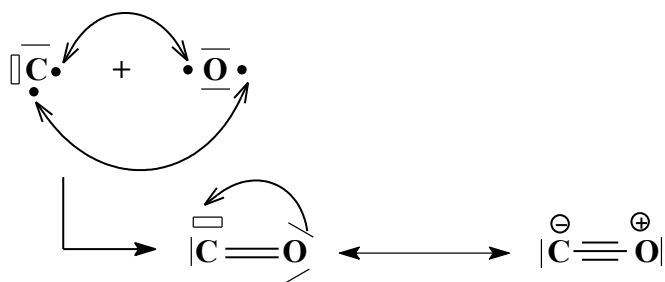
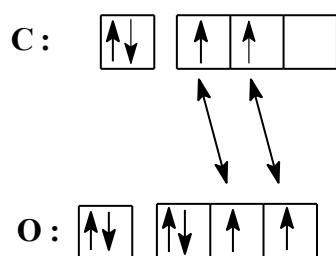
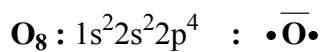
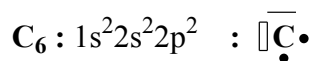
La molécule de N₂



- ❖ La liaison covalente triple constituée :
 - a- Une liaison δ
 - b- Deux liaisons π

Exemple 3

La molécule de CO



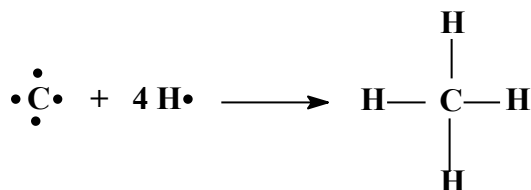
Remarque

❖ Le carbone dans la plupart des composés est tétravalent et formé :

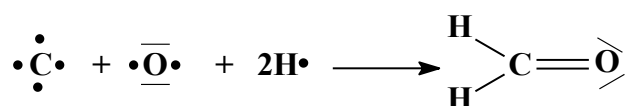
a- Quatre liaisons covalentes simples du type σ

b- Deux liaisons covalentes simples du type σ plus une liaison covalente double ($\sigma + \pi$)

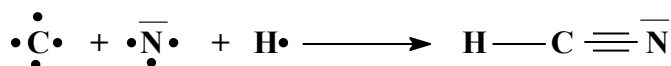
c- Une liaison covalente simple σ plus une liaison covalente triple ($\sigma + 2\pi$)



- Quatre liaisons covalentes simples du type δ



- Deux liaisons covalentes simples du type σ plus une liaison covalente double ($\sigma + \pi$)

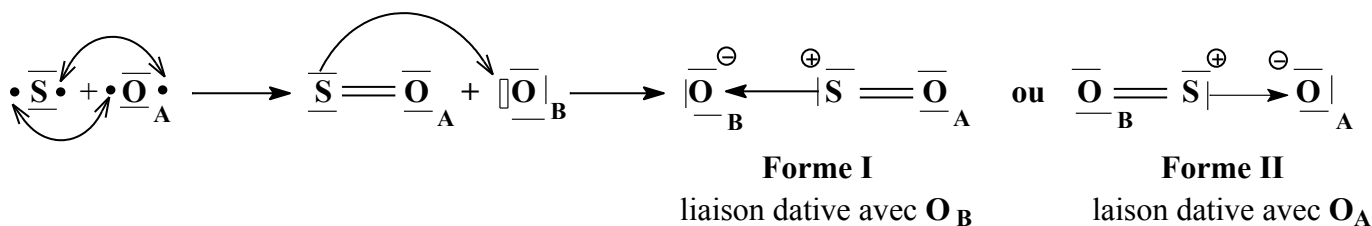
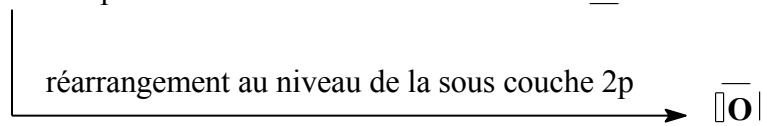
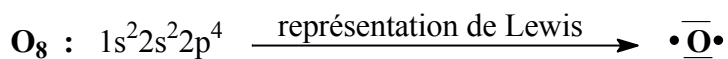
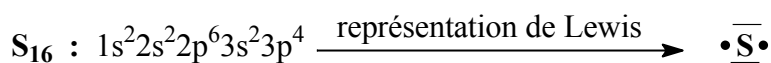


- Une liaison covalente simple σ plus une liaison covalente triple ($\sigma + 2\pi$)

II-3- La résonance ou la mésomérie

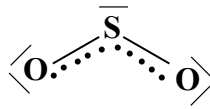
Exemple 1

Considérons la molécule de SO_2



❖ Quelle forme doit-on considérer, la forme I ou la forme II ?

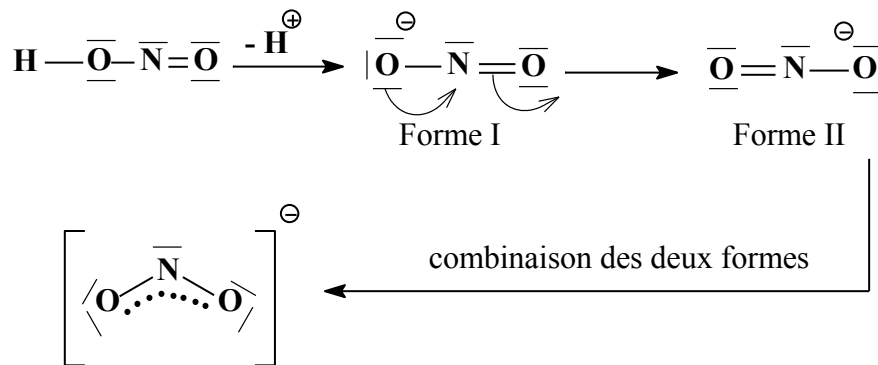
- En réalité on ne peut pas distinguer entre deux formes et en plus on trouve expérimentalement que les liaisons **S-O** sont équivalentes, contrairement à ce qu'indiquent les deux représentations.
- La liaison double plus courte que la liaison simple.
- La molécule **SO₂** présente deux structures de Lewis appelée : **Structure de résonance ou mésomère**



- La forme mésomère : combinaison des deux formes I et II correspondant à une délocalisation de la liaison π ou des électrons π

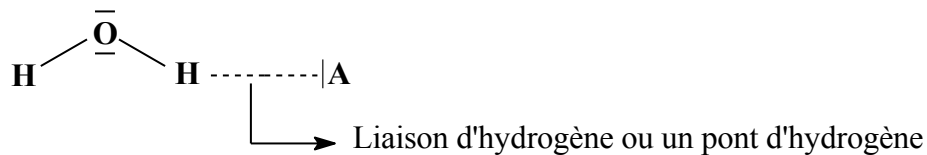
Exemple 2

La molécule **NO₂⁻**



II-4- Liaison hydrogène

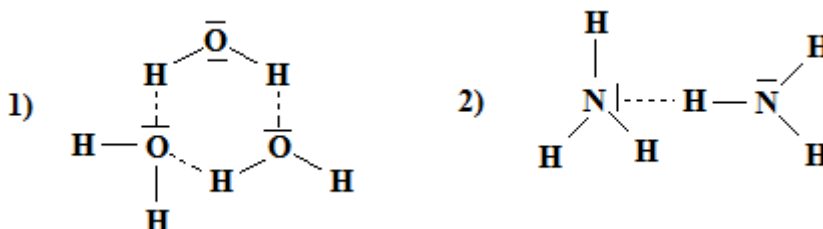
C'est une interaction intermoléculaire peut être intramoléculaire. La liaison d'hydrogène s'établit lorsqu'un atome d'hydrogène ou plusieurs est liée à un atome fortement d'électronégativité et en présence d'un autre atome porteur d'un doublet non liant.

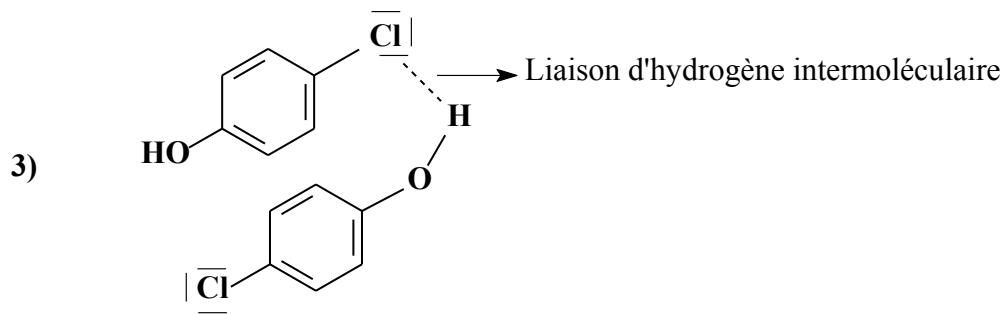


a- Liaison hydrogène intermoléculaire

C'est une liaison qui s'établit entre deux molécules.

Exemples

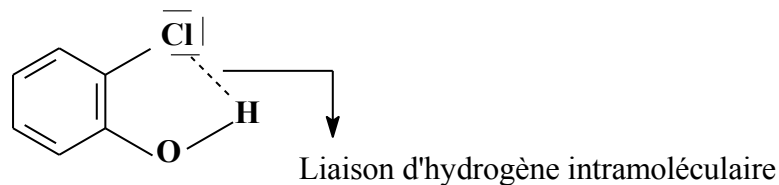




- ❖ Etablissement de la liaison d'hydrogène intermoléculaire est plus de cohésion entre les molécules donc les interactions moléculaires fortes \longrightarrow la température d'ébullition augmente ($T_{éb}$) et plus soluble d' H_2O

b- Liaison hydrogène intramoléculaire

C'est une liaison qui s'établit à l'intérieur de la molécule



- ❖ Dans cette molécule les deux fonctions s'associent par liaison d'hydrogène intramoléculaire formant une sorte de cycle à cinq atomes.
- ❖ Etablissement de la liaison d'hydrogène intramoléculaire est moins de cohésion entre les molécules donc les interactions moléculaires faibles \longrightarrow la température d'ébullition diminué ($T_{éb}$) et peu soluble d' H_2O .

II-5- Les liaisons de Van Der Waals (les liaisons secondaires)

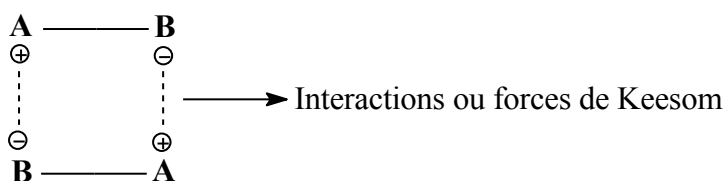
On les définit comme étant des liaisons physiques intermoléculaires qui assurent la cohésion entre les molécules à l'état condensé (liquide, solide)

II-6- Les différentes liaisons ou forces de Van Der Waals

Les différentes interactions peuvent se produire entre les molécules à l'état condensé.

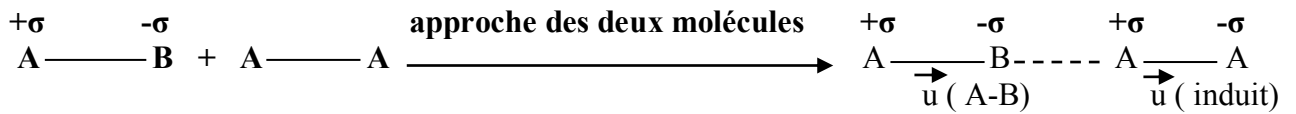
a- Interactions de Keesom (forces ou interactions dipôle-dipôle) ou (effets d'orientations)

Sont des interactions entre deux molécules polaires (deux dipôles permanents)



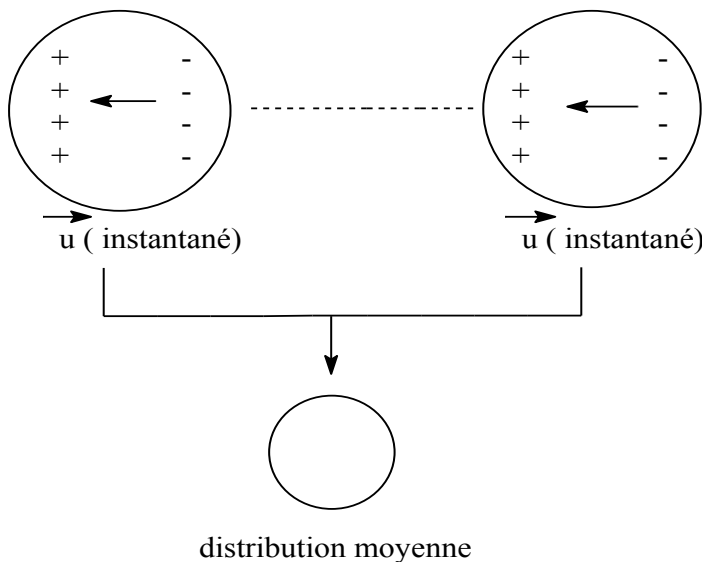
b- Interactions de Debye (effets d'induction)

Sont des interactions entre une molécule polaire et un dipôle induit (instantané) ou ces interactions se produisent entre des molécules polaires et d'autres molécules apolaires.



c- Interactions de London (effets de dispersion)

Sont des interactions entre deux dipôles induits (instantanés) ou ces interactions se produisent entre des molécules apolaires et d'autres molécules apolaires



Remarque

- 1- La liaison d'hydrogène est responsable de l'augmentation de T_f et $T_{éb}$.
- 2- E (liaison covalente) \gg E (liaison d'hydrogène) \gg E (liaison de VDW)
- 3- E (liaison covalente) : **50-100Kcal / mole**, E (liaison d'hydrogène) : **5-10Kcal / mole**
 E (liaison de VDW) : **0,1-1Kcal / mole**
- 4- Le passage de la matière d'un état à un autre s'accompagne par la rupture des liaisons intermoléculaires de VDW.
- 5- $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_3$: Pas de liaison hydrogène, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$: Formation de pont d'H.
- 6- Les interactions ou forces de Van Der Waals :
 - a- Interactions (force d'orientation) de Keesom plus u plus la force est grande
 - b- Interactions (force d'induction) de Debye plus u de la molécule polaire et plus α de la molécule apolaire \longrightarrow plus la force ou l'interaction est grande
 - c- Interaction (force de dispersion) de London plus α plus l'interaction est grande

II-7- L'atome de carbone

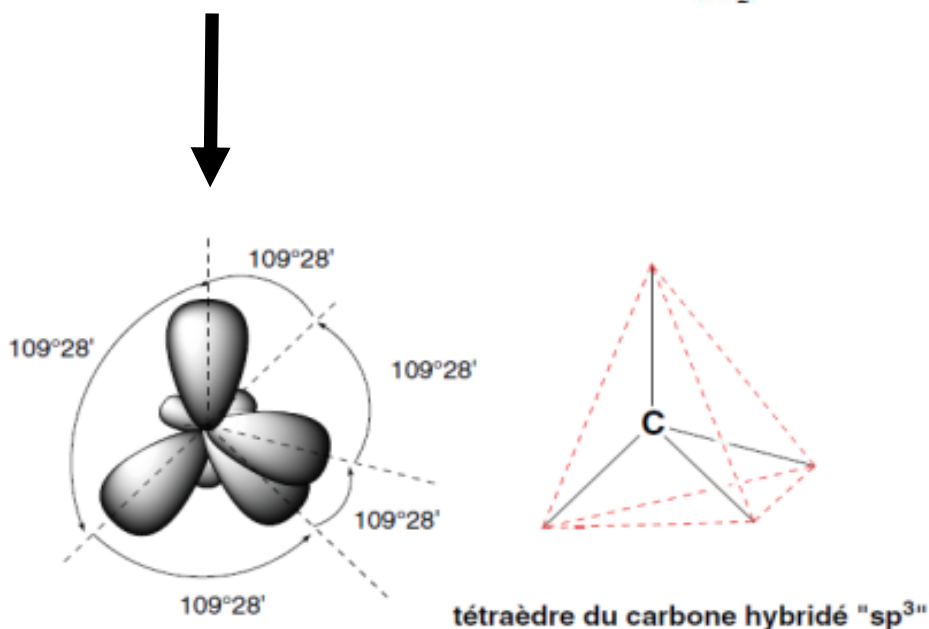
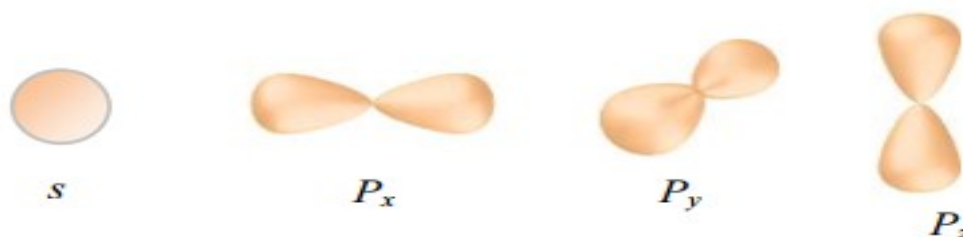
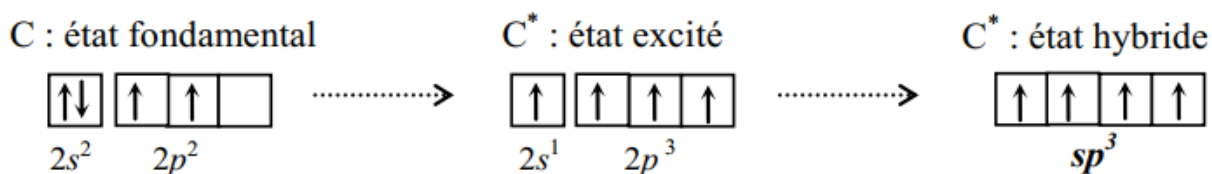
L'élément « carbone » est situé dans le milieu de la seconde période du tableau de Mendéléiev (tableau) entre le bore (**B**) et l'azote (**N**).

- Le carbone appartient à la 4ème famille des éléments. Son numéro atomique, (**Z**) est **6**. Sa configuration électronique est : $1s^2 2s^2 2p^2$.

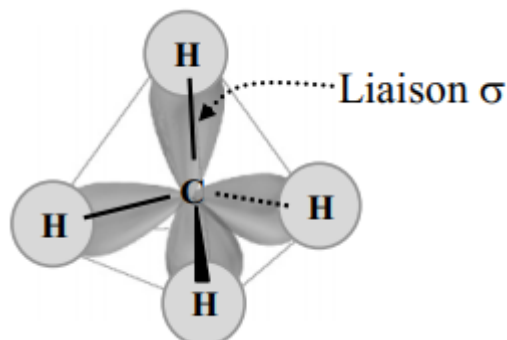
a- L'hybridation sp^3

Dans le cas où un atome de carbone forme 4 liaisons simples σ avec d'autres atomes, celui-ci est dans l'état d'hybridation « sp^3 ».

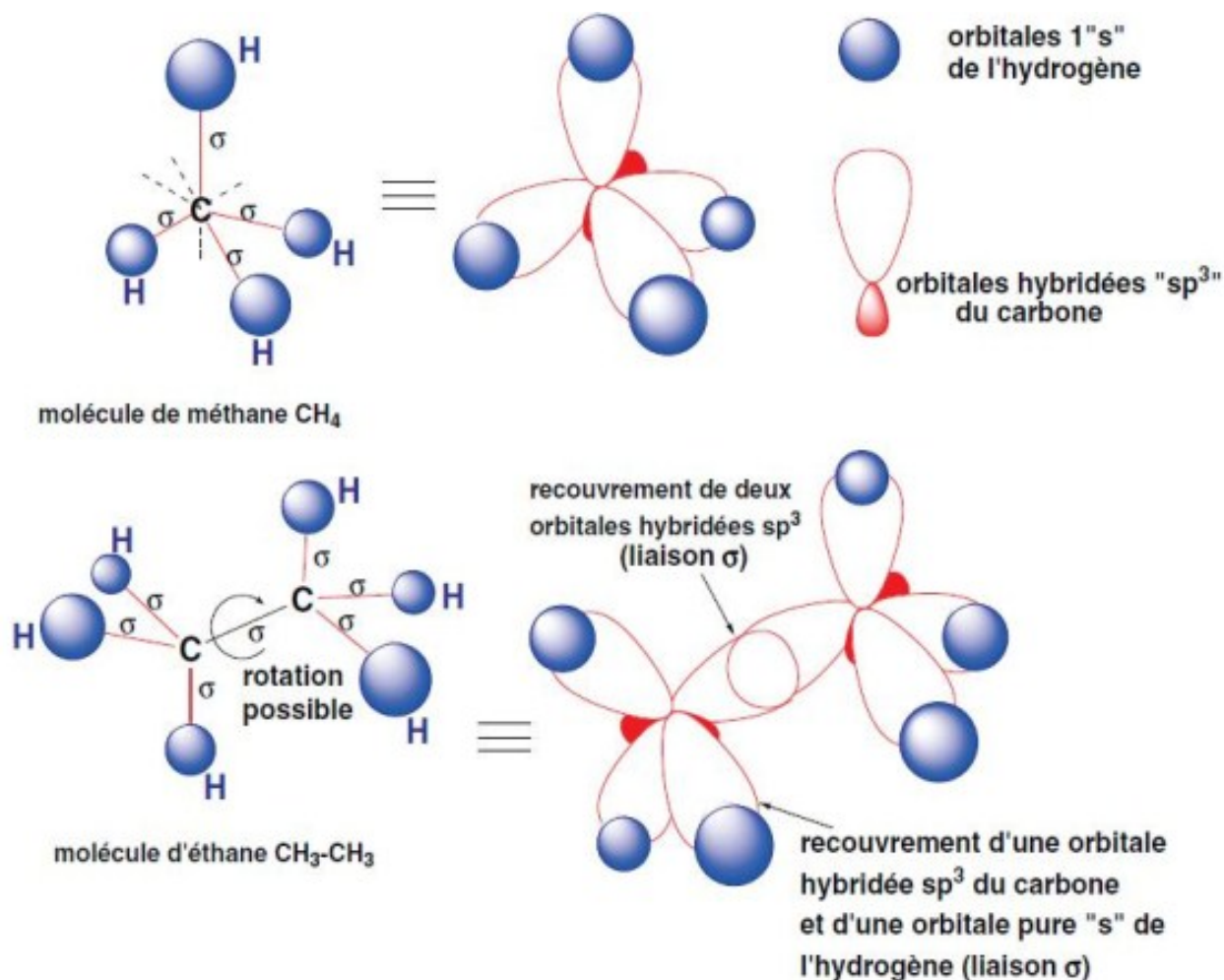
Les quatre axes de symétrie de ces orbitales hybridées du carbone font entre eux des angles dièdres égaux de $109^\circ 28'$. Le noyau du carbone est au centre de la représentation.

❖ Exemple de CH_4 

- Ce type d'hybridation est celui du carbone dans le méthane CH_4 : 4 liaisons σ équivalentes sont formées par recouvrement des 4 orbitales hybridées « sp^3 » du carbone avec les 4 orbitales « s » sphériques de 4 atomes d'hydrogène formant un système tétraédrique ou tétraédrique.
- Les 4 orbitaux « s » sphériques de 4 atomes d'hydrogène formant un système tétraédrique.



- Cette hybridation du carbone se retrouve dans tous les alcanes de formule générale $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ comme l'éthane C_2H_6 , le propane C_3H_8 , le butane C_4H_{10} , etc.....

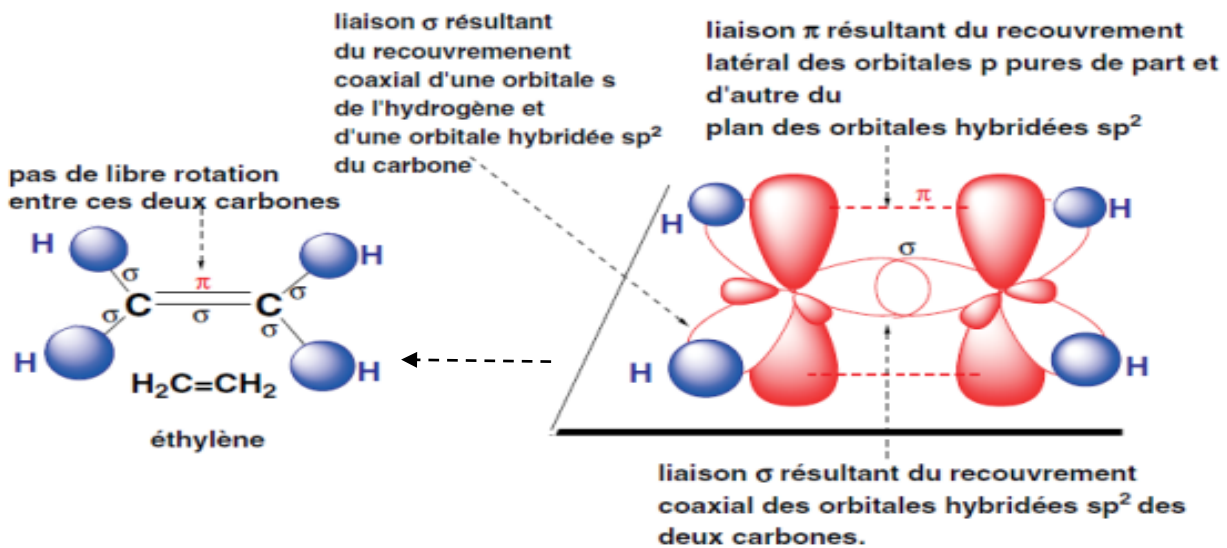


- ❖ Il y a libre rotation autour des liaisons simples σ , ce qui permet à deux groupes carbonés adjacents de tourner l'un par rapport à l'autre.

b- L'hybridation sp^2

Dans ce type d'hybridation des orbitales atomiques du carbone, une seule orbitale « p » de la couche 2 reste pure. Les 3 autres orbitales sont hybridées « sp^2 » à partir de l'orbitale « s » et des deux orbitales « p » restantes.

❖ Les 3 orbitales hybridées « sp^2 » sont équivalentes, leurs axes de symétrie sont coplanaires et font entre eux des angles de 120° . L'orbitale « p » pure se situe de part et d'autre de ce plan, et son axe lui est perpendiculaire.

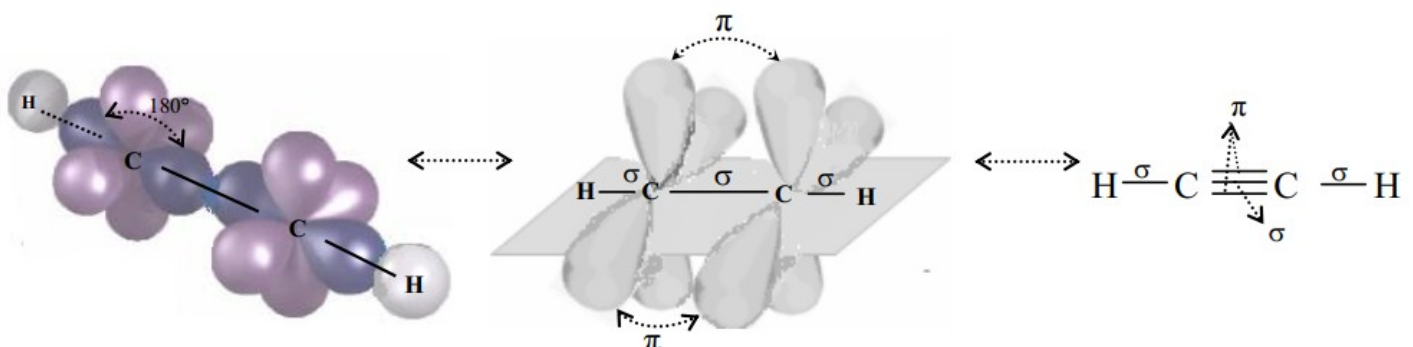
❖ Exemple de C_2H_4 c- L'hybridation sp

Lorsque le carbone est dans l'état d'hybridation « sp » deux orbitales p pures sont accompagnées de deux orbitales hybridées « sp » équivalentes qui sont formées à partir de l'orbitale « s » et de la troisième orbitale « p » de la couche 2 du carbone.

❖ Les axes des deux orbitales « sp » sont colinéaires.

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

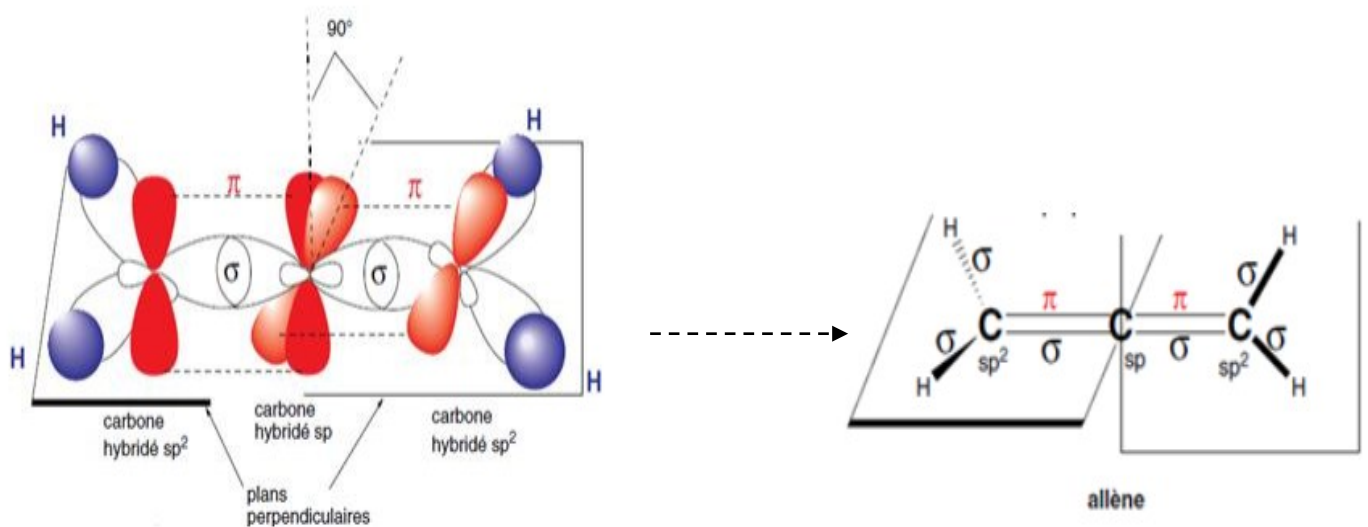
❖ L'angle entre les orbitales est égale à 180° .

❖ Exemple de C_2H_2 

- ❖ Le recouvrement axial donne 3 liaisons σ au total : 2 liaisons σ (C–H) + 1 liaison σ (C–C).
- ❖ La disposition proche des orbitales non hybridées $2p_y$ et de $2p_z$ (de chaque atome C) conduit à un recouvrement latéral pour donner deux liaisons π (rotation bloquée autour de l'axe C–C).

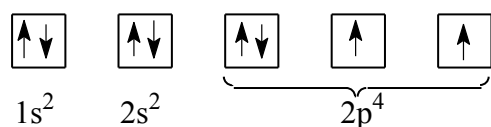
II-8- L'allène $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$ et ses dérivés

Dans l'allène, le carbone central est hybridé « sp » et les deux autres « sp^2 ». Ces derniers définissent deux plans perpendiculaires entre eux puisque les axes des deux orbitales « p » pures du carbone central sont perpendiculaires entre eux.

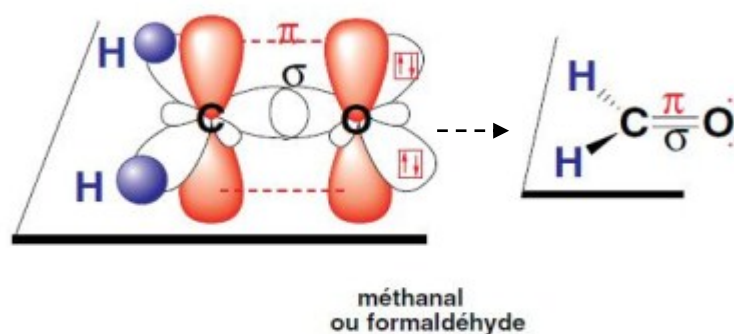


II-9- L'atome d'oxygène (configuration électronique et types de liaisons)

- La configuration électronique de l'oxygène est : $\text{O}_8 : 1s^2 2s^2 2p^4$



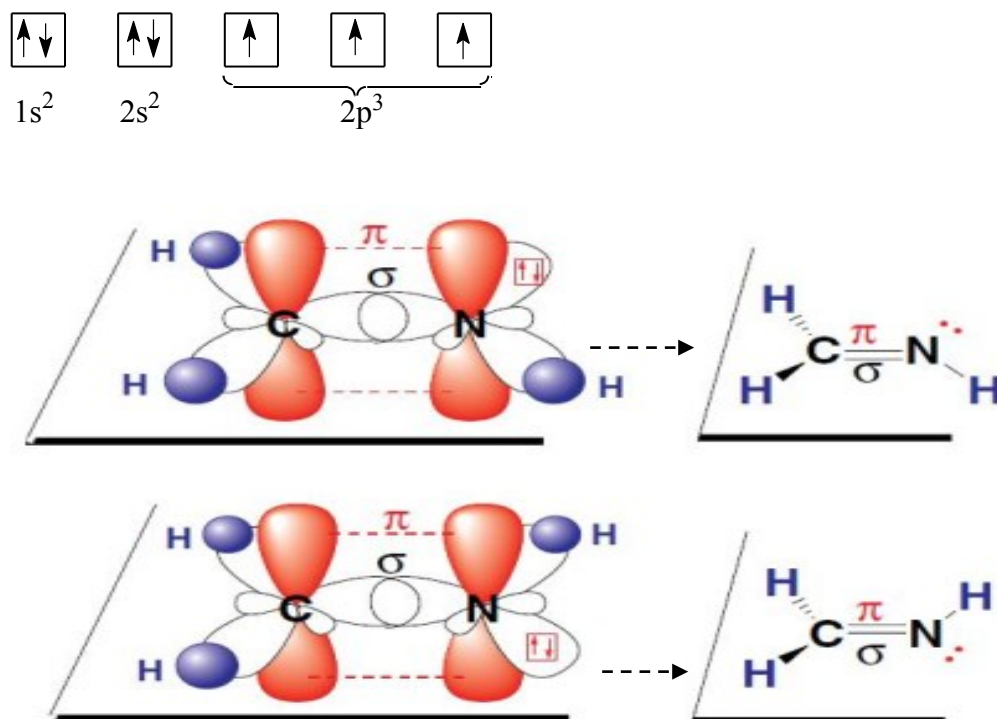
- ❖ Lorsque l'oxygène forme une double liaison, comme dans le groupe carbonyle $>\text{C}=\text{O}$, il est alors dans un état d'hybridation de « type sp^2 » (comme le carbone qui l'accompagne), et il existe alors 3 orbitales hybridées, dont deux d'entre elles contiennent chacune une paire d'électrons et la troisième un électron célibataire; elles sont accompagnées d'une orbitale « p » pure dont l'axe est perpendiculaire au plan défini par les trois axes des orbitales « hybridées », comme dans le formaldéhyde.



II-10- L'atome d'azote (configuration électronique et types de liaisons)

Lorsque l'azote forme une double liaison et une liaison simple comme dans les imines $>C=N-R'$, les oximes $>C=N-OH...$, il est alors dans l'état d'hybridation de « type sp^2 » : deux des trois orbitales hybridées contiennent chacune un électron célibataire, et la troisième, une paire d'électrons.

- La configuration électronique de l'oxygène est : $N_7 : 1s^2 2s^2 2p^3$



II-11- Hybridation spd

Ce type d'hybridation est généralement rencontré chez les d-éléments, en faisant participer l'orbitale d. De sorte que les orbitales d s'hybrident avec celles de s et p pour donner des orbitales hybrides identiques. Cette hybridation est à la base de la formation des complexes comme par exemple $[Fe(CN)_6]^{4-}$.

De ces différents orbitales hybrides, on trouve :

- * dsp^2 : exemple ($[PtCl_2]^{2-}$), l'hybridation résultante présente une forme géométrique carrée.
- * d^2sp^3 : exemple $[Fe(CN)_6]^{4-}$, l'hybridation résultante présente une forme octaédrique
- * sp^3d : exemple (PCl_5), l'hybridation résultante présente une forme bipyramide à base carrée
- * sp^3d : exemple (IF_5), l'hybridation résultante présente une forme bipyramide à base pentagonale

II-12- Géométrie des molécules

a- Prédiction de la géométrie des molécules : Théorie de Gillespie

d- Principe de la méthode VSEPR

"Valence Shell Electron Pairs Repulsion en anglais et en français "Répulsion des Paires Electroniques de la couche de Valance". Dans ce modèle, la disposition dans l'espace des doublets

Règle 3 : Dans la molécule, les doublets d'électrons n'ont pas la même équivalence.


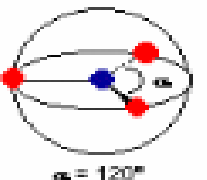
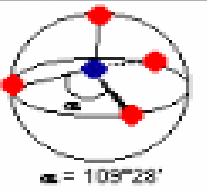
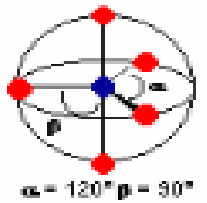
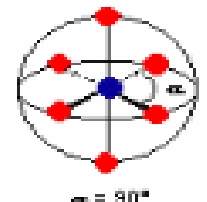
- ❖ Un doublet non liant est plus gênant (occupe plus d'espace) qu'un doublet liant.
- ❖ Une liaison multiple est plus gênante qu'un doublet liant.
- ❖ Un atome électronégatif est plus gênant qu'un atome électropositif.
- ❖ Plus le nombre de doublets libres augmente, plus la répulsion entre eux augmente, ce qui entraîne la diminution des angles de la forme géométrique considérée et il s'ensuit une déformation de la structure.

NB

Dans la méthode **V.S.E.P.R** la géométrie est déterminée uniquement par la répulsion entre les doublets de l'atome central. Les doublets libres des atomes latéraux n'entrent donc pas en ligne de compte. Les liaisons multiples n'interviennent pas dans la détermination du type moléculaire. Elles sont considérées comme des liaisons simples.

- ❖ Selon la théorie de la **VSEPR**, les principaux édifices moléculaires sont les suivants :

e- **Tableau récapitulatif**

Fig. Répulsion	AX_nE_m	$n+m$	n	Géométrie	Exemples
	AX_2	2	2	Linéaire	$BeCl_2, CO_2, HCN$
	AX_3	3	3	Trigone plan	$BF_3, AlCl_3, NO_3^-, CO_3^{2-}, COCl_2$
	AX_2E_1		2	en V	$SO_2, SnCl_2, NO_2^-$
	AX_4	4	4	Tétraèdre	$CH_4, SiCl_4, NH_4^+, PO_4^{3-}$
	AX_3E_1		3	Pyramide	NH_3, H_3O^+, PCl_3
	AX_2E_2		2	en V	H_2O, H_2S, TeF_2
	AX_5	5	5	Bipyramide	PCl_5
	AX_4E_1		4	Bipyramide	$TeCl_4, SF_4, TeF_4$
	AX_3E_2		3	en T	ICl_3, ClF_3
	AX_2E_3		2	Linéaire	XeF_2
	AX_6	6	6	Octaèdre	SF_6, SeF_6, TeF_6
	AX_5E_1		5	Pyramide	BrF_5, IF_5
	AX_4E_2		4	Carré	XeF_4, ICl_4^-

CHAPITRE III
Principales fonctions organiques
(Nomenclature : Règle de l'I.U.P.A.C)

III-1-Introduction

Les hydrocarbures sont des composés organiques constitués uniquement de **C** et de **H**.

On les classe d'après les structures de la chaîne carbonée et d'après le degré de saturation de l'atome de carbone : (alcane, alcène, alcyne et benzéniques).

Pour nommer des composés organiques on utilise un ensemble de règles appelé : Règles de l'I.U.P.A.C (Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée), souvent désigné par son nom anglais I.U.P.A.C. (International Union of Pure and Applied Chemistry).

III-2- Les hydrocarbures acycliques**III-2-1- Les hydrocarbures acycliques saturés ou alcanes ou paraffine**

Les alcanes sont des hydrocarbures (composés de carbone et hydrogène) :

- ❖ Saturés : le carbone hybride sp^3 (toutes les liaisons sont du type σ , pas de multiples liaisons).
- ❖ Aliphatiques (à chaîne carbonée ouverte).

Ils sont de formule brute générale C_nH_{2n+2} (acycliques linéaires ou ramifiés) et C_nH_{2n} (monocycliques).

Ils sont représentés par **R-H**, **R** étant le groupe alkyle tel que : **R** = $-C_nH_{2n+1}$.

Le plus simple des alcanes est le méthane ($n = 1$) CH_4 .

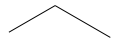
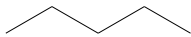
Pour $n = 2$, on a C_2H_6

Pour $n = 3$, on a C_3H_8 ou C_3H_6 (cyclique)

a- Alcanes linéaires (les hydrocarbures acycliques saturés linéaires)

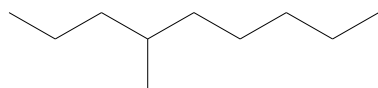
Le nom des alcanes linéaires est composé d'un préfixe indiquant le nombre d'atomes de carbone suivi de la terminaison « **ane** ». Ils sont aussi désignés comme alcanes "normaux" (précédés de « **n** »).

Les premiers termes des alcanes linéaires portent les noms suivants :

CH_4 : **méthane** ,  : **Propane** ,  : **Pentane ou n-pentane** avec "n" normal

b- Alcanes ramifiés (les hydrocarbures acycliques saturés ramifiés)

Un alcane ramifié peut être vu comme un alcane linéaire substitué par des substituant hydrocarbonés sans liaison multiple. De tels groupements sont appelés substituants alkyles.

Exemple

Nombre de carbone	nom	Nombre de carbone	nom
1	Méthane	8	Octane
2	Ethane	9	Nonane
3	Propane	10	Décane
4	Butane	11	Undécane
5	Pentane	12	Dodécane
6	Hexane	13	Tridécane
7	Heptane	20	Eicosane

c- Les groupements alkyles (radicaux) linéaires des alcanes

Il s'agit de l'alcane normal par enlèvement d'un atome d'hydrogène. Ils s'obtiennent à partir des alcanes normaux C_nH_{2n+2}) et sont de formule générale $-C_nH_{2n+1}$ et ils portent le nom de substituant.

Leurs noms dérivent de l'alcane correspondant par remplacement de la terminaison « **ane** » par « **yle** ».

Tableau III-1 : Quelques exemples des alkyles dérivés des alcanes correspondants

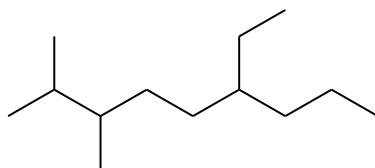
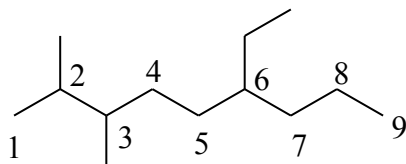
Alcane	C_nH_{2n+2}	Alkyle	C_nH_{2n+1}
Méthane	CH ₄	Méthyle (Me)	-CH ₃
Ethane	C ₂ H ₆	Ethyle (Et)	-C ₂ H ₅
Propane	C ₃ H ₈	Propyle (Pr ou n-Pr)	-C ₃ H ₇

➤ Les règles de nomenclature I.U.P.A.C

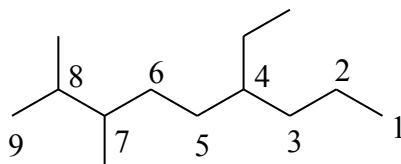
- ❖ Il faut choisir la chaîne carbonée la plus longue (la chaîne principale)
- ❖ Il faut numéroter la chaîne carbonée pour savoir la position des groupements alkyles
- ❖ On met les groupements alkyles au début du nom précédé par leurs positions
- ❖ Il faut que la somme des indices qui apparaît dans le nom soit minimale
- ❖ Le classement des groupements alkyles se fait par ordre alphabétique
- ❖ Il faut respecter l'ordre de priorité des fonctions
- ❖ La présence de plusieurs radicaux alkyles identiques est indiquée par les multiplicatifs : n, di, tri, tétra, bis, tris
- ❖ Les préfixes n, di, tri, tétra, bis, tris..., n'entrent pas dans l'ordre alphabétique

Exemple

Donner le nom selon I.U.P.A.C

**1- Numérotation de gauche à droite**

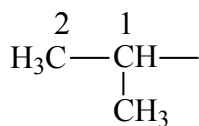
- ❖ En position 2 et 3 on a deux groupements méthyle.
- ❖ En position 6 on a un groupement éthyle.
- ❖ Ethyle avant Méthyle « ordre alphabétique »
- ❖ Nom : 6-Ethyl - 2,3-diméthyl nonane
- ❖ La somme des numéros : $2+3+6=11$

2- Numérotation de droite à gauche

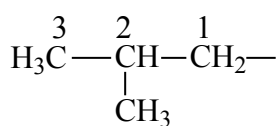
- ❖ Nom : 4-Ethyl - 7,8-diméthyl nonane
 - ❖ La somme des numéros : $4+7+8=19$
- Donc le nom qui correspond à cette formule développée est : 6-Ethyl - 2,3-diméthyl nonane (la somme des indices qui apparaît dans le nom est minimale (on considère la plus petite somme) $11 < 19$).

d- Les groupements alkyles (radicaux) ramifiés des alcanes

On utilise les mêmes règles précédentes sauf que le carbone radical (carbone à liaison libre) porte l'indice « 1 ».

Exemples 1

isopropyle ou 1-méthyléthyle

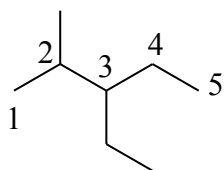


isobutyle ou 2-méthylpropyle

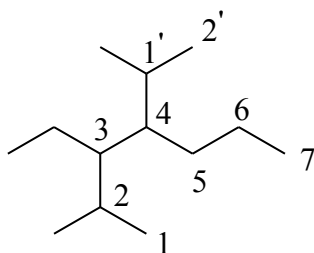
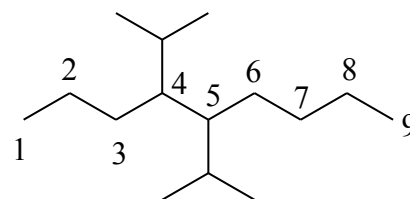
Tableau III-2 : Exemples de quelques groupements alkyles(radicaux) ramifiés

Groupement alkyle	Nom usuel	Nom systématique
$\begin{array}{c} 2 \quad 1 \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	isopropyle (i-Pr)	1-méthyléthyle
$\begin{array}{c} 3 \quad 2 \quad 1 \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	isobutyle (i-Bu)	2-méthylpropyle
$\begin{array}{c} 3 \quad 2 \quad 1 \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	butyle secondaire (sec butyle ou s-Bu)	1-méthylpropyle
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ 2 \quad \text{CH}_3-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	butyle tertiaire (tert-butyle ou t-Bu)	1,1-diméthyléthyle

Exemples 2



3-éthyl-2-méthylpentane

3-éthyl-4-isopropyl-2-méthylheptane
ou
3-éthyl-4-(1'-méthyléthyl)-2-méthylheptane

4,5-diisopropylnonane

III-2-2- Les hydrocarbures acycliques insaturés éthyléniques ou alcènes ou oléfines

Les alcènes sont des hydrocarbures présentant une double liaison (composés insaturés).

Le suffixe de la famille est : **ène**. Leur formule générale est C_nH_{2n} avec $n \geq 2$

a- Alcènes linéaires (les hydrocarbures acycliques insaturés linéaires)

Leur nom est formé à partir du nom de l'alcane correspondant en remplaçant le suffixe « **ane** par **ène** »

Le premier terme, en C_2 , « éthène » est appelé usuellement éthylène

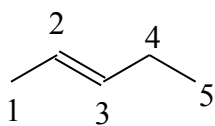
Pour $n = 3$ C_3H_6 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$ Propène

Pour $n = 4$ C_4H_8 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ Butène

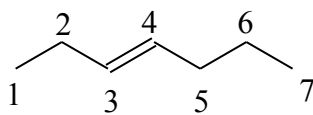
➤ Règles de nomination

- ❖ On repère la chaîne la plus longue contenant le maximum de doubles liaisons
- ❖ On numérote la chaîne principale du côté le plus proche de la double liaison
- ❖ On nomme l'alcène correspondant en faisant précéder le suffixe « ène » par l'indice du premier carbone de la double liaison
- ❖ L'existence de plusieurs double liaison « = » est indiquée par les suffixes multiplicatifs : di,tri,tétra...
- ❖ Le reste des règles est le même que dans le cas des alcanes

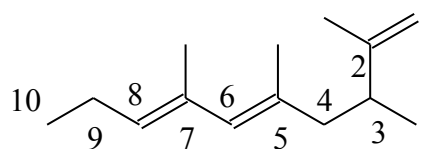
Exemples



pent-2-ène



hept-3-ène

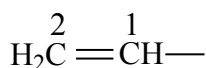


2,3,5,7-tétraméthyl dèc-1,5,7-triène

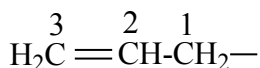
b- Les groupements alkyles (radicaux) des alcènes

Le nom d'un radical insaturé dérivant d'un alcène s'obtient en remplaçant le suffixe "ène" par "ényle"

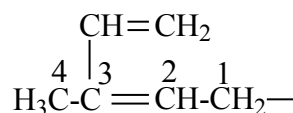
Exemples 1



éthényle ou vinyle

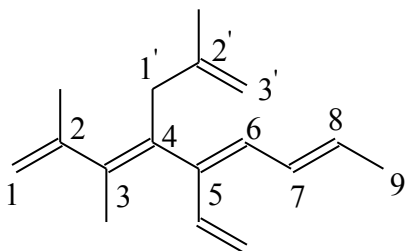


prop-2-ényle ou allyle



- (3-vinyl but-2-ényle)

Exemple 2



4-(2'-méthyl allyle)-2,3-diméthyl-5-vinyl non-1,3,5,7-tétraène

III-2-3- Les hydrocarbures acycliques insaturés acétyléniques ou alcynes

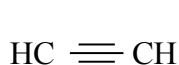
Les alcynes sont des hydrocarbures insaturés contenant une triple liaison. Le suffixe de la famille est « yne ». Leur formule générale est $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ avec $n \geq 2$.

Le 1er terme est l'éthyne (de nom usuel « acétylène »), d'où l'appellation de composés « acétyléniques » attribuée aux alcynes.

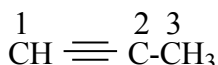
a- Alcynes linéaires (les hydrocarbures acycliques insaturés linéaires)

La nomenclature suit le même raisonnement que pour les alcènes en remplaçant la terminaison « ène » par « yne ».

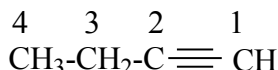
Exemples



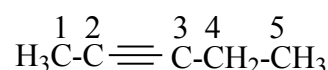
éthyne ou acétylène



propyne



butyne

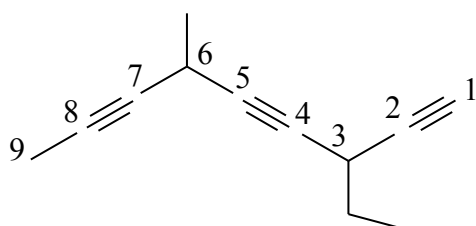


pent-2-yne

➤ Règles de nomination

- ❖ On repère la chaîne la plus longue contenant le maximum de triple liaison
- ❖ On numérote la chaîne principale du côté le plus proche de la triple liaison
- ❖ On nomme l'alcyne correspondant en faisant précéder le suffixe « **yne** » par l'indice du premier carbone de la triple liaison
- ❖ L'existence de plusieurs triple liaison est indiquée par les suffixes multiplicatifs : di,tri,tétra... Le reste des règles est le même que dans le cas des alcènes.

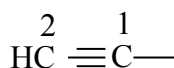
Exemple



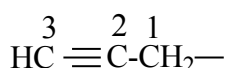
3-éthyl-6-méthyl non-1,4,7-triyne

b- Les groupements alkyles (radicaux) des alcynes

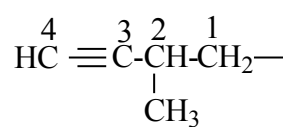
Le nom d'un radical insaturé dérivant d'un alcyne s'obtient en remplaçant le suffixe " **yne** " par " **ynyle** "



éthynyle ou acétynyle

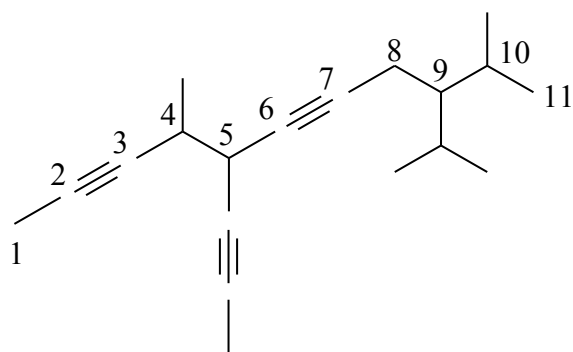


prop-2-ynyle



2-méthylbut-3-ynyle

Exemple

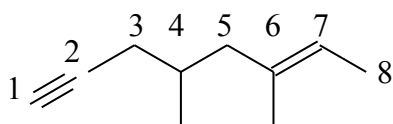


9-isopropyl-4,10-diméthyl-5-propynyl undéc-2,6-diyne

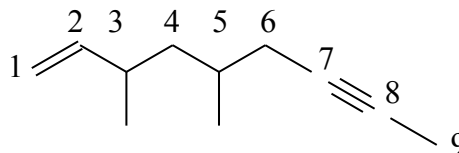
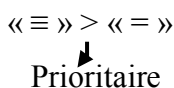
Remarque

- ❖ Dans un composé contenant une « = » et une « ≡ », la priorité dans la numérotation de la chaîne principale sera à la « ≡ » sauf dans le cas où la « = » possède le petit indice lors de la numérotation, et la terminaison sera dans tous les cas « **ènyne** » .

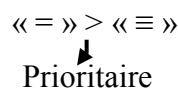
Exemples



4,6-diméthyl oct-6-èn-1-yne



3,5-diméthyl nonène-7-yne



III-3- Les hydrocarbures cycliques

Il existe deux types d'hydrocarbures cycliques :

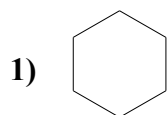
- ❖ Les hydrocarbures alicycliques (les cyclanes, les cyclènes, les cyclynes)
- ❖ Les hydrocarbures benzéniques ou aromatiques ou aryliques

Voir Chapitre I

III-3-1-Noms des hydrocarbures alicycliques

Les hydrocarbures alicycliques sont nommés en commençant le mot par le **préfixe « cyclo »**

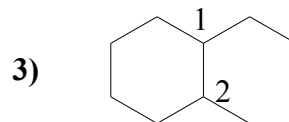
Exemples



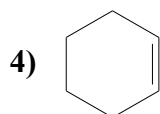
cyclo hexane



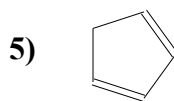
cyclo butane



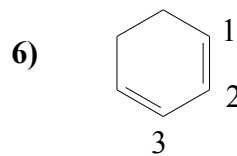
1-éthyl-2-méthyl cyclohexane



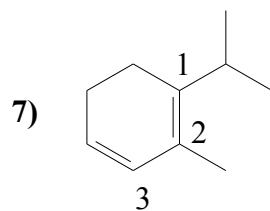
cyclohexène



cyclopentadiène



cyclo hex-1,3-diène

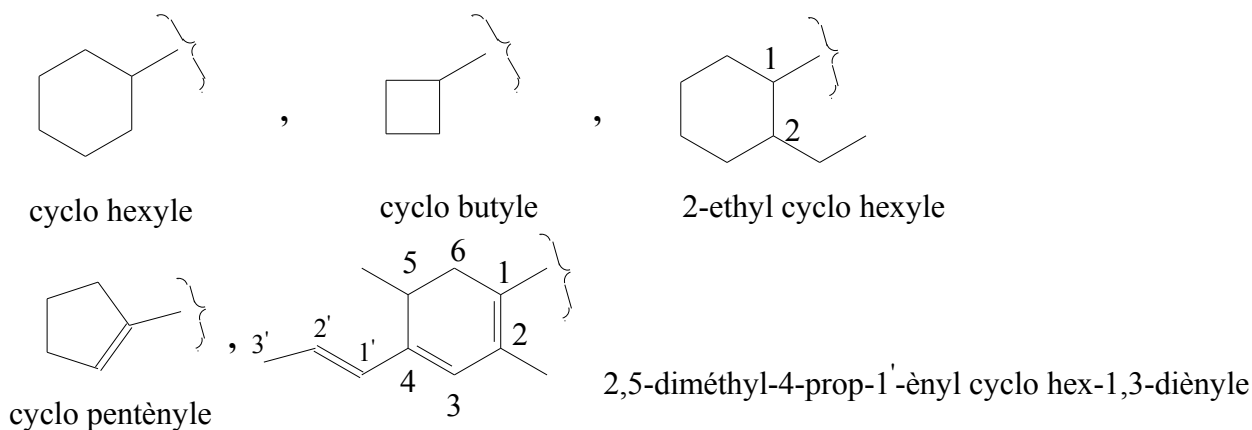


1-isopropyl-2-méthyl cyclo hex-1,3-diène

a- Noms des radicaux cycliques

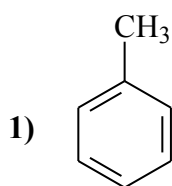
Les noms des radicaux cycliques sont obtenus en remplaçant la terminaison « **ane** » du cyclane par le suffixe « **yle** » et le carbone libre porte l'indice « **1** ». En commençant le nom des hydrocarbures alicycliques par le préfixe « **cyclo** »

Exemples

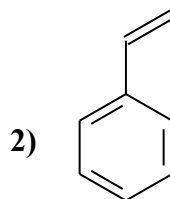


III-3-2-Noms des hydrocarbures benzéniques ou aromatiques ou aryliques

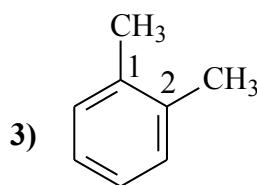
Les composés benzéniques ont des noms systématiques et des noms consacrés par l'usage



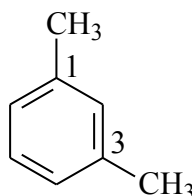
- a) méthyl benzène
 b) phényl méthane
 c) toluène



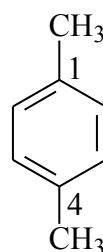
- a) éthényle benzène
 b) phényl éthène
 c) styrène



- a) 1,2-diméthyl benzène
 b) ortho-diméthyl benzène
 c) ortho-xylène



- a) 1,3-diméthyl benzène
 b) méta-diméthyl benzène
 c) méta-xylène

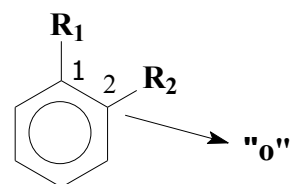


- a) 1,4-diméthyl benzène
 b) para-diméthyl benzène
 c) para-xylène

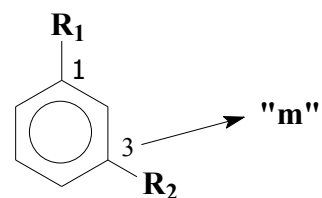
des isomères

❖ La présence de deux (2) substituants sur le cycle benzène est indiquée par :

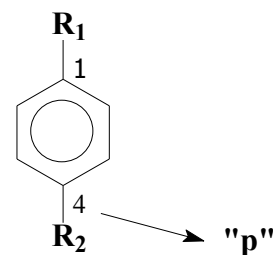
- ortho (symbolisé par "o") correspond à une substitution 1,2



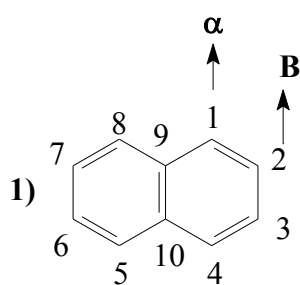
- méta (symbolisé par "m") correspond à une substitution 1,3



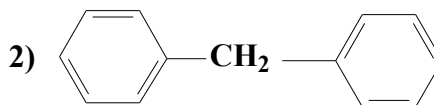
- para (symbolisé par "p") correspond à une substitution 1,4



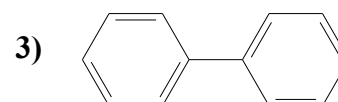
❖ Il existe des composés aryliques polycycliques



naphtalène

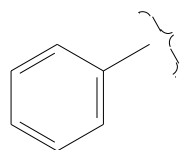


diphénylméthane

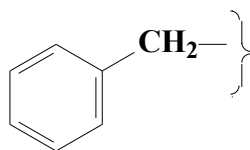


biphényle

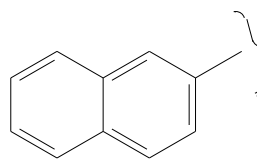
a- Noms des radicaux aryliques



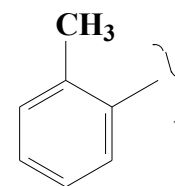
phényle



benzyle



B- naphtyle
ou
naph-2-yle



orthotolyle

III-4- Nomenclature des fonctions organiques

On distingue en général, deux types de composés selon les fonctions qu'ils portent : composés à fonctions simples et complexes.

- ❖ Si la molécule contient un seul groupe fonctionnel, elle est dite fonction simple.
- ❖ Si elle contient deux ou plusieurs groupes fonctionnels identiques, elle est dite fonction multiple.
- ❖ Si elle contient des groupes fonctionnels différents, elle est dite fonction mixte.

Exemples

- | | |
|--|--------------------------|
| 1) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$ | Fonction simple |
| 2) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH-CH}_2\text{-COOH}$

COOH | Fonction multiple |
| 3) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH-CH}_2\text{-COOH}$

OH | Fonction mixte |

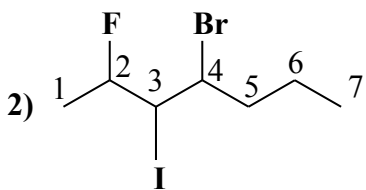
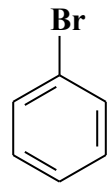
III-4-1- Les dérivés halogénés (halogénures d'alkyles) : R-X X= F , Cl , Br , I

Ils dérivent des alcanes par substitution d'un atome d'hydrogène par un atome d'halogène « X »

❖ Nomenclature

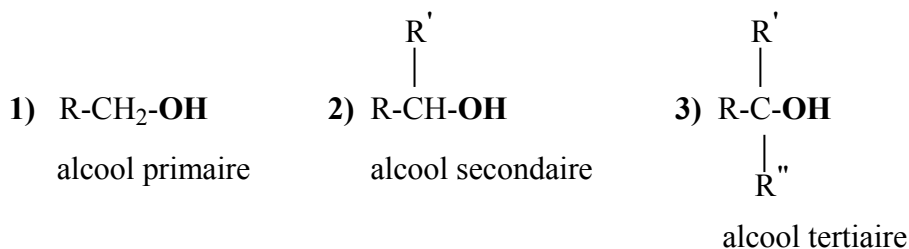
- Ils portent le nom de l'hydrocarbure correspondant précédé du préfixe « halogéno : Fluoro , chloro , bromo , iodo »
- L'existence de plusieurs atomes d'halogènes identiques est désignée par les préfixes multiplicatifs : di, tri, tétra,

Exemples

- | | | |
|---|--|--|
| 1) $\text{CH}_3\text{-Cl}$
chloro méthane
ou
chlorure de méthyle | 2)  | 3) 
bromobenzène
ou
bromure de phényle |
|---|--|--|

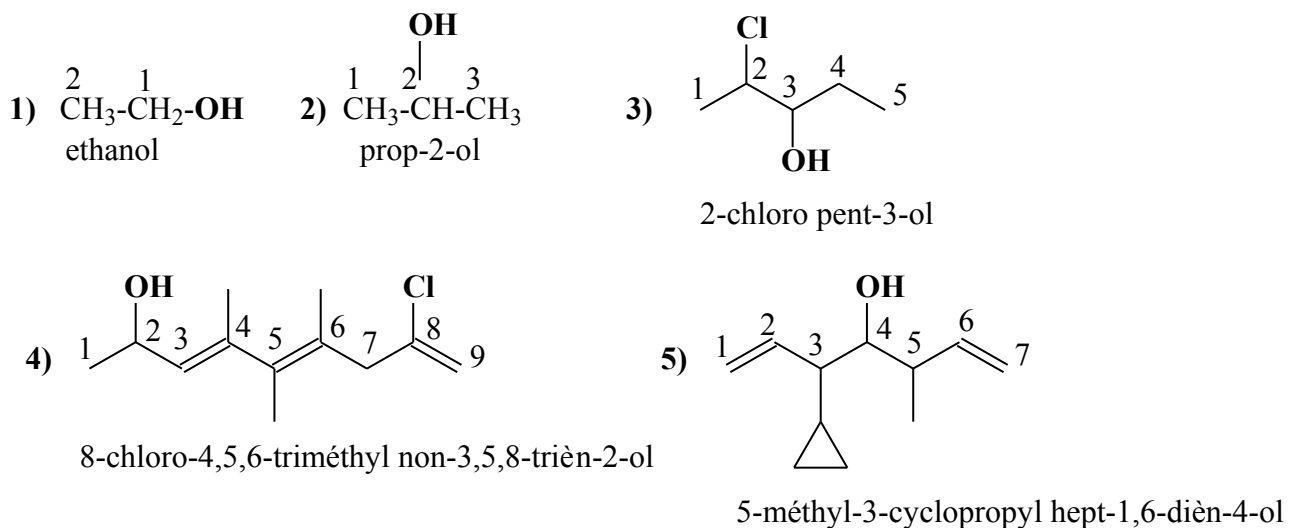
III-4-2- Les alcools et ses dérivés (R-OH)

Le groupe fonctionnel d'une fonction alcool est le groupe hydroxyle **OH**. Il existe trois classes d'alcools, selon la classe du carbone porteur de l'hydroxyle.



- Le nom d'un alcool prend la terminaison « **ol** » au lieu de « **ane** » de l'alcane correspondant.
 Pour 1C : le méthanol, 2C : l'éthanol, etc...

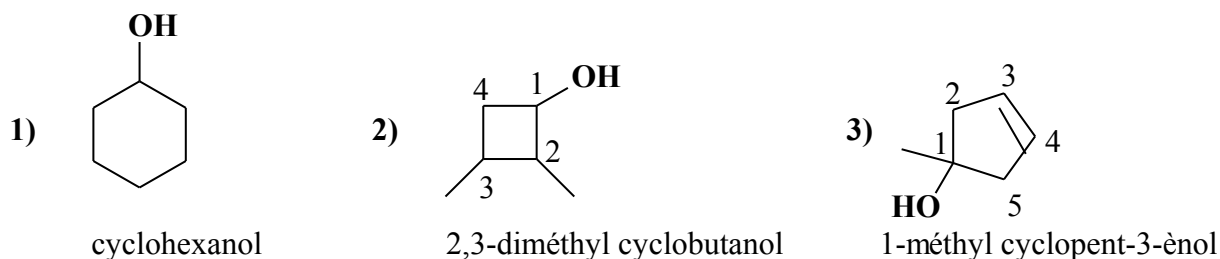
Exemples



NB

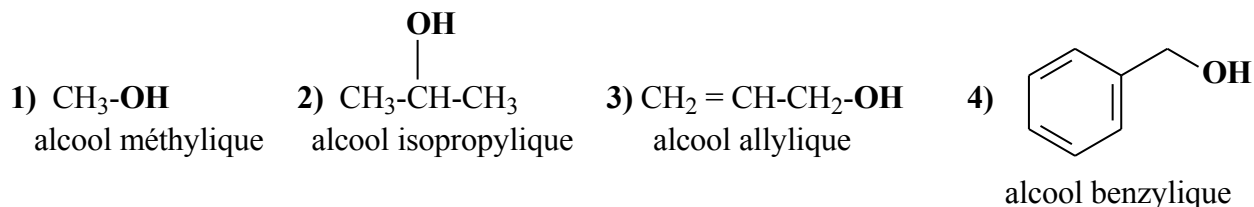
- ❖ Pour les alcools cycliques, le nom de l'alcool est précédé par le préfixe « **cyclo** »
- ❖ Si on considère le groupe « **-OH** » comme groupement **alkyle** « **radical** », donc il faut mettre au début du nom le suffixe « **Hydroxy** »

Exemples



Remarque

- ❖ Les alcools à radicaux simples sont nommés en faisant suivre le mot "**Alcool**" le nom du radical "**R**" suivi de la terminaison "**ique**"

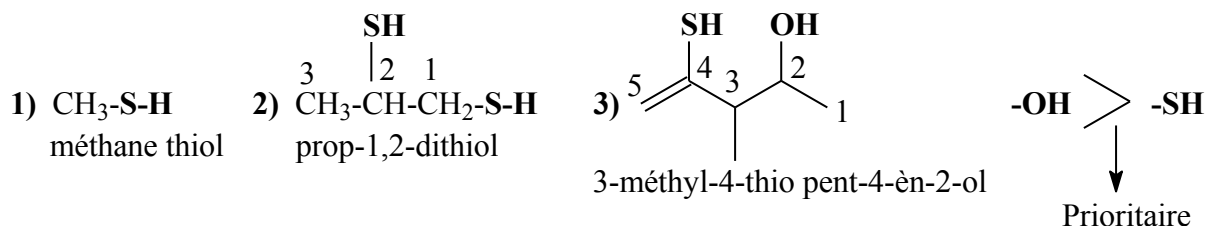


III-4-3- Les thiols : R-S-H substitution de « O » par « S »

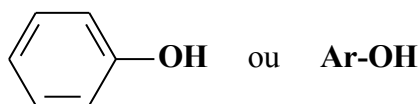
❖ Nomenclature

- Ils portent le nom de l'hydrocarbure correspondant suivi du suffixe « **thiol** » lequel est précédé de l'indice du carbone fonctionnel. On appelle aussi ces composés « **les mercaptans** ».
- Le radical **-S-H** est désigné par le suffixe « **thio** » en présence d'une autre fonction prioritaire

Exemples



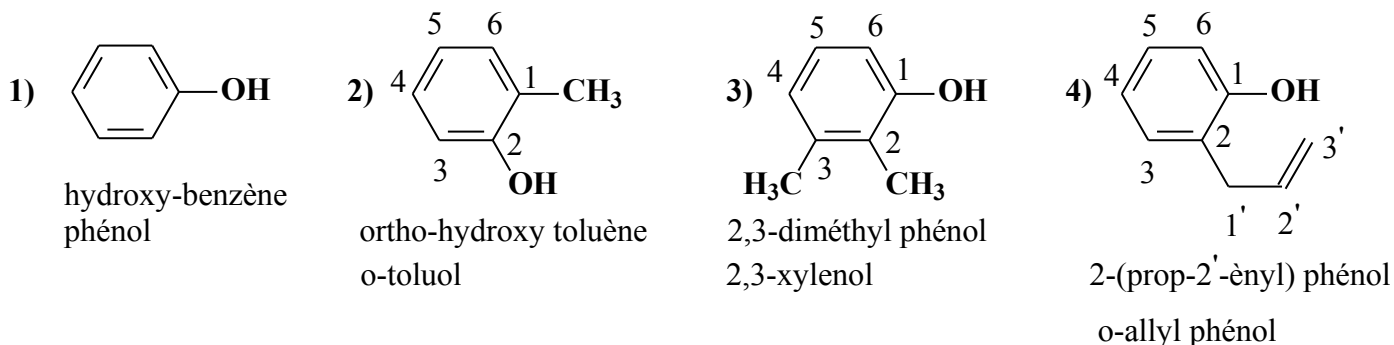
III-4-4- Les phénols



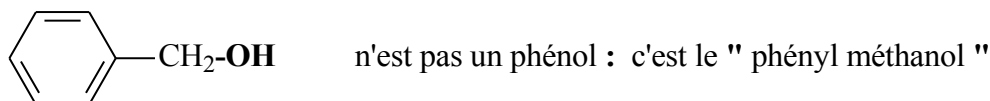
❖ Nomenclature

- On nomme ces composés en utilisant le préfixe « **Hydroxy** » qu'on ajoute au nom de l'hydrocarbure correspondant, comme on utilise une nomenclature consacrée par l'usage

Exemples



Remarque

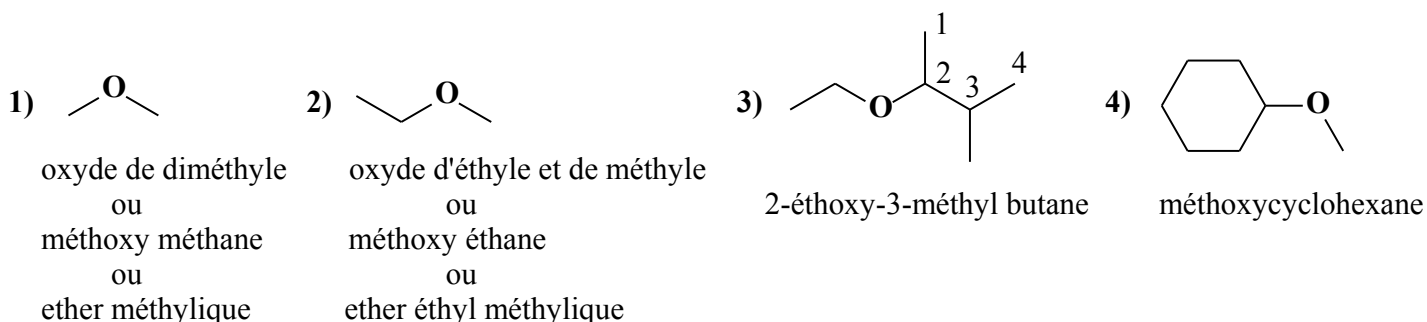


III-4-5- Les éthers-oxydes

a- Les éthers ouverts

Les éthers sont représentés par la formule générale **R-O-R** (éthers symétriques) ou **R-O-R'** (éthers non symétriques). La chaîne la plus longue de part et d'autre de l'oxygène est la chaîne principale (**R'** par exemple) qui prend le nom de l'alcane correspondant. Le plus petit groupe **RO-** de l'éther **RO-R'** sera alors considéré comme un substituant « **alkoxy** ». Le nom du substituant **alkoxy** » pour les quatre premiers carbones sont : méthoxy, éthoxy, propoxy, butoxy. A partir de cinq carbones et plus, ces substituants sont nommer « **alkyloxy** » donc on aura : pentyloxy pour cinq carbones, hexyloxy pour six carbones, heptyloxy pour sept carbones. Une autre façon de nommer un éther est de faire suivre le nom « **oxyde** », attribué à l'atome d'oxygène, par celui des groupements alkyles **R** et **R'** (liés à l'atome **O**), classés par ordre alphabétique. Ou bien on fait suivre le mot « **Ether** » par les noms de **R** et **R'** énumérés par ordre alphabétique et on ajoute la terminaison « **ique** ».

Exemples

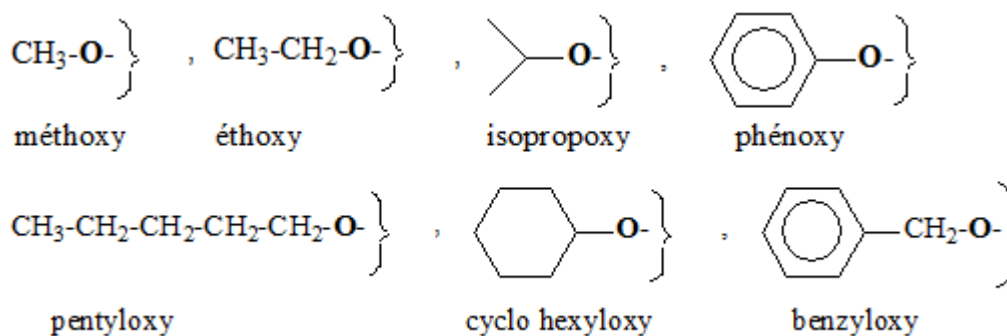


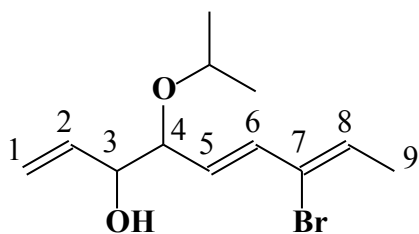
➤ Les radicaux oxygénés

❖ **Radical alkoxy** : Si **R** est constitué de quatre carbones et moins

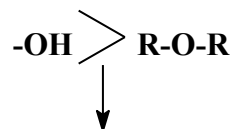
❖ **Radical alkyloxy** : Si **R** est constitué de cinq carbones et plus

Exemples





7-bromo-4-isopropoxy non-1,5,7-trièn-3-ol



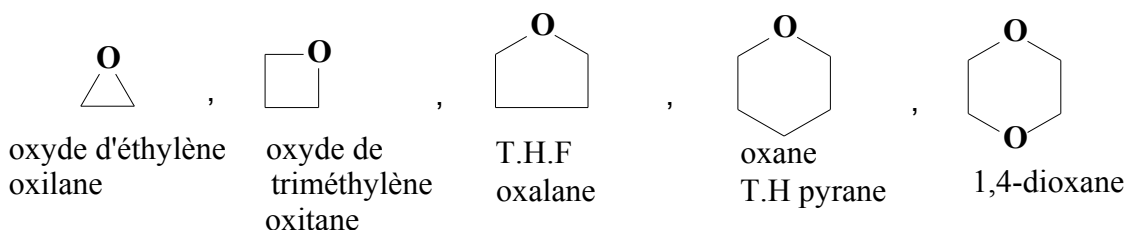
Prioritaire

Remarque

- ❖ On numérote la chaîne principale de telle sorte que la fonction prioritaire est le plus petit indice

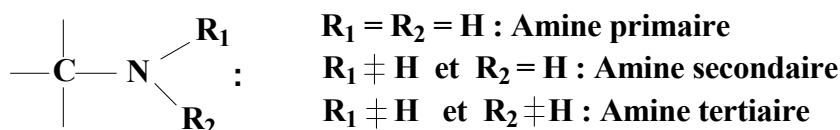
b- Les éthers cycliques

Portent des noms consacrés par l'usage ou nomenclature spécifique aux composés hétérocycliques

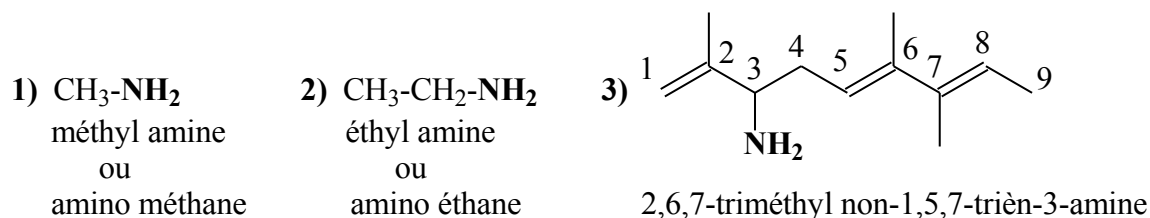
Exemples**III-4-6- Les amines**

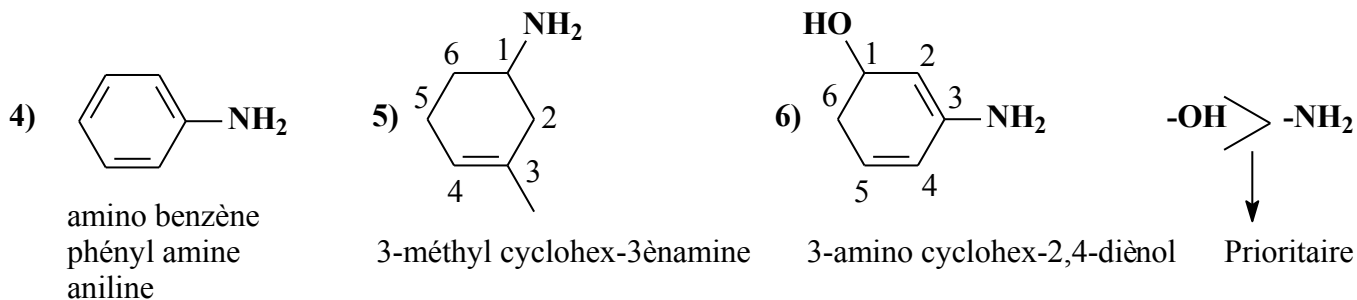
Les amines sont des composés comportant un azote lié à des carbones ou à des hydrogènes.

L'enchaînement général des amines est :

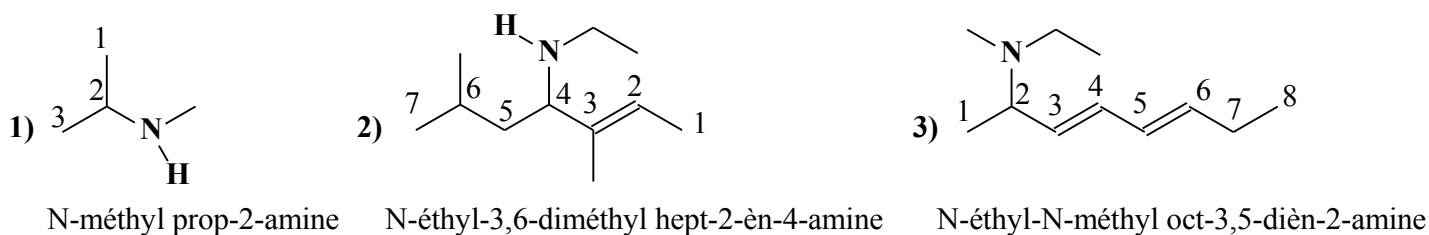
**a- Les amines primaires : R-NH₂**

Les amines primaires sont nommées en ajoutant la terminaison « **amine** » au nom du groupe lié à l'azote. Plusieurs groupements -NH₂ sont indiqués par les préfixes : **di, tri, tétra.....**

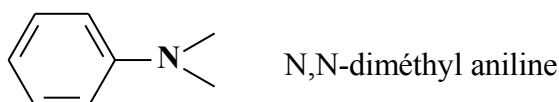
Exemples

**b- Les amines secondaires (R-NH-R') et amines tertiaires (R)₃N**

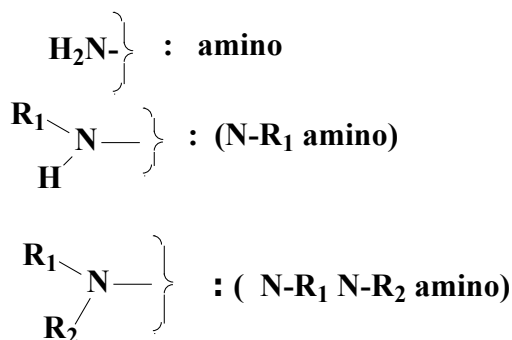
Elles sont nommées en ajoutant le suffixe « **amine** » au nom radical « **R** » précédé du préfixe di ou tri.

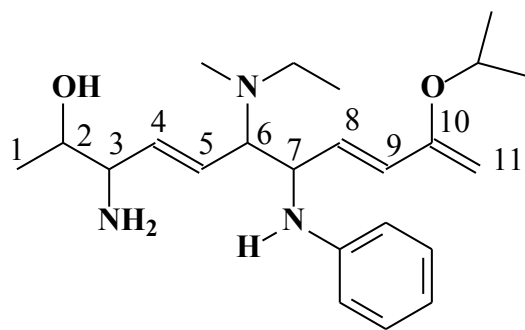
Exemples**NB**

❖ Si les substituants alkyles sont identiques on les nomme « **N,N-di R** »

Exemple**c- Nom des radicaux azotés**

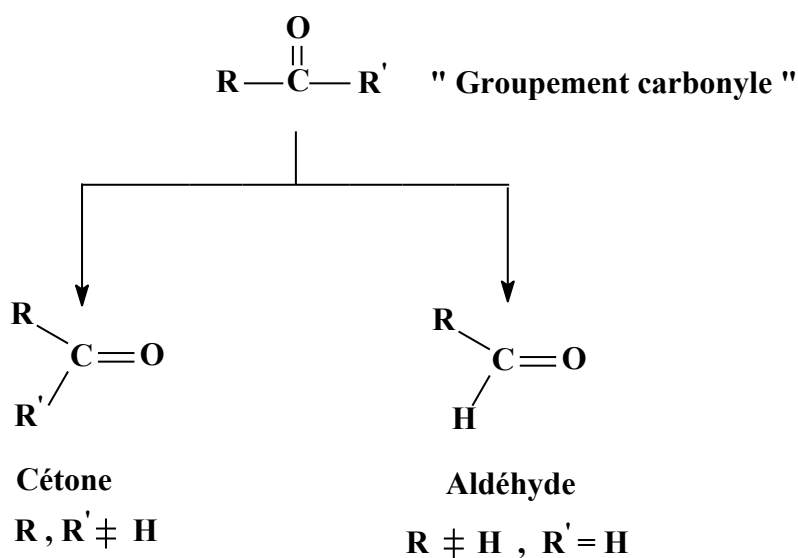
Dans le cas où l'amine n'est pas une fonction prioritaire, on désigne les groupes suivants par les préfixes :





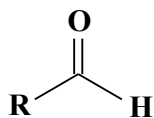
3-amino-10-isopropoxy-6-(N-éthyl-N-méthyl amino)-7-(N-phényl amino) undéc-4,8,10-trièn-2-ol

III-4-6- Les fonctions carbonylées



a- Les aldéhydes

La fonction aldéhyde est :



"Le groupement fonctionnel au bout de la chaîne carbonée et le carbone fonctionnel porte l'indice 1"

❖ Nomenclature

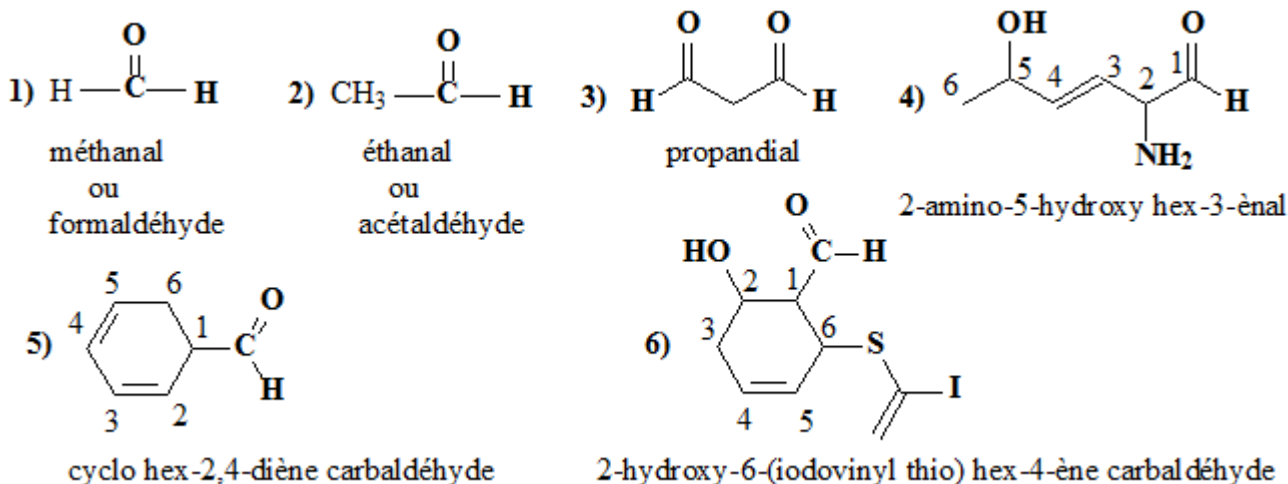
➤ Les aldéhydes aliphatiques

Ils sont désignés par le nom de l'hydrocarbure correspondant suivi du suffixe « **al** »

➤ Les aldéhydes cycliques

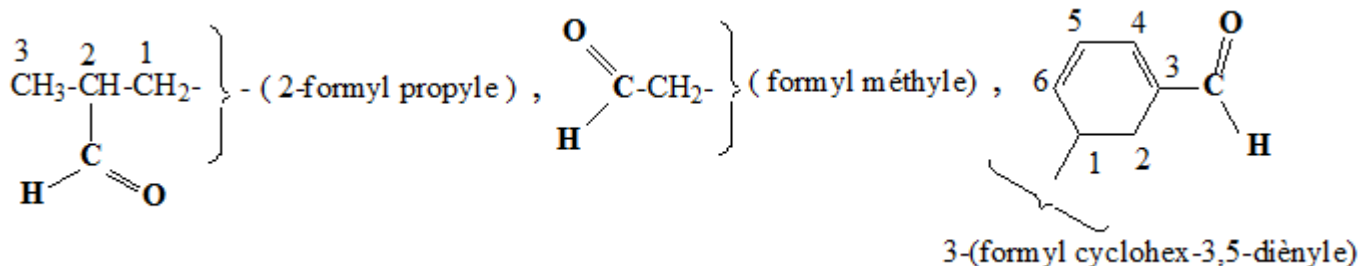
Dans le cas où le groupement **-COH** est lié à un cycle (fonction aldéhyde greffée à un cycle), le nom de l'aldéhyde est donné par le nom de l'hydrocarbure correspondant suivi du mot « **carbaldéhyde** »

Exemples



Remarque

- ❖ Dans le cas où la fonction aldéhyde n'est pas prioritaire on désigne le groupe « -COH » par le préfixe « Formyle ».

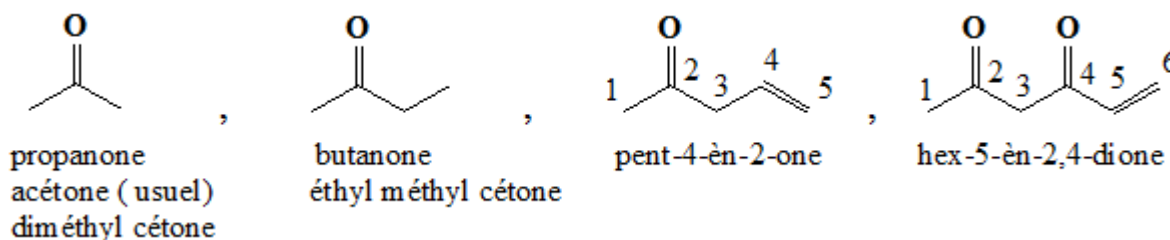


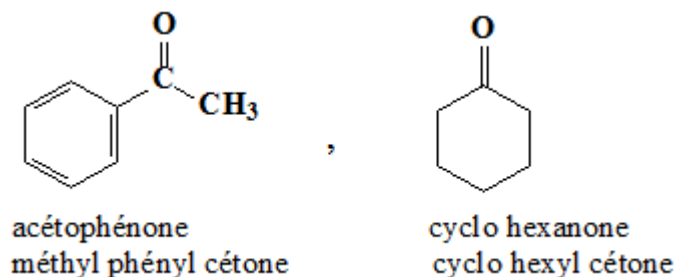
b- Les cétones



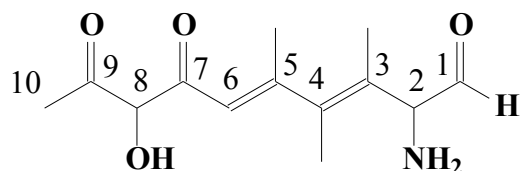
➤ Nomenclature

- ❖ Elles sont désignées par le nom de l'hydrocarbure correspondant suivi du suffixe « one »
- ❖ Lequel est précédé de l'indice du carbone fonctionnel, on utilise les préfixes : di, tri, tétra....

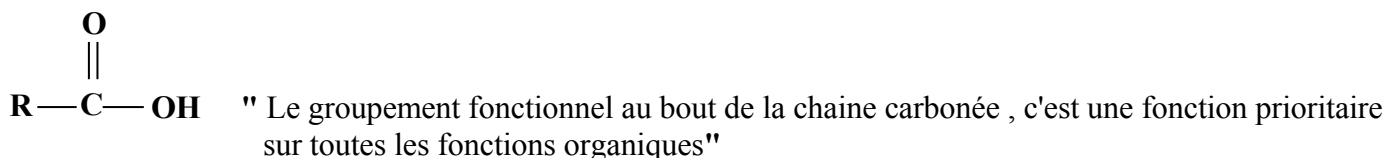


**Remarque**

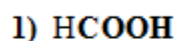
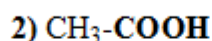
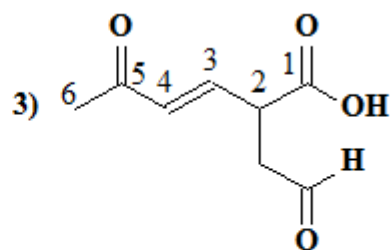
- ❖ Dans le cas où la fonction cétone n'est pas prioritaire, elle sera désignée par le préfixe « **oxo** ou **céto** »

Exemple

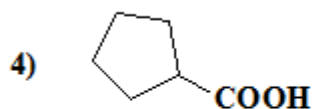
2-amino -7,9-dicéto -8-hydroxy -3,4,5-triméthyl dèc -3,5-diènal

III-4-7- Les acides carboxyliques et ses dérivés**➤ Nomenclature**

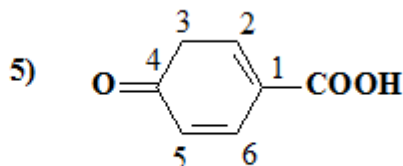
- ❖ Les acides sont nommés en faisant suivre le nom de l'hydrocarbure correspondant de la terminaison « **oïque** » et en plaçant en tête le mot « **acide** »
- ❖ Les acides sont nommés aussi par des noms consacrés par l'usage
- ❖ Si le groupement « **-COOH** » est lié à une chaîne cyclique, on nomme l'acide par le nom de l'hydrocarbure correspondant suivi du mot « **carboxylique** » et précédé du mot « **acide** »

Exemplesacide méthanoïque
ou
acide formiqueacide éthanoïque
ou
acide acétique

acide 5-céto-2-(formyl méthyl) hex-3-ènoïque



acide cyclopentane carboxylique



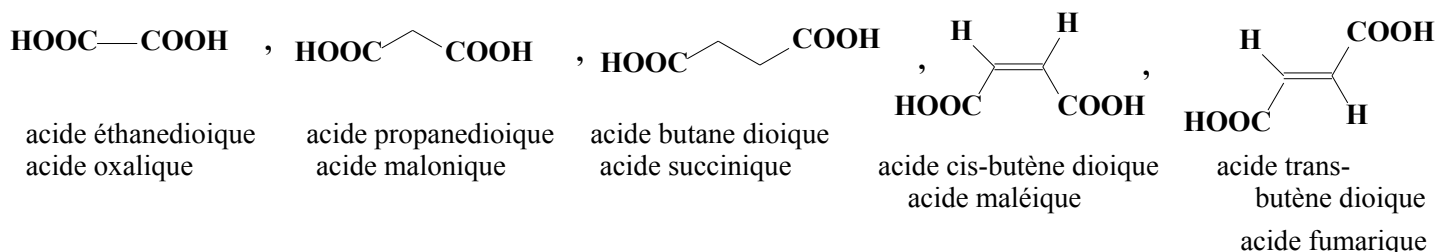
acide 4-oxo cyclohex-1,5-diène carboxylique

a- Composés à plusieurs fonctions acides

➤ Composés bifonctionnels

- Sont désignés par le nom de l'hydrocarbure correspondant suivi du suffixe « **dioïque** »
- Ces composés ont aussi des noms consacrés par l'usage

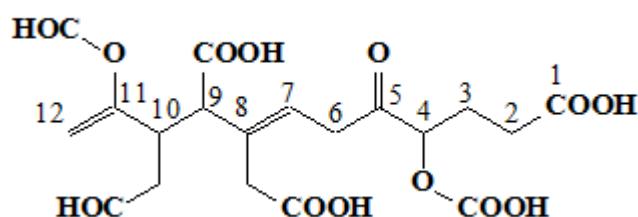
Exemples



Remarque

- ❖ Si les composés multifonctionnels (comportant plus de deux groupements $-\text{COOH}$), dans ce cas on utilise le préfixe « **carboxy** » pour désigner le groupement $-\text{COOH}$ précédé de l'indice du carbone sur lequel il se trouve

Exemple



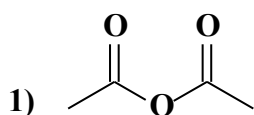
Acide 5-céto-9-carboxy-4-carboxyloxy-11-formyloxy-8-(carboxyméthyl)-10-(formyl méthyl) dodéc-7,11-diénoïque

III-4-8- Les dérivés d'acides

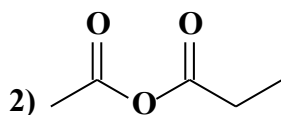
a- Les anhydrides d'acide : $\text{R}-\text{CO}-\text{O}-\text{CO}-\text{R}'$

- Un anhydride d'acide résulte de la « greffe » (avec élimination d'eau) de deux molécules d'acide carboxylique.
- Le nom dérive de l'acide correspondant en remplaçant le mot « **acide** » par « **anhydride** »

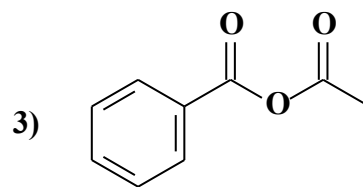
Exemples



anhydride éthanoïque
ou
anhydride acétique



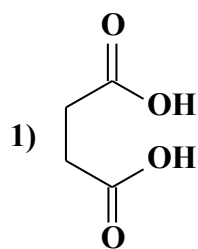
anhydride éthanoïque propanoïque



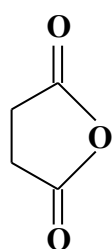
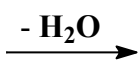
anhydride benzoïque éthanoïque

➤ Les anhydrides cycliques

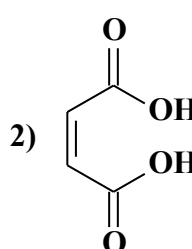
Exemples



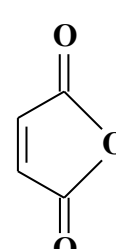
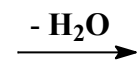
acide succinique



anhydride succinique

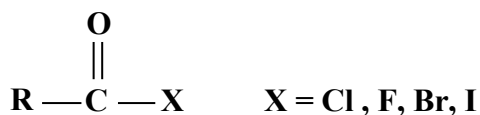


acide maléique



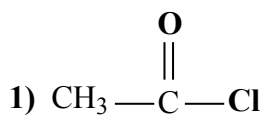
anhydride maléique

b- Les halogénures d'acides

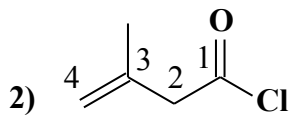


- Les halogénures d'acides les plus rencontrés sont les chlorures d'acyle et Le nom du chlorure d'acyle dérive du nom de l'acide correspondant. La terminaison « **oïque** » est remplacée par la terminaison « **oyle** » et le mot « **acide** » par le mot « **halogénure** »

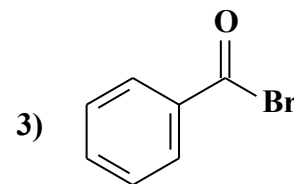
Exemples



chlorure d'éthanoyle
ou
chlorure d'acétyle



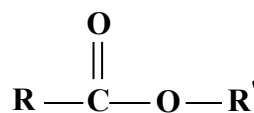
chlorure de 3-méthyl but-3-èneyle



bromure de benzoyle

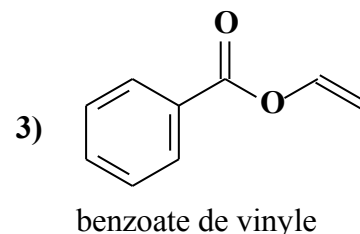
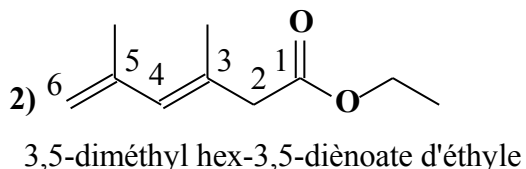
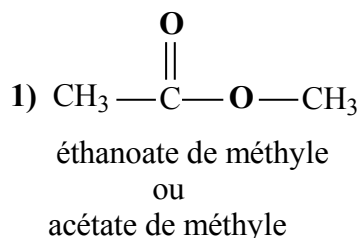
III-4-9- Les esters

Un ester est caractérisé par l'enchaînement suivant :



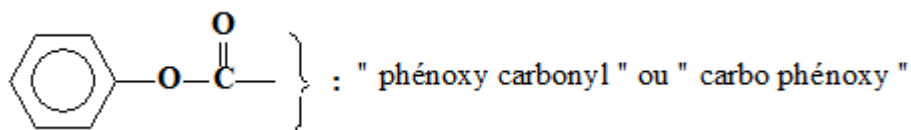
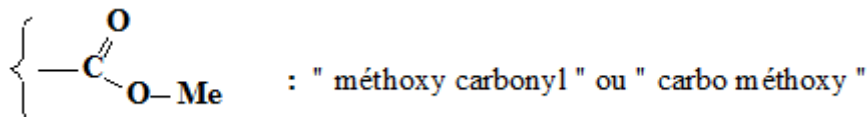
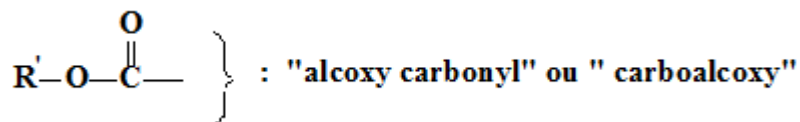
- En chimie organique, un ester est un dérivé d'acide carboxylique. Ce composé se caractérise par un groupe fonctionnel $-(C=O)-O-$ où le carbone porteur de la fonction, entouré de deux chaînes carbonées, est relié simultanément à un oxygène par une double liaison, à un second oxygène par une liaison simple
- On nomme l'ester par remplacement de la terminaison « **oïque** » de l'acide correspondant par le suffixe « **oate** » suivi du nom du radical **R'** de l'alcool et en élimination le mot acide.

Exemples

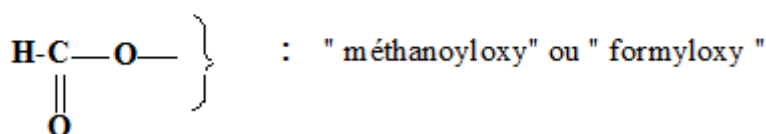
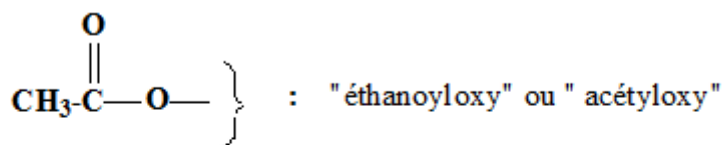
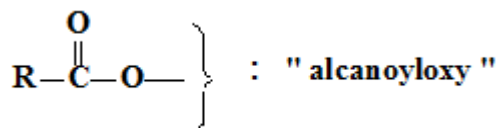


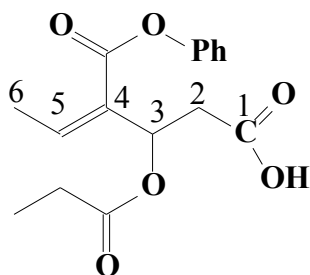
a- Nom des radicaux esters

Exemples 1



Exemples 2

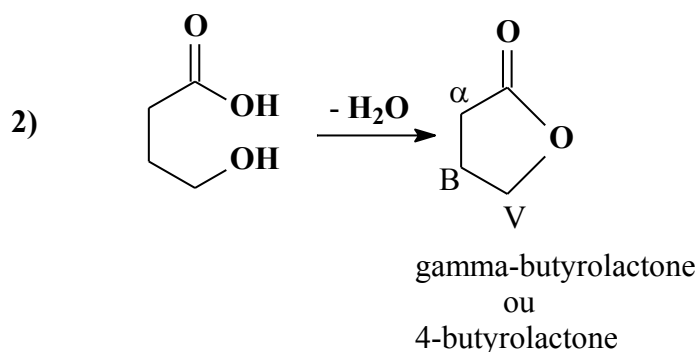
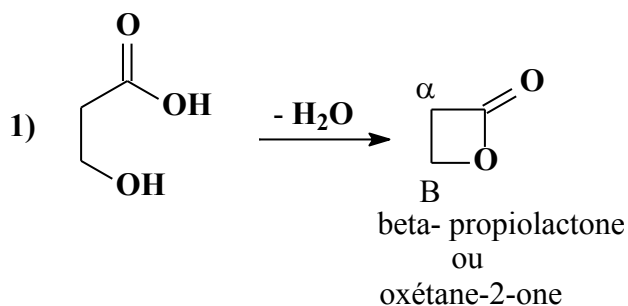
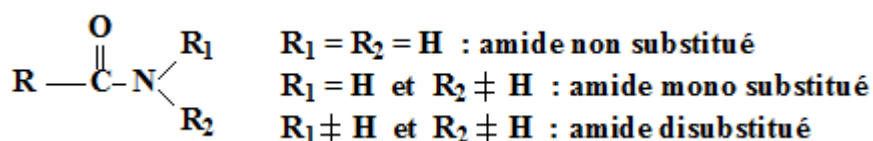




acide 4-(phénoxycarbonyl)-3- propanoyloxy hex-4-énoïque

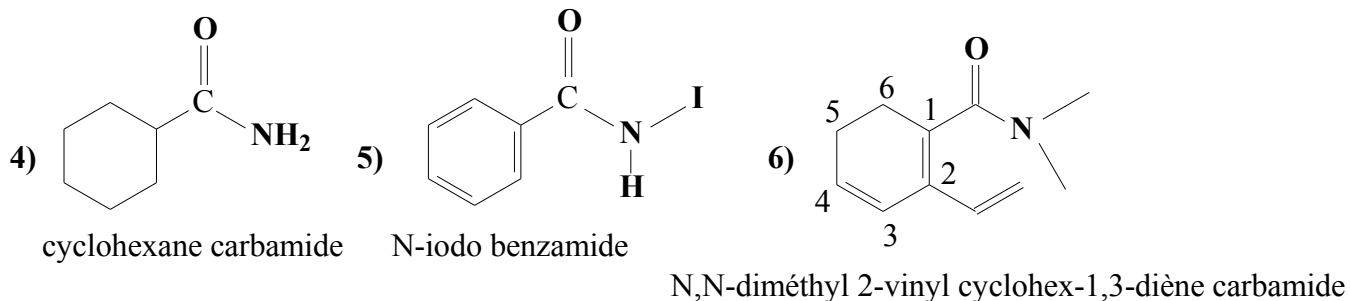
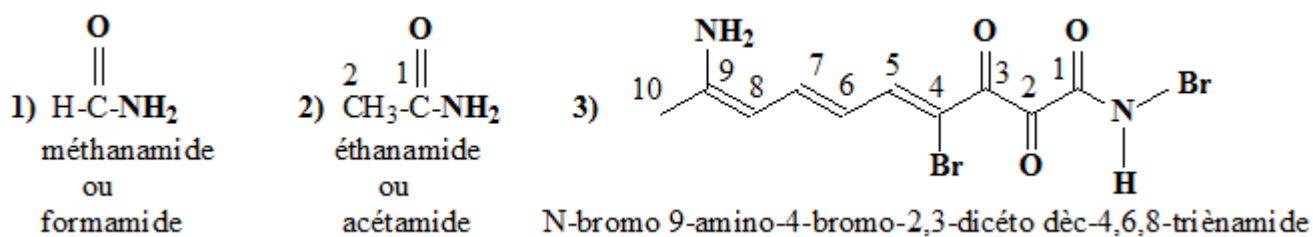
b- Les esters cycliques

- ❖ Les esters cycliques sont appelés **lactones**.
- ❖ La chaîne carbonée est désignée par lettre gras correspond au nombre de carbone qui sépare le groupe : **-CO-O-**.

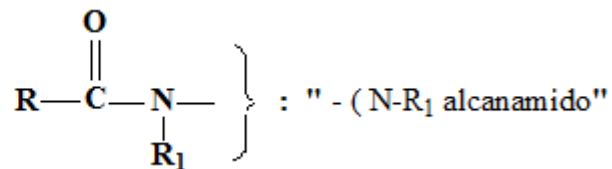
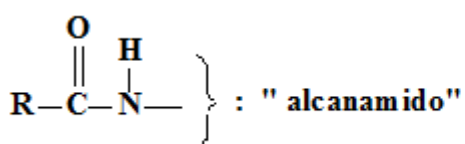
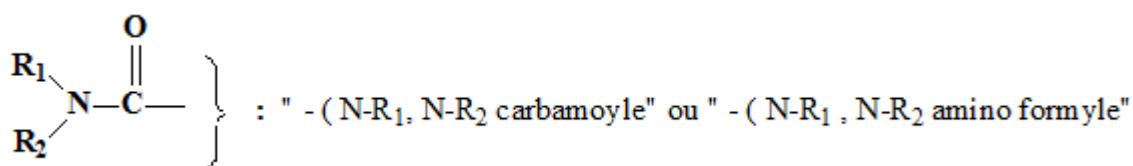
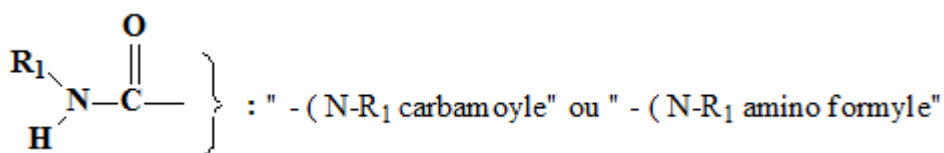
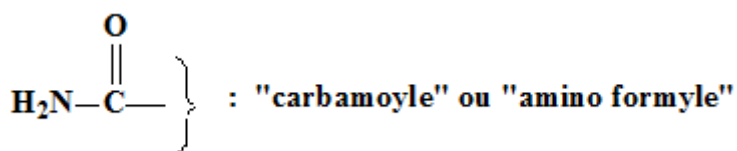
Exemples**III-4-10- Les amides****➤ Nomenclature**

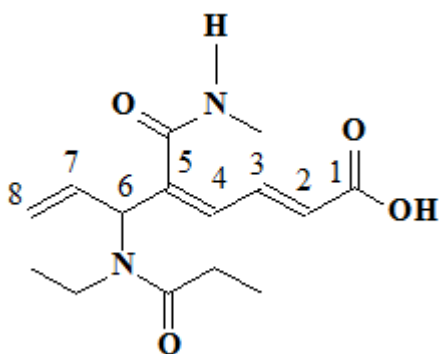
- ❖ Sont désignés par le nom de l'hydrocarbure correspondant suivi du suffixe « **amide** »
- ❖ Les amides mono et di substitués portent le nom de l'amide non substitué précédé de :
 - **N-R₁** : pour l'amide monosubstitué
 - **N-R₁, N-R₂** ou (**N,N-di R₁ si R₁ = R₂**) : pour l'amide di substitué
- ❖ Si le groupement « **-CO-NR₁R₂** » est lié à une chaîne cyclique, on nomme l'amide par le nom de l'hydrocarbure correspondant suivi du mot « **carbamide** »

Exemples



a- Nom des radicaux amides



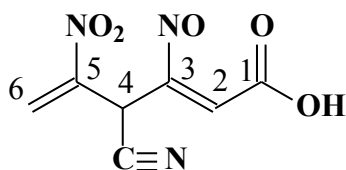
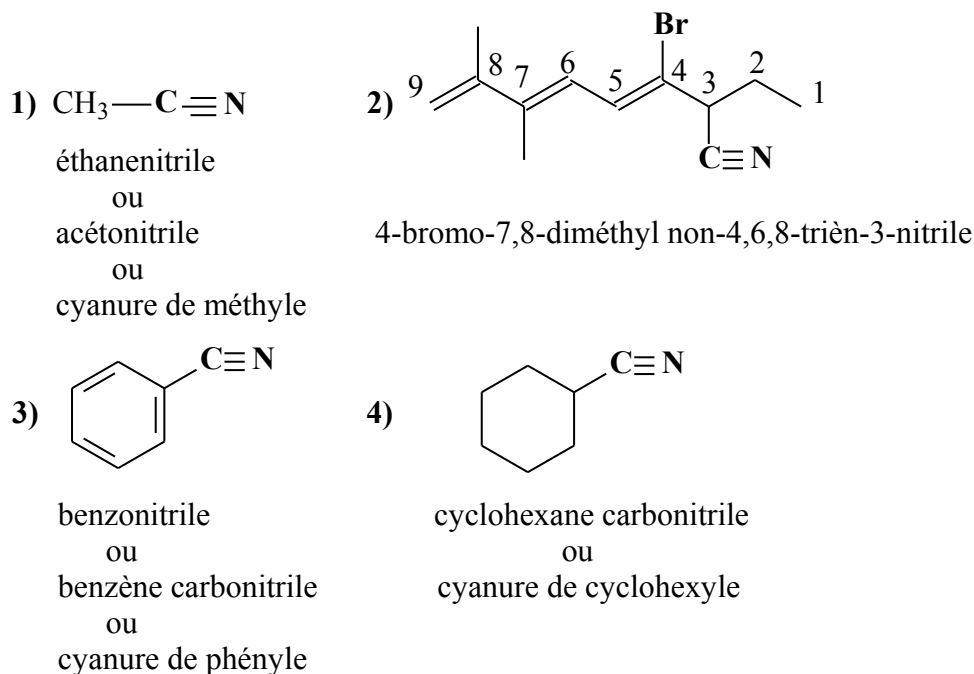


acide 5-(N-méthyl carbamoyl)-6-(N-éthyl propanamido) oct-2,4,7-triènoïque

III-4-11- Les nitriles : R-CN

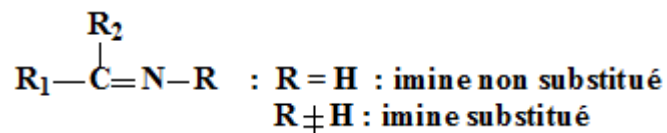
- ❖ Le suffixe de la famille est « **nitrile** » ou « **onitrile** »
- ❖ On peut nommer ces composés en faisant suivre le mot « **cyanure** » le nom du radical
- ❖ Le groupement « -CN » est désigné par le préfixe « **ciano** » en cas de l'existence d'une fonction plus prioritaire

Exemples



acide 4-cyano-5-nitro-3-nitroso hex-2,5-diènoïque

III-4-12- Les imines



➤ Nomenclature

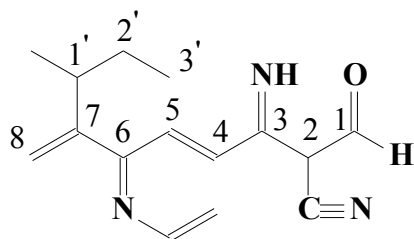
- Elles portent le nom de l'hydrocarbure correspondant suivi du suffixe « **imine** »
- Dans le cas où la fonction imine n'est pas prioritaire, elle sera désignée par le préfixe « **imino** »

Si : **R = H** et « **N-R imino** » si **R ≠ H**

Exemples

CH₃-CH=N-H éthanimine

CH₃-CH=CH-CH=N-Et N-éthyl but-2-énimine



2-cyano-3-imino-6-(N-vinyl imino)-7-(1'-méthylpropyl) oct-4,7-dièneal

CHAPITRE IV

Les effets électroniques ou structuraux (Inductifs et Mésomères)

IV- 1- Introduction

Les effets électroniques sont des effets de polarisation moléculaire qui consistent en le déplacement d'électrons sur le squelette moléculaire et qui sont responsables des propriétés réactionnelles des molécules. Ces effets peuvent s'exercer suivant les deux voies et l'intensité de leur action et donc les modifications qu'ils introduisent sur un centre réactif, dépend à la fois du mode d'action et du type d'électrons (σ ou π) qui est influencé. Il est bien évident que d'une façon générale, l'intensité d'une action est d'autant plus forte que le groupe qui la crée est plus proche du centre qui la subit. Le facteur de proximité est donc important et les interactions créées à travers des liaisons sont plus marquées que des interactions à longue distance. On distingue deux types d'effets électroniques :

- ❖ L'effet inductif qui agit sur les électrons σ , il est lié à la polarisation d'une liaison.
- ❖ L'effet mésomère qui agit exclusivement sur les électrons π et les électrons non partagés (électron célibataire ou radical, doublet non liant) , il est donc due à la délocalisation des électrons.

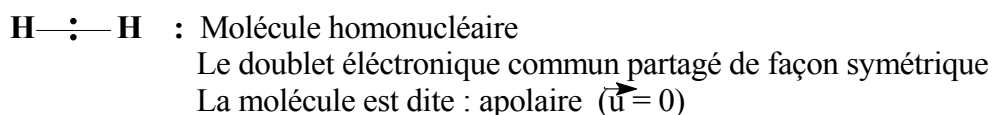
IV-2- Polarité et polarisabilité des liaisons

IV-2-1-Polarité des liaisons

Lorsque dans une molécule isolée, une liaison est établie entre deux atomes

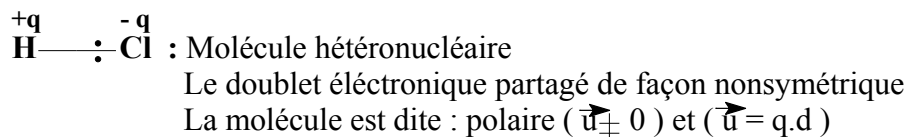
- Elle est dite : liaison covalente pure si la molécule est du type A_2

Exemple



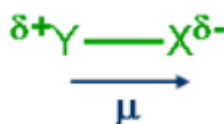
- Elle est dite : liaison covalente polarisée si la molécule est du type AB ($A \neq B$)
- Le doublet commun est attiré par l'atome le plus électronégatif et apparaît une charge $+q$ sur A et $-q$ sur B

Exemple



a- Moment dipolaire

La polarisation d'une liaison donne naissance à un dipôle électrique caractérisé par un moment dipolaire. Plus la différence d'électronégativité des atomes (ou des groupements liés) est grande, plus le moment dipolaire de la liaison est important.

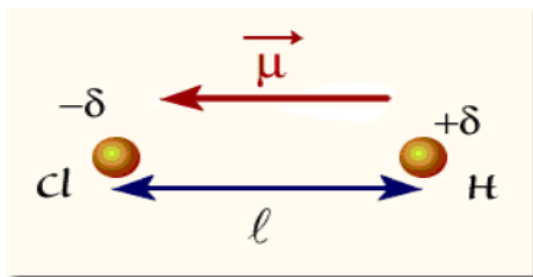


μ : moment dipolaire en fonction de la charge δ ou q et de l ou d la distance entre le centre des charges positives et celui des charges négatives. $\mu = q.d$ ou $\delta.l$

- ❖ Dans cette formule, μ est en Debye, l est en (Angström Å), δ est sans unité. La conversion en unité S.I. (Système International), en Coulomb.mètre, est donnée par : $1\text{Debye} = 3,33.10^{-30} \text{ C.m}$

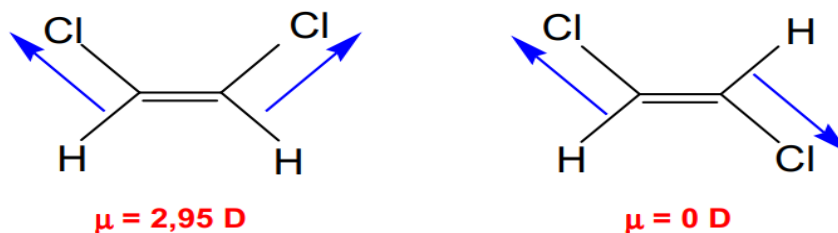
Exemple

- ❖ Le moment dipolaire mesuré de la molécule HCl est $\mu = 1,07 \text{ D}$. Sachant que la longueur de la liaison vaut $0,136 \text{ \AA}$, la charge partielle calculée vaut alors $0,16$.

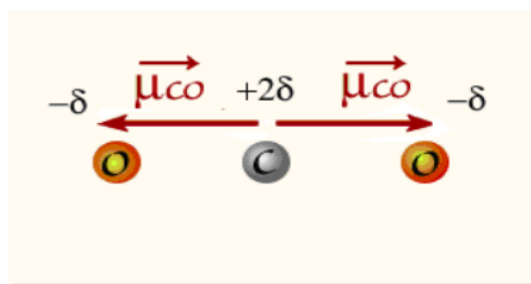


❖ **Modèle de composition vectorielle des moments dipolaires**

- Dans le cas d'une molécule polyatomique, les moments dipolaires s'additionnent comme des vecteurs.
- Une molécule peut avoir des liaisons polarisées et être globalement apolaire.



- Ainsi dans le cas de la molécule de CO_2 , on constate qu'en raison de sa géométrie linéaire et symétrique, les deux moments de liaison $\text{C}=\text{O}$ se compensent. Le moment dipolaire résultant est donc nul



Remarque

- ❖ Toute molécule disposant d'un centre de symétrie, a un moment dipolaire nul.

IV-2-2-La polarisabilité des liaisons

En plus de la polarité, les deux molécules (A_2 et AB) sous l'effet d'un champ électrique E ou d'un champ créé par l'approche d'un réactif, le doublet électronique commun entre deux atomes ($A-A$ ou $A-B$) est déplacé. Ce phénomène est appelé : Polarisation noté « α »

- Molécule A_2 : sous l'effet d'un champ électrique E possède un moment induit $\mu(\text{induit}) = \alpha E$
- Molécule AB : sous l'effet d'un champ électrique E possèdera un moment dipolaire $\mu = \mu(AB) + \alpha E$
- La polarisation α dépend de la mobilité des e^- :
 - ✓ Les $e^- \sigma$ sont peu polarisables
 - ✓ Les $e^- \pi$ plus mobile donc sont plus polarisables
 - ✓ La taille d'un atome est grande plus la polarisation est grande

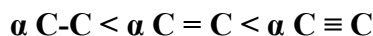
Exemples

$\alpha \text{ C-C} > \alpha \text{ C-F} > \alpha \text{ C-Cl} > \alpha \text{ C-Br} > \alpha \text{ C-I}$: Polarisation augmente

Alors que : $\alpha \text{ C-F} > \alpha \text{ C-Cl} > \alpha \text{ C-Br} > \alpha \text{ C-I}$: Polarité diminuée

Remarque

- ❖ La polarisation augmente avec la multiplicité :

**IV-3- Les effets électroniques ou les effets structuraux**

Quand on introduit une fonction organique dans une chaîne carbonée, on modifie la distribution électronique, ce qui entraîne une variation de la longueur de la liaison et l'énergie. Ces variations sont justifiées par des effets appelés : Effets structuraux ou électroniques.

On note deux types d'effets électroniques :

- **Les effets inductifs** : qui sont liés à la polarisation d'une liaison σ
 - **Les effets mésomères** : qui sont dus à la délocalisation des électrons π .
- Les deux effets peuvent exister ensemble dans une même molécule. Dans le cas d'une coexistence de 2 effets inductif et mésomère de signes opposés, c'est toujours l'effet mésomère qui l'emporte.

IV-3-1- Effet inductif noté « I »

L'effet inductif « I » est un phénomène de déplacement des e^- de la liaison σ . La liaison π n'est pas concernée.

- ❖ Soit une molécule hétéronucléaire AB avec B est plus électronégatif

$A \longrightarrow B$: déplacement du doublet électronique vers B . On dit que :

B : a un effet inductif attracteur « -I »

A : a un effet inductif donneur « +I »

Exemples

- ❖ Dans la molécule : $\text{CH}_3\text{-CH}_3$: le doublet électronique entre deux atomes de « C » est partagé de façon symétrique.
- ❖ Dans la molécule : $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{---Cl}$: le doublet électronique entre « C » et « Cl » est attiré par le chlore le plus électronégatif.
- ❖ En général cet effet s'affaiblit avec la distance et il est nul à partir du 3^{ème} et 4^{ème} atome de carbone
 $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{---Cl}$

Remarque

- ❖ L'effet inductif peut aller plus loin au-delà du 3^{ème} atome de carbone s'il est relayé par des liaisons π .
 $\text{H}_3\text{C-CH=CH-CH}_2\text{---Cl}$
- ❖ L'atome qui a l'origine de l'effet est appelé soit :
 - **Electroattracteur** : (atome électronégatif) tel que « Cl » est possède un « -I » : $\text{Cl}\text{---CH}_2\text{-CH}_3$
 - **Electrodonneur** : (atome électropositif) tel que « Na » et possède un « +I » : $\text{Na---CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$

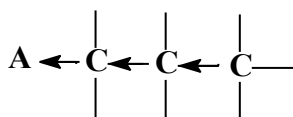
a- Groupements à effet inductif attracteur (-I) et donneur (+I)

Les effets inductifs donneurs ou répulsif (notés +I), c'est-à-dire des atomes ou groupes d'atomes donneurs (moins électronégatifs que le carbone) qui exercent un effet (+I). L'hydrogène est considéré comme ayant un effet inductif nul sur le carbone.

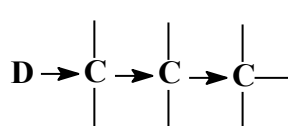
Exemples

- ❖ Les métaux (Na, Mg, ...), les groupes alkyles ($-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$, $(\text{CH}_3)_3\text{C-...}$)
- ❖ Les effets inductifs attracteurs (notés -I), c'est-à-dire des atomes ou groupes d'atomes attracteurs (plus électronégatifs que le carbone) qui exercent un effet (-I) : -F, -Cl, -Br, -OH, -NH₂, -CN, -NO₂

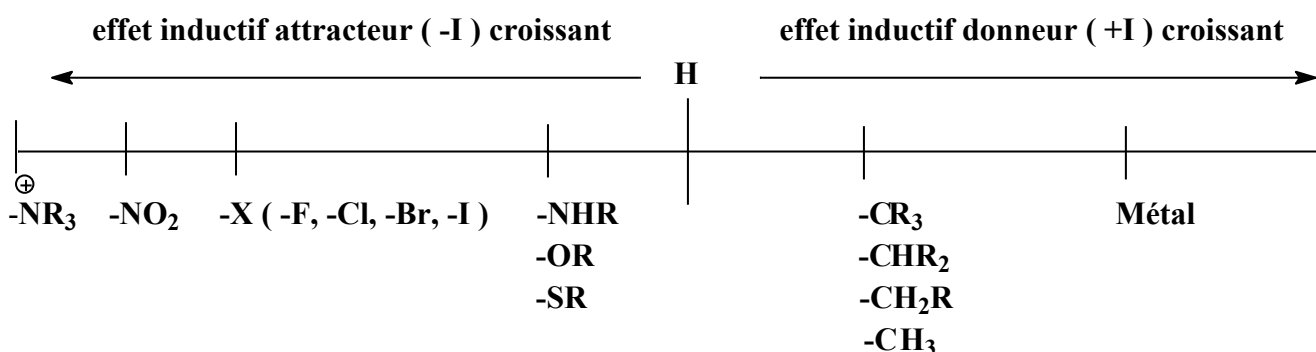
Effet inductif attracteur (-I)



Effet inductif donneur (+I)



b- Classement des effets inductifs



D'une manière générale

- ❖ « +I » : effet inductif répulsif : éléments ou groupes d'atomes qui ont tendances à céder des e au carbone
- ❖ « -I » : effet inductif attracteur : éléments ou groupes d'atomes plus électronégatifs que le carbone

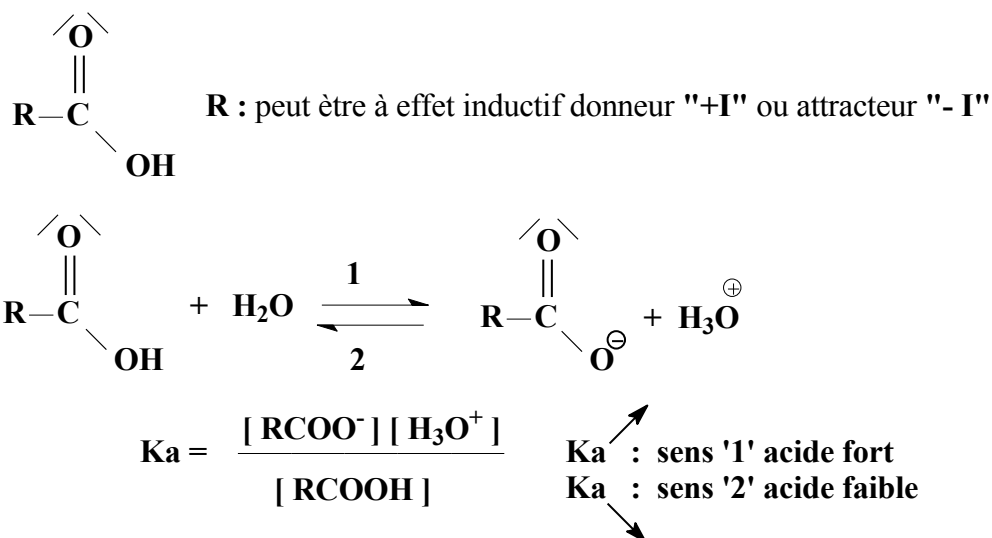
c- Influence de l'effet inductif sur l'acidité des acides carboxyliques

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

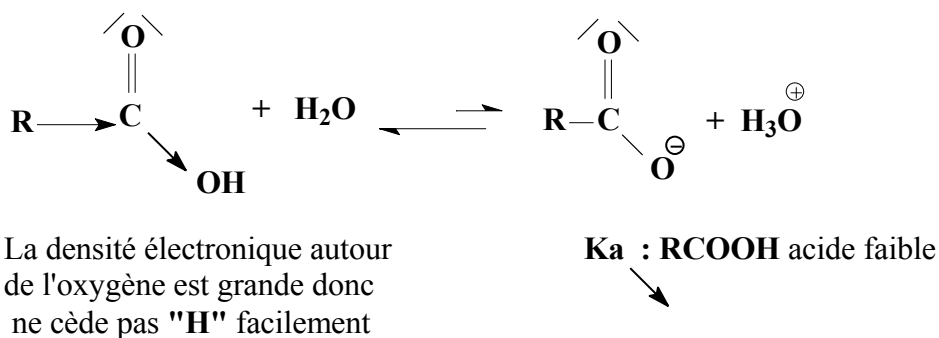
Inversement, la présence d'un groupement attracteur (**Effet -I**) va augmenter l'acidité car l'oxygène a vidé d'électron (très électronégatif) va attirer d'autant plus fortement le doublet de la liaison **-O-H**.

La polarisation de la liaison **-O-H** augmentera, cette liaison sera donc d'autant plus facile à casser, et le composé sera donc plus acide.

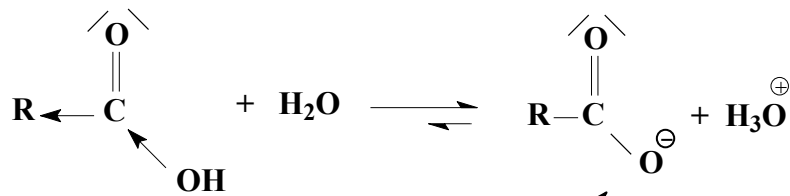
Exemples



- ❖ Si « R » est un élément ou groupe à effet inductif « +I »



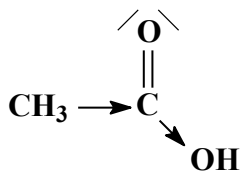
❖ Si « R » est un élément ou groupe à effet inductif « -I »



La densité électronique autour de l'oxygène est faible donc cède facilement "H"

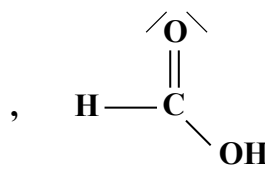
K_a : RCOOH acide fort

Exemples



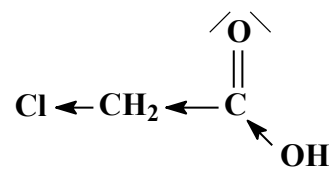
$pK_a = 4,7$

effet "+I" du -CH₃



$pK_a = 3,8$

pas d'effets + / - I



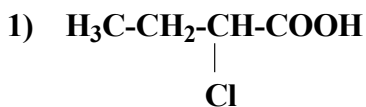
$pK_a = 2,8$

effet "-I" du -Cl

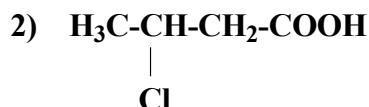
❖ Propagation de l'effet inductif : R-COOH

✓ Plus l'atome polarisant est loin plus l'effet inductif est petit

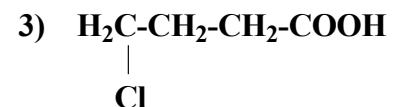
Exemples



$pK_a = 2,86$



$pK_a = 4,05$



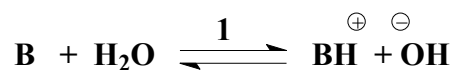
$pK_a = 4,53$

Remarque

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

d- Influence de l'effet inductif sur les bases

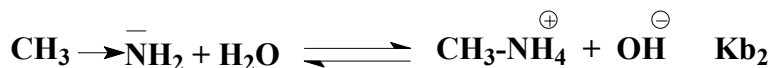
Une base est d'autant plus forte qu'elle fixe facilement un proton « H⁺ »



$$K_b = \frac{[\overset{\oplus}{\text{BH}}][\overset{\ominus}{\text{OH}}]}{[\text{B}]}$$

K_b : sens "1" base forte
 K_b : sens "2" base faible

Exemples



- Dans $\text{CH}_3\text{-}\bar{\text{N}}\text{H}_2$ le groupe $\text{CH}_3 \rightarrow$ augmente la densité électronique autour de « $\bar{\text{N}}$ »
Donc : $\text{Kb}_2 > \text{Kb}_1$ et $\text{CH}_3\text{-}\bar{\text{N}}\text{H}_2$ base forte que $\bar{\text{N}}\text{H}_3$

IV-3-2-L'effet mésomère noté « M »

L'effet mésomère « M » décrit l'influence d'un substituant sur un système contenant des liaisons π ou (é « p »). Il s'agit d'un transfert partiel des é π ou des é « p » des doublets non liants des hétéro atomes (X). Ou L'effet mésomère est un déplacement d'électrons π (liaison multiple) ou n (doublets non liants) sur un squelette moléculaire. Les systèmes où il y a alternance doubles liaisons et simples liaisons ou bien un hétéroatome « X » lié à un carbone hybridé « sp^2 » ou « sp » sont dites : **système conjugué**.

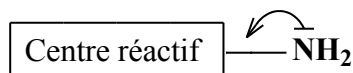
On note deux types d'effets mésomères :

- ❖ Les effets donneurs d'électrons (+M)
- ❖ Les effets attracteurs d'électrons (-M)

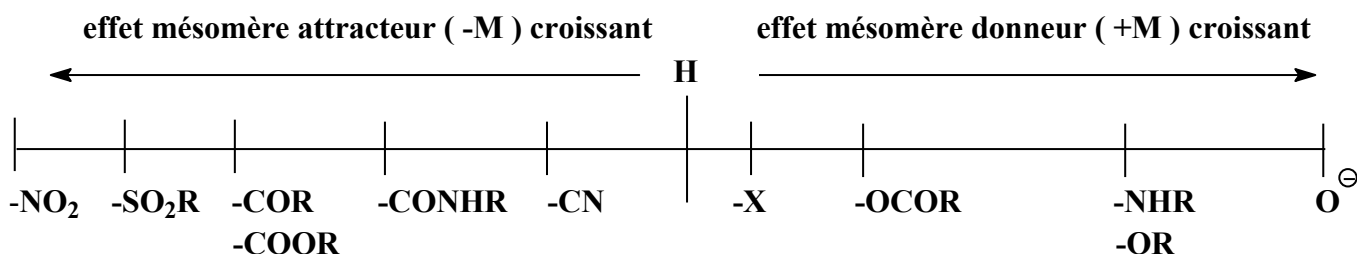
a- Classement des effets mésomères



Le groupe acétyle a un effet mésomère attracteur : -M

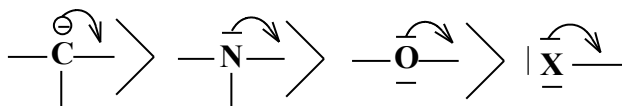


Le groupe amino a un effet mésomère donneur : +M



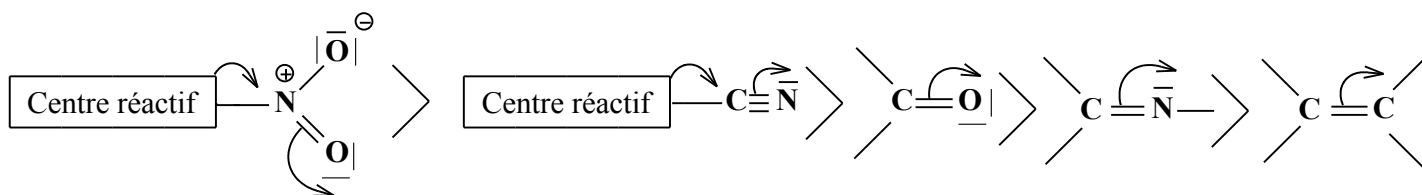
➤ Effet mésomère donneur (+M)

Un substituant porteur d'un doublet non liant peut le céder pour former des formes mésomères. Un tel substituant qui peut céder un doublet et augmenter la densité d'électrons dans les formes mésomères possède un effet mésomère donneur, noté "+M"



➤ **Effet mésomère attracteur (-M)**

Un substituant capable d'attirer et de porter un doublet non liant et ainsi diminuer la densité d'électrons dans les formes mésomères possède un effet mésomère attracteur, noté "-M"

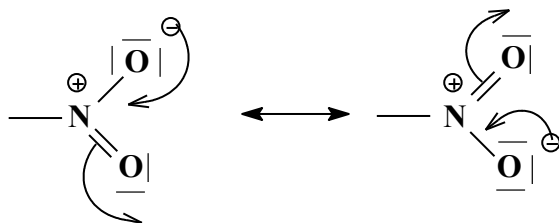


Remarque

- ❖ Les halogènes présentent un effet inductif attracteur (-I) et un effet mésomère (+M). Lorsque un groupement présent deux effets électroniques différents inductif et mésomère en même temps; toujours l'effet mésomère est celui qui l'emporte. Effet « M » est plus important que l'effet « I »

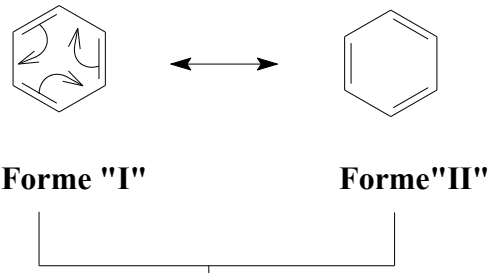
b- Résonance – Mésomérie

En chimie organique, on rencontre souvent des molécules qui sont décrites correctement par plusieurs structures de Lewis



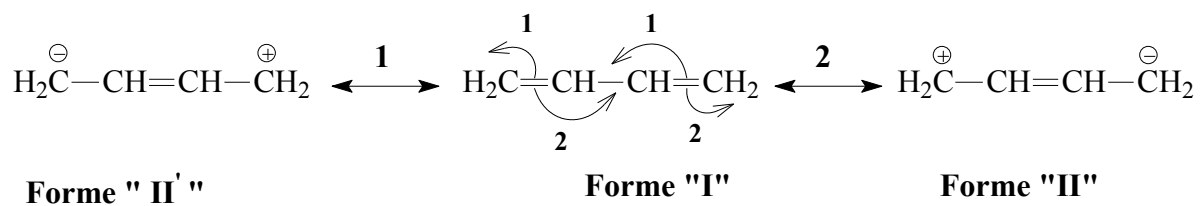
- ❖ Les deux structures ne diffèrent que par la localisation des électrons **p** ou **n** (doublet libre).
 - ❖ On passe d'une formule à une autre par simple déplacement de ces électrons.
 - ❖ Les deux représentations de Lewis sont équivalentes et sont appelées structures de résonance ou formes mésomères.
 - ❖ Les deux représentations de Lewis sont équivalentes et sont appelées structures de résonance ou formes limites mésomères ou formes limites de résonances.
 - ❖ Certains systèmes ne peuvent pas être représentés par une seule formule structurale contenant des « = » localisées entre deux atomes.
- **Cas du benzène : C₆H₆**

N'est valable que pour le benzène lui-même. On provoque une modification de la répartition électronique entre les atomes de carbone, c'est pour cela qu'on utilise la formule " **Kekulé**"

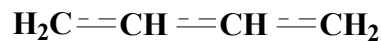


Les formes "I" et "II" sont dites :
Formes limites mésomères ou
Formes limites de résonances

➤ Cas du but-1,3-diène



- ❖ Les formes (I et II) ou (I et II') sont dites formes limites mésomères ou formes limites de résonances qu'on représente par : **Forme hybride de résonance**



Forme hybride de résonance

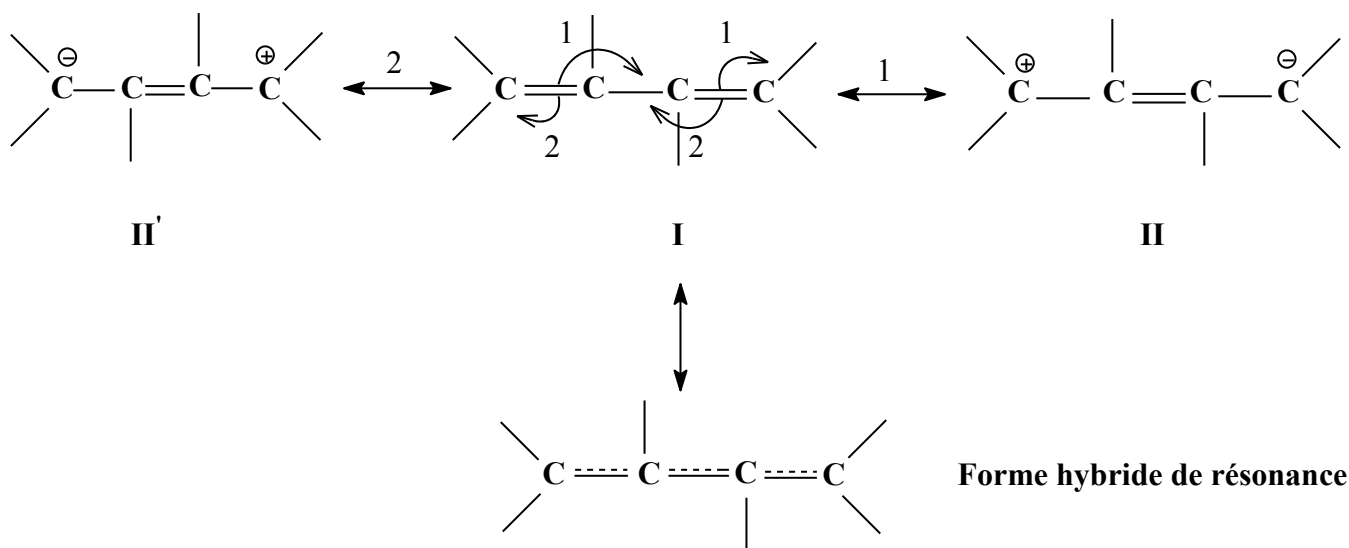
D'une manière générale

- ❖ La molécule réelle est appelée hybride de résonance : c'est une combinaison, un hybride de toutes ces structures, c'est-à-dire que sa structure réelle est une moyenne de toutes ces formes limites.
- ❖ Les formes mésomères sont imaginaires mais l'hybride de résonance est bien réel.
- ❖ Pour un composé donné, plus le nombre de formules mésomères est élevé, plus la stabilité est grande.
- ❖ La mésomérie permet de décrire la délocalisation des électrons π , des doublets d'électrons libres **n** ou **p** et des charges dans les molécules conjuguées.
- ❖ La conjugaison est l'alternance entre double et simple liaison dans les molécules insaturées.

c- La mésomérie des systèmes insaturés

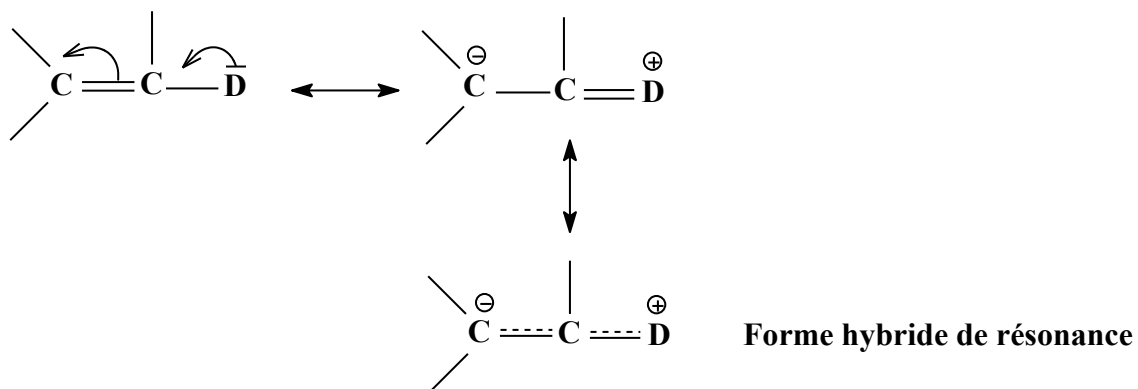
➤ Les principaux systèmes conjugués

* Electrons π

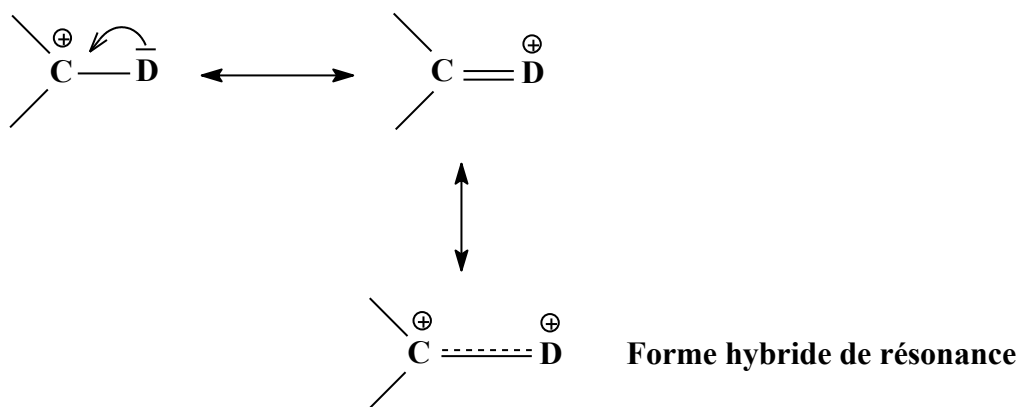


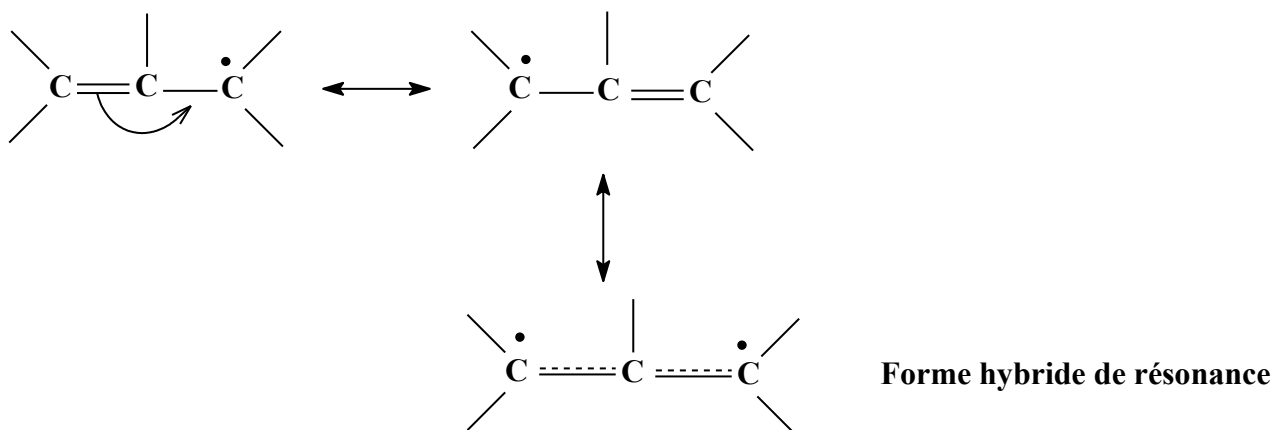
❖ Les trois formes mésomères, appelées également formes de résonance ou formes limites n'existent que sur le papier. Le butadiène n'est pas un mélange de (I), (II) et (II') mais une molécule unique qu'aucune de ces structures ne peut représenter à elle seule.

* Electrons π et électrons n ou p



* Electrons π et vacances électroniques

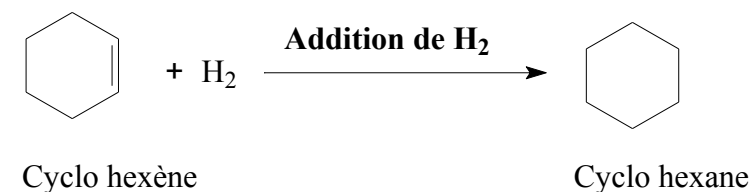


* Electrons π et électrons célibataires

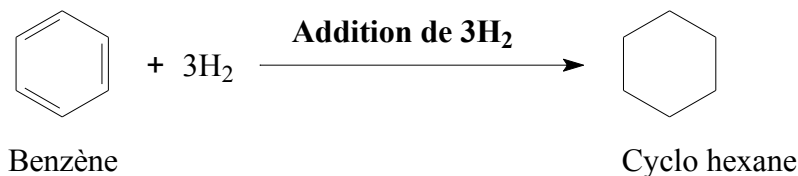
IV-3-3- Résonance et stabilisation

La résonance des électrons π dans les molécules insaturées, des systèmes conjugués ; s'accompagne d'une stabilisation énergétique supérieure à celle des systèmes non conjugués: les molécules représentées par plusieurs formes de résonance sont généralement plus stables et donc moins réactives que les molécules non conjuguées.

Cet abaissement de l'énergie, appelé énergie de conjugaison ou énergie de résonance, comme illustré dans l'exemple suivant :



$$\Delta H_R = 28,8 \text{ Kcal / mole}$$

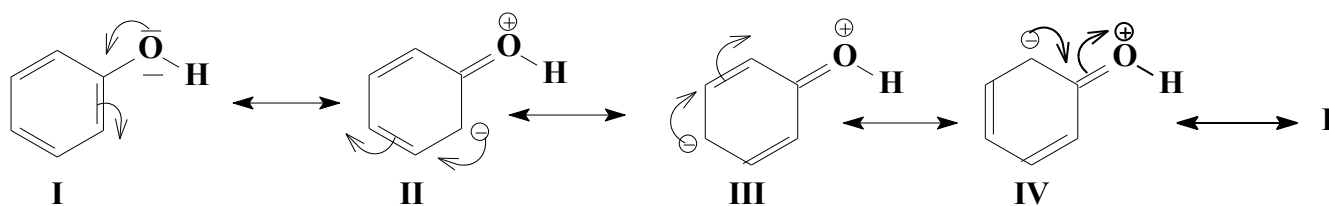


$$\Delta H_{\text{Théo}} = 3 \cdot 28,8 = 86,4 \text{ Kcal / mole}$$

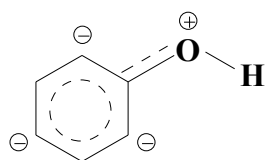
$$\Delta H_{\text{Exp}} = 49,8 \text{ Kcal / mole}$$

- ❖ La différence d'énergie observée : $E = \Delta H_{\text{Théo}} - \Delta H_{\text{Exp}} = 36,6 \text{ Kcal / mole}$ est appelée « **Energie de résonance** » ou « **Energie de conjugaison** »
- ❖ L'énergie de résonance du benzène peut être déterminée à partir de la mesure de la chaleur d'hydrogénation de ce dernier.
- ❖ La comparaison des stabilités relatives des molécules par comparaison des chaleurs d'hydrogénation

a- Sur l'effet mésomère donneur « +M »

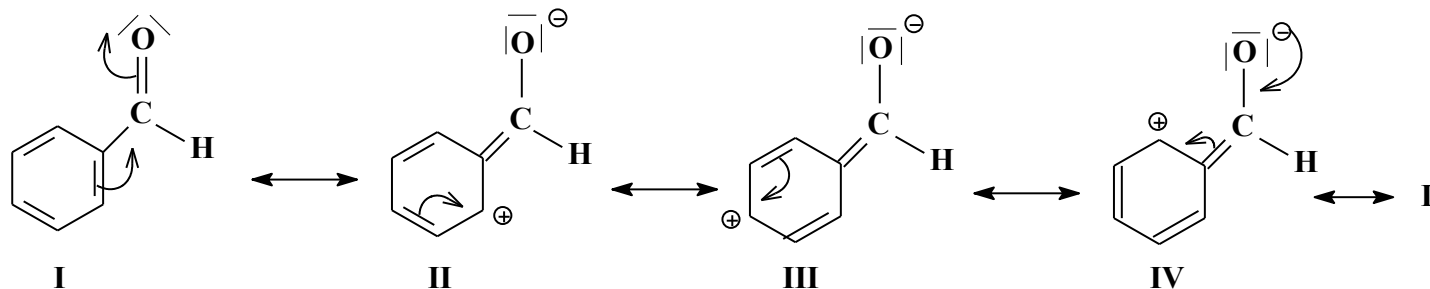


- ❖ Les quatre formes limites mésomères sont dues à l'effet donneur d'un doublet électronique non liant du groupe -OH . Cet effet est appelé « Effet mésomère donneur « +M » »
- ❖ Les quatre formes limites de résonances peuvent être résumées par la **forme hybride de résonance**

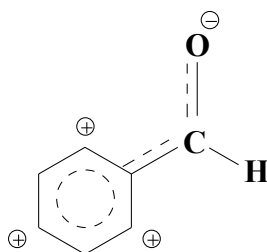


Forme hybride de résonance

b- Sur l'effet mésomère attracteur « -M »



- ❖ Les quatre formes limites mésomères provoquées par l'effet attracteur du groupe -COH . Cet effet est appelé « Effet mésomère attracteur « -M » »
- ❖ Les quatre formes limites de résonance peuvent être résumées par la **forme hybride de résonance**



Forme hybride de résonance

- ❖ L'oxygène est l'atome le plus électronégatif orient le transfert des électrons π « les électrons se dirige vers l'oxygène » d'où l'apparition des formes limites.

Remarque

- 1- La délocalisation des $e\pi$ ou p ne doit pas modifier la disposition des atomes
- 2- Les substituants à effet mésomère donneur « +M » liés à des groupements attracteurs
- 3- Les substituants à effet mésomère attracteur « -M » liés à des groupements donneurs

CHAPITRE V

La stéréochimie statique

V-1- Introduction

La stéréochimie statique ou isomérisme stérique est l'étude de la géométrie des molécules en dehors de la réaction chimique. Deux isomères qui ne diffèrent que par la disposition spatiale de leurs atomes sont appelés : stéréoisomères.

Il existe plusieurs types de stéréoisomérisme et parmi eux :

- a- **Stéréoisomérisme (isomérisme) conformationnel** : Le passage d'une conformation à une autre s'effectue par simple rotation ou rotation autour de la liaison σ sans rupture de la liaison (Composés identiques)
- b- **Stéréoisomérisme (isomérisme) configurationnel** : Le passage d'une configuration à une autre nécessite la rupture d'une liaison ensuite sa formation de nouveau. (Composés différents)

On distingue deux types de stéréoisomères :

- **Les énantiomères** : images l'un de l'autre dans un miroir et au moins un centre de « **chiralité** » ce sont des isomères « **optiques** »
- **Les diastéréoisomères** : tous les stéréoisomères qui ne sont pas énantiomères sont diastéréoisomères.

Il existe deux types qui sont :

- ❖ **Diastéréoisomères « σ »** : isomères **optiques**, plusieurs centres de chiralité.
- ❖ **Diastéréoisomères « π »** : une **double liaison** avec des substituants différents.

- c- **Stéréoisomérisme (isomérisme) géométriques** : On peut rencontrer l'isomérisme géométrique dans deux cas :
 - Dans les molécules possédant une double liaison (**les alcènes**)
 - Dans les molécules cycliques comportant des substituants (cycles d'ordre pair diamétralement substitués)
- ❖ Dans ces différents types d'isomérisme on utilise plusieurs représentations spatiales dans lesquelles on fait apparaître tous les atomes

V-2- Les différentes représentations spatiales

V-2-1-La représentation perspective de Cram

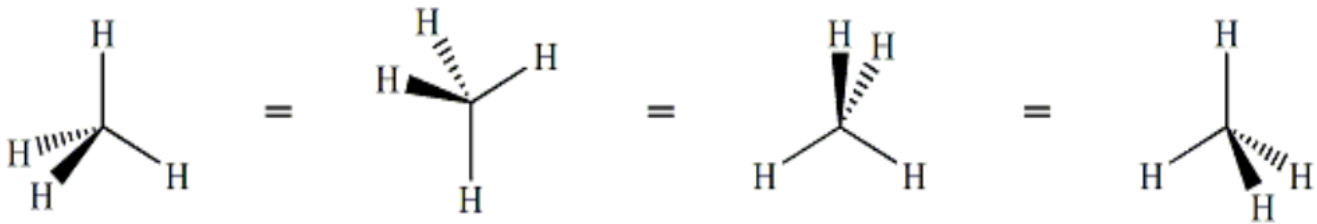
Dans la représentation de Cram on représente les liaisons

- : Liaison dans le plan
- ▴ : Liaison en avant du plan
- ||||| : Liaison en arrière du plan

Remarque

- ❖ En perspective de Cram, l'atome de carbone présente toujours deux liaisons dans le plan, une liaison en avant du plan et une liaison en arrière du plan

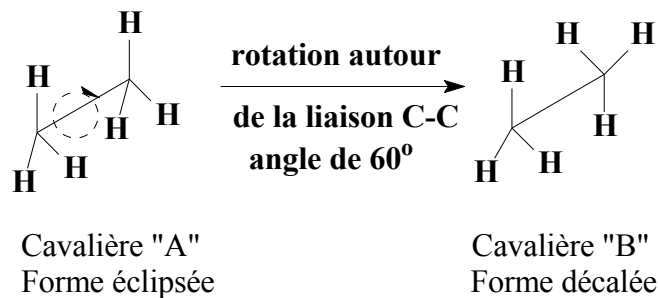
Exemple : Le méthane : CH_4



V-2-2- La représentation perspective de Cavalière

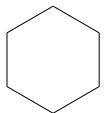
Dans la représentation de Cavalière toutes les liaisons sont représentées par un trait simple

Exemple : $\text{CH}_3\text{-CH}_3$

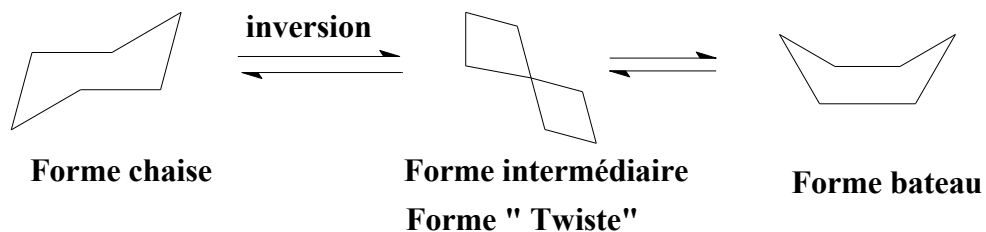


* "A" et "B" deux formes remarquables appelées : deux conformations ou deux conformères

a- Cas du cyclo hexane



: Pas de libre rotation, mais caractérisé par une certaine flexibilité qui lui permet de prendre les formes suivantes :

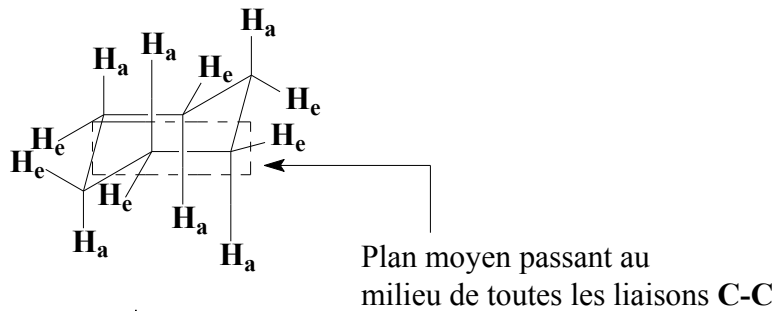


* Les deux formes remarquables sont : La forme « chaise » ou conformation « chaise »

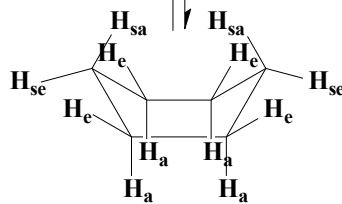
La forme « bateau » ou conformation « bateau »

1- La conformation chaise :

- Existence d'un plan moyen
- Les liaisons C-C sont parallèles deux à deux
- Existence deux types de liaisons :
 - * Les liaisons axiales perpendiculaires au plan moyen :
 - 3 dirigés vers le haut
 - 3 dirigés vers le bas
 - * Les liaisons équatoriales faisant un angle presque 15° avec le plan moyen :
 - 3 dirigés vers le haut
 - 3 dirigés vers le bas



inversion : 10^6 fois /s



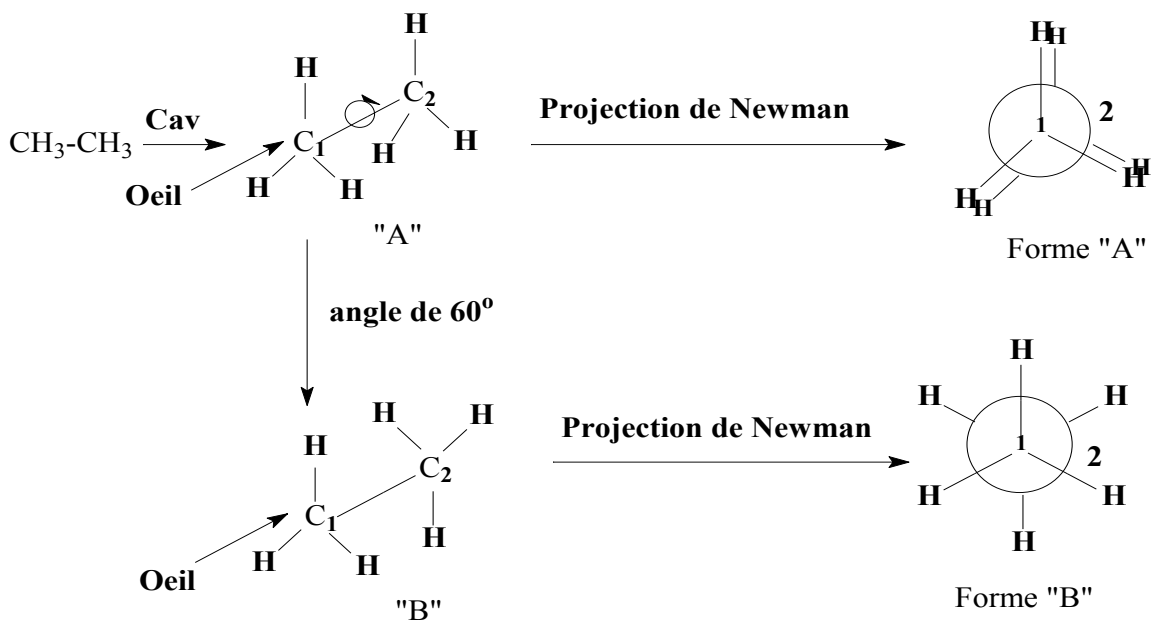
2- La conformation bateau :

- 4 liaisons axiales dirigés vers le bas
- 4 liaisons équatoriales dirigés vers le haut
- 2 liaisons semi-axiales
- 2 liaisons semi-équatoriales

V-2-3- La projection de Newman (molécule à deux atomes de carbone)

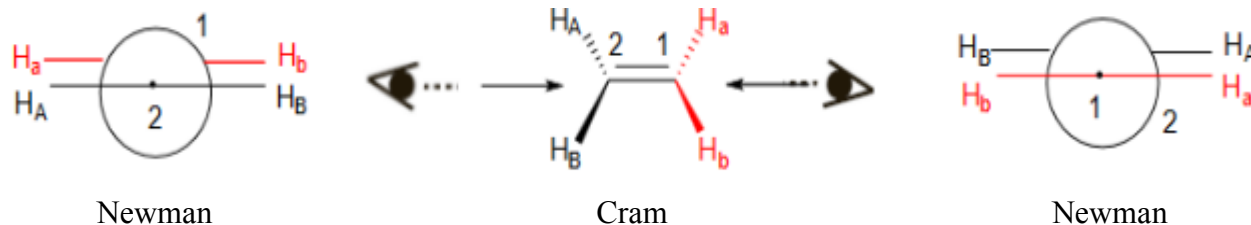
- ❖ Elle est utilisée pour connaître la position des substituants de deux atomes de carbone lié par une liaison σ (parfois par une double liaison)
- ❖ Elle consiste à regarder la molécule du bas de l'axe C_a-C_b et projeter les atomes C_a et C_b au même point.
- ❖ Le carbone vu le premier est représenté par un point et le carbone du deuxième par un petit cercle.

Exemple 1 : CH_3-CH_3



- ❖ La forme « A » est dite conformation éclipsée : Les atomes d'hydrogène de deux atomes de carbone sont les plus proches possibles $\theta = 0^\circ$ et lui correspond une énergie potentielle $E_p(I)$
 - ❖ La forme « B » est dite conformation décalée : Les atomes d'hydrogène de deux atomes de carbone sont les plus loins possibles $\theta = 60^\circ$ et lui correspond une énergie potentielle $E_p(II)$
- $E_p(I) > E_p(II) \longrightarrow$ La forme décalée est plus stable (favorisée) que la forme éclipsée

Exemple 2

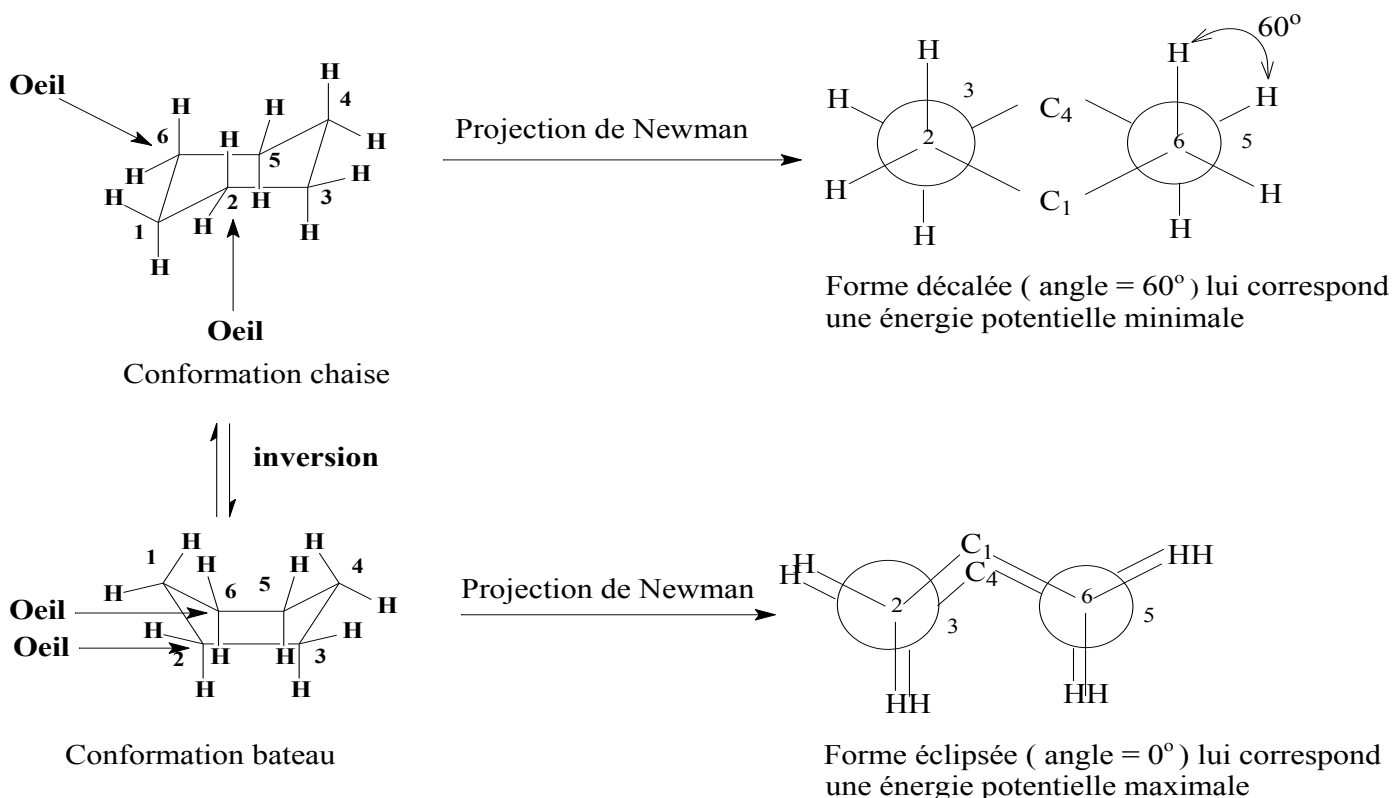


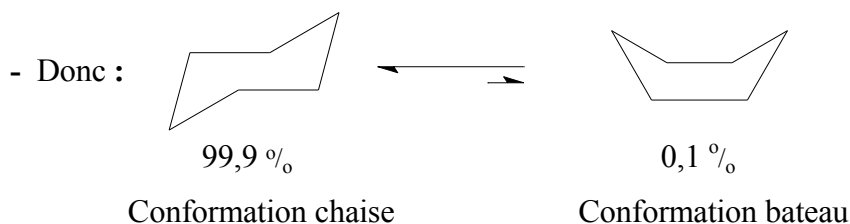
Remarque

- ❖ Il faut faire attention à la position de l'observateur « **Œil** », la projection de **Newman** dépend de l'axe d'observation

a- Cas du cyclohexane non substitué

- * Projection de Newman de deux conformations « **Chaise** » et « **Bateau** »
- * On regarde la molécule suivant deux (2) liaisons C-C parallèles



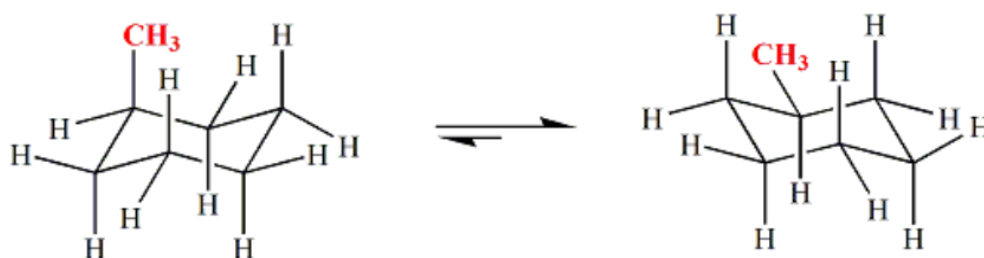


b- Cas du cyclohexane substitué

➤ Les interactions diaxiales 1,3

❖ Cas d'un cyclohexane monosubstitué

Dans le cas du méthyl cyclohexane, par exemple, le méthyle peut se placer en position axiale ou équatoriale



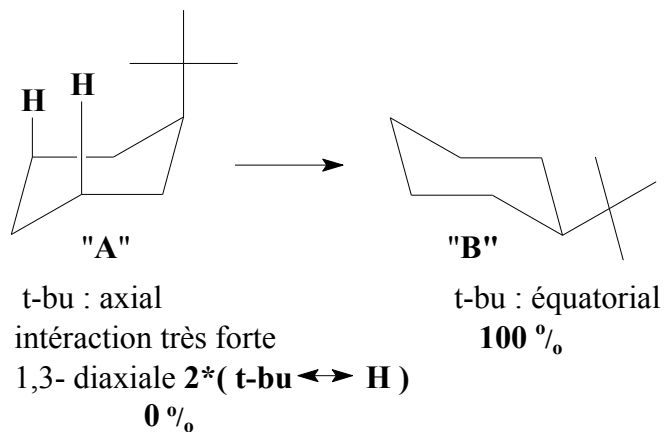
- **CH₃ : axial**
- **Existence d'interaction ou gêne stérique du type 1,3-diaxial 2*(CH₃ ↔ H)**
- **Moins stable**
- **Presque : 10 %**

- **CH₃ : équatorial**
- **Absence d'interaction**
- **Plus stable**
- **Presque : 90%**

Remarque

Plus le substituant est volumineux, plus l'interaction diaxiale 1,3 est importante (encombrement stérique ou aussi appelé gêne stérique).

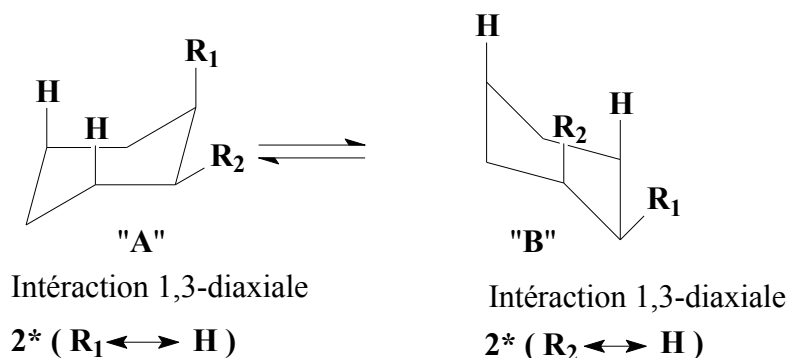
Exemple



❖ Cas d'un cyclohexane disubstitué

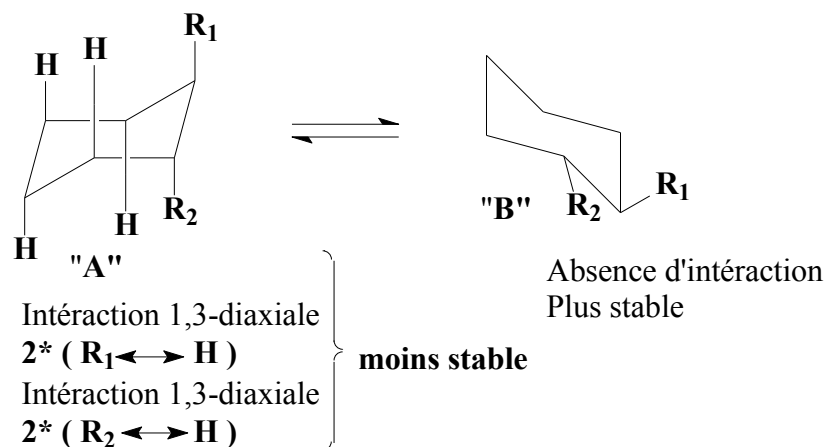
* Le cyclohexane 1,2-disubstitué

✓ Isomère « cis »



- Si R_1 est plus volumineux que R_2 : la forme « A » est moins stable que la forme « B »
- Si R_1 est moins volumineux que R_2 : la forme « A » est plus stable que la forme « B »
- Isomère « cis » peut avoir R_1 et R_2 en position axiale (a, a) ou tous les deux en position équatoriale (e, e) et peut avoir en position (a, e) et (e, a).

✓ Isomère « trans »

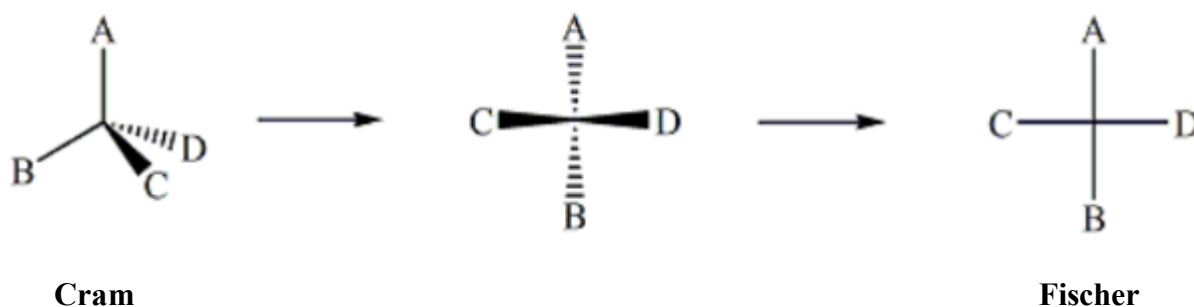


V-2-4- La représentation ou projection de Fischer

Cette représentation est utilisée dans les composés de chaînes carbonées longues

a- Molécule à un atome de carbone

La projection de Fischer est une représentation plane d'une molécule organique tridimensionnel



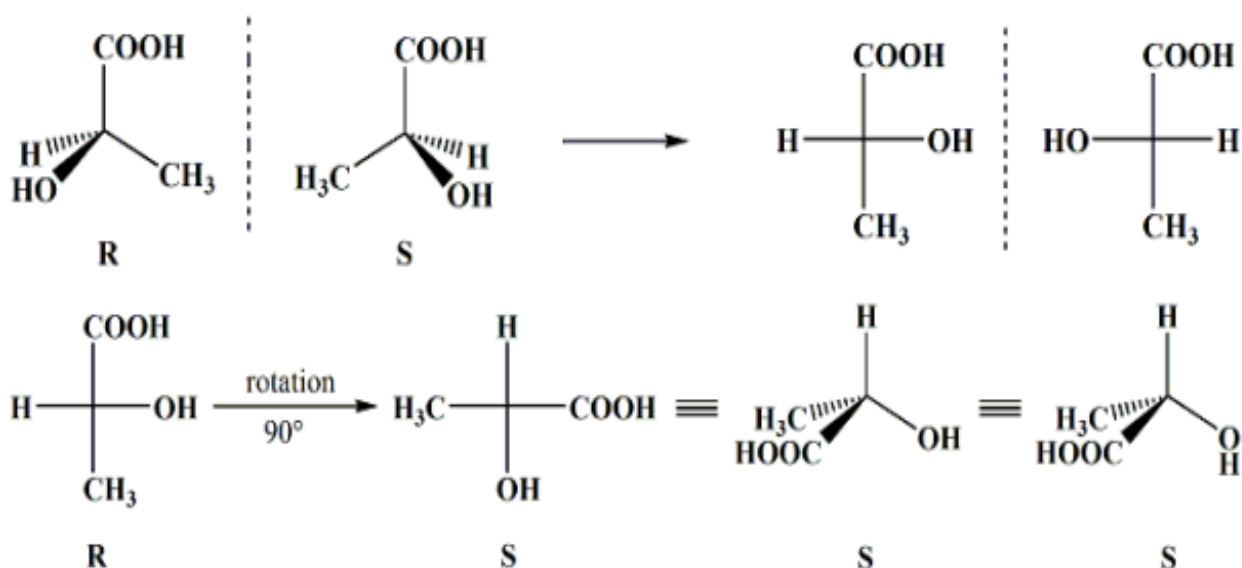
❖ Dans la représentation de Fischer :

- La chaîne carbonée la plus longue est placée verticalement et numérotée de haut en bas
- Les traits verticaux représentent les liaisons en arrière du plan dans « Cram ».
- Les traits horizontaux représentent les liaisons en avant du plan dans « Cram »

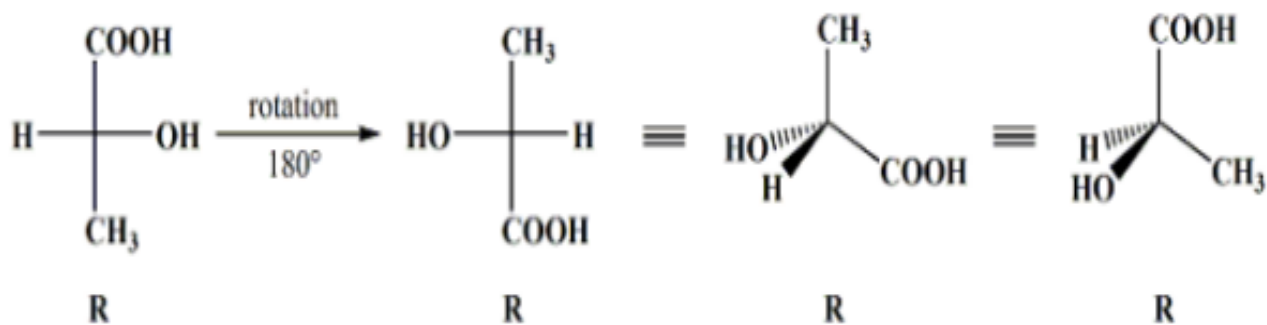
Remarque

- ✚ On remarque à l'aide de quelques manipulations simples de ces représentations qu'une rotation de 90° transforme un isomère optique en son inverse tandis qu'une rotation de 180° le laisse inchangé

Exemple : L'acide lactique



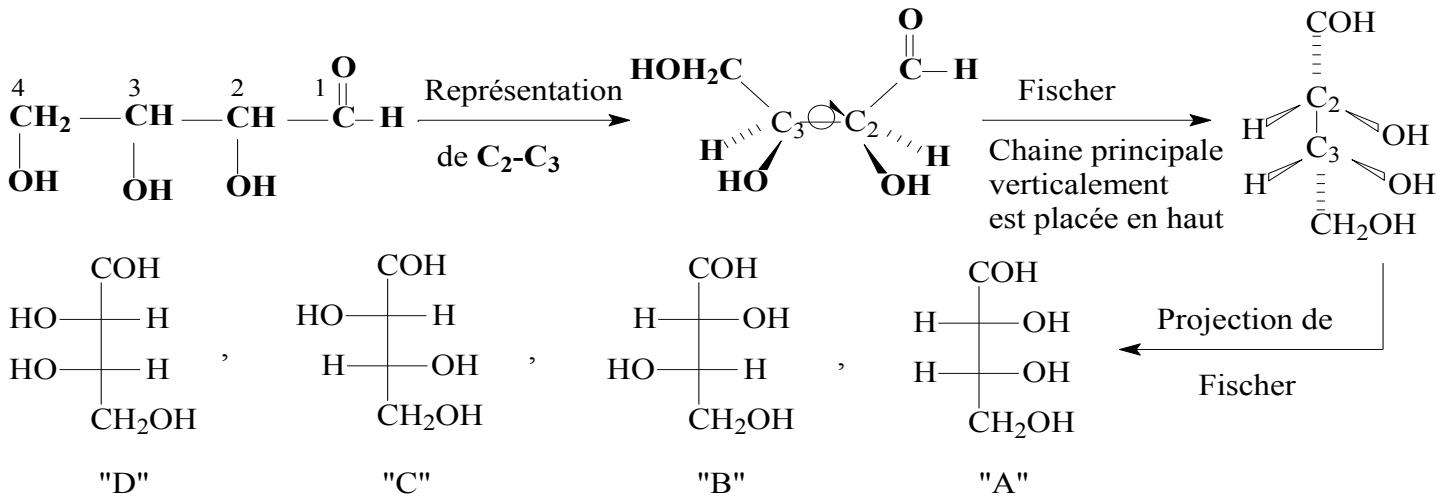
❖ Une rotation de 90° change un isomère à son inverse optique



❖ Une rotation de 180° ne change pas un isomère

b- Molécule à deux atomes de carbone ayant quatre substituants différents

Exemple



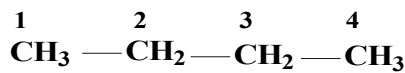
V-2-5- Les différents types de stéréo-isomérisation

a- Stéréo-isomérisation de conformation

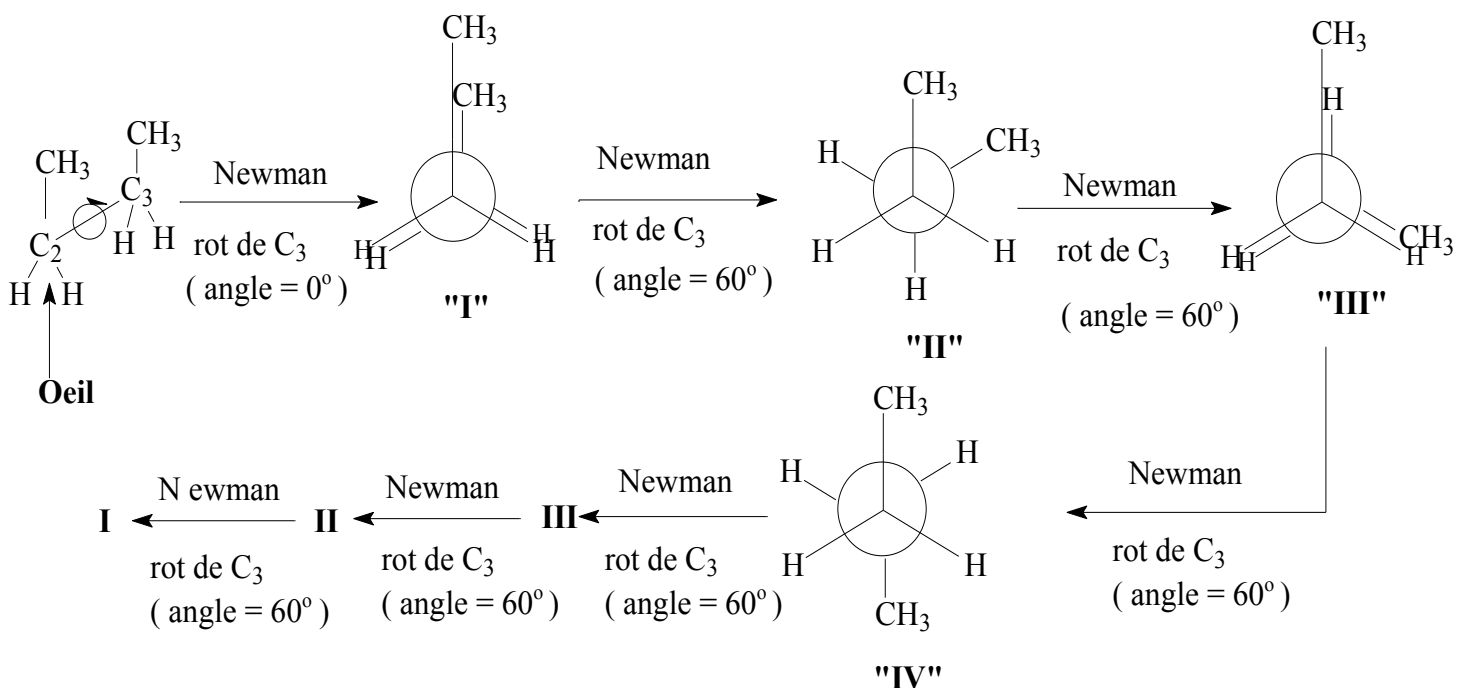
➤ **Définition**

Deux isomères de conformation ou deux conformères sont deux formes spatiales différentes d'une même molécule obtenue par simple rotation autour d'une liaison σ ou par inversion d'une chaîne cyclique

Exemple : Soit la molécule suivante : **n-butane**

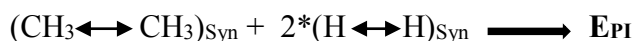


❖ Considérons la rotation autour de la liaison σ (C₂-C₃)

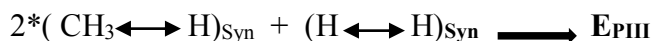


- ❖ Quatre formes différentes : - Deux formes éclipsées très énergétiques
- Deux formes décalées moins énergétiques

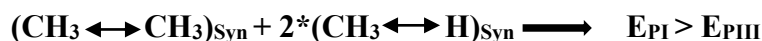
* **Formes éclipsées** : Forme "I" : existence des interactions du type :



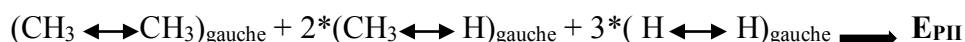
Forme "III" : existence des interactions du type :



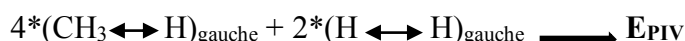
✚ **Comparaison**



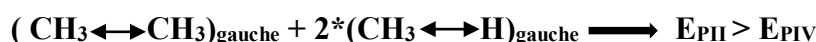
* **Formes décalées** : Forme "II" : existence des interactions du type :



Forme "IV" : existence des interactions du type :



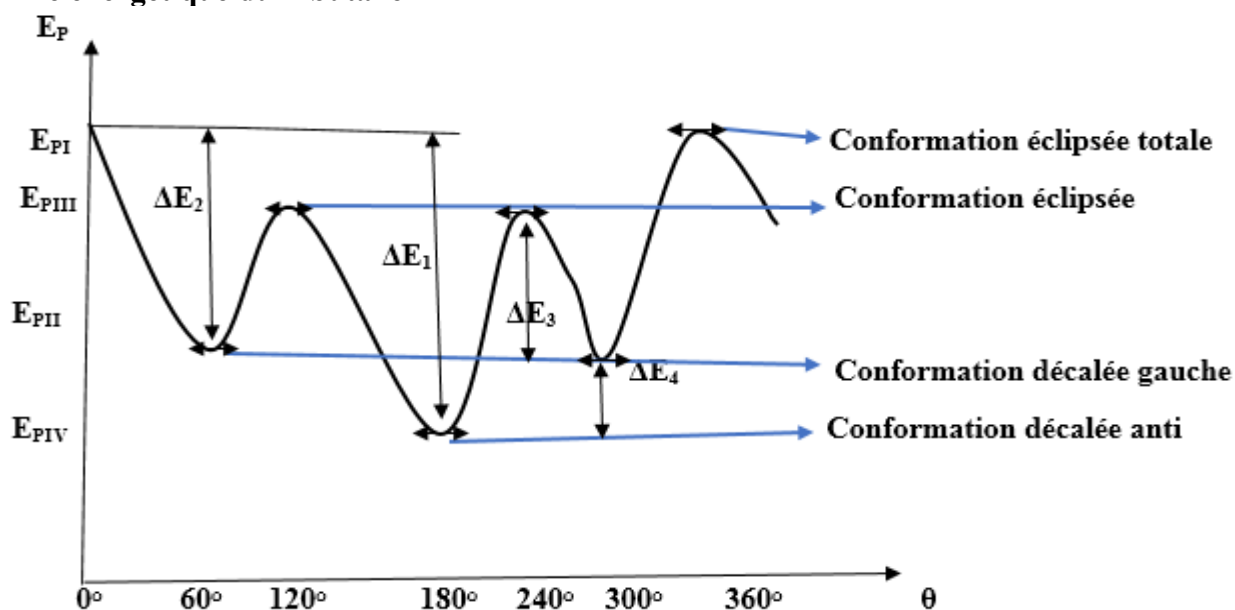
✚ **Comparaison**



❖ **Bilan général**

- La rotation autour de la liaison C₂-C₃ donne : $E_{\text{PI}} > E_{\text{PIII}} > E_{\text{PII}} > E_{\text{PIV}}$

➤ **Diagramme énergétique du n-butane**



$$\Delta E_1 = E_{\text{PI}} - E_{\text{PIV}} = 5,1 \text{ Kcal / mole}$$

$$\Delta E_2 = E_{\text{PI}} - E_{\text{PII}} = 4,1 \text{ Kcal / mole}$$

$$\Delta E_3 = E_{\text{PIII}} - E_{\text{PII}} = 3,5 \text{ Kcal / mole}$$

$$\Delta E_4 = E_{\text{PII}} - E_{\text{PIV}} = 0,9 \text{ Kcal / mole}$$

Barrière d'énergie ou Barrière de rotation

b- Stéréo-isomérisation de configuration

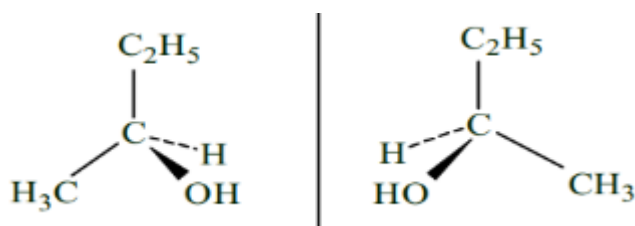
➤ Définition

Deux composés de même constitution qui diffèrent par la disposition des atomes dans l'espace sont stéréoisomères de configuration dont le passage de d'un isomère à l'autre se fait par **rupture** d'une liaison σ . Il existe entre eux la relation de :

- ❖ **Enantiomérisation** (deux énantiomères) : image non superposables
- ❖ **Diastéréoisomérisation** (deux diastéréoisomères) : non image non superposables

➤ Enantiomérisation ou isomérisation optique

Deux molécules images l'une de l'autre par rapport à un miroir plan et non superposable sont dites énantiomères (voir la représentation de but-2-ol)



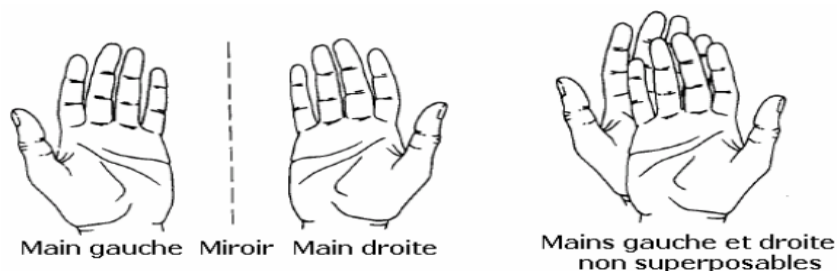
Miroir plan

Les deux stéréoisomères, images non superposables, sont appelés **énantiomères** ou **isomères optiques**

❖ La Chiralité

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

- Une main est un objet chiral



* Éléments de Chiralité

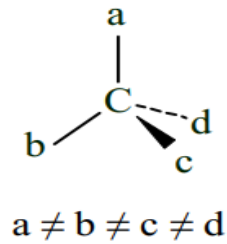
Pour savoir d'une molécule est chirale on cherche les éléments de chiralité. Il existe deux types d'éléments de chiralité :

✓ Centre de chiralité

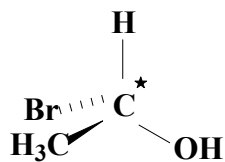
- Une molécule contenant un carbone asymétrique (C^*) est chirale. Un C^* est un carbone tétraédrique hybridé (sp^3) lié à quatre atomes (ou groupements d'atomes) différents. Une molécule chirale est une molécule qui ne possède aucun élément de symétrie (axe de symétrie ou plan de symétrie).

C'est Pasteur qui a découvert et séparé pour la première fois les deux isomères de l'acide lactique :

$\text{H}_3\text{C}-\text{C}^*\text{H}(\text{OH})-\text{COOH}$ dont le carbone 2 porte 4 substituants différents : a (COOH), b (CH₃), c (OH) et d (H)

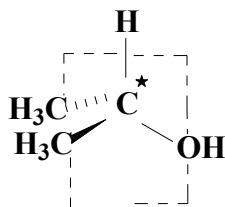


Exemples

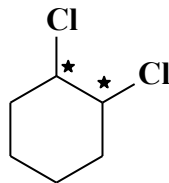


C^* : Centre de chiralité ou carbone asymétrique

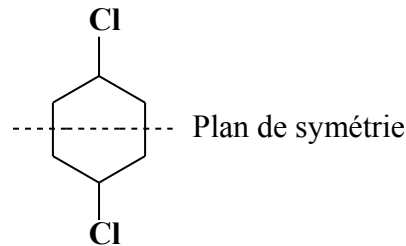
molécule chirale
existence d'un C^*



molécule achirale ou non chirale
possède un plan de symétrie



deux atomes de carbone asymétrique
molécule chirale



molécule achirale

NB

- ❖ Une double liaison (=) est analogue à deux substituants identiques
- ❖ Une triple liaison (≡) est analogue à trois substituants identiques

Exemples

1)



molécule achirale

2)

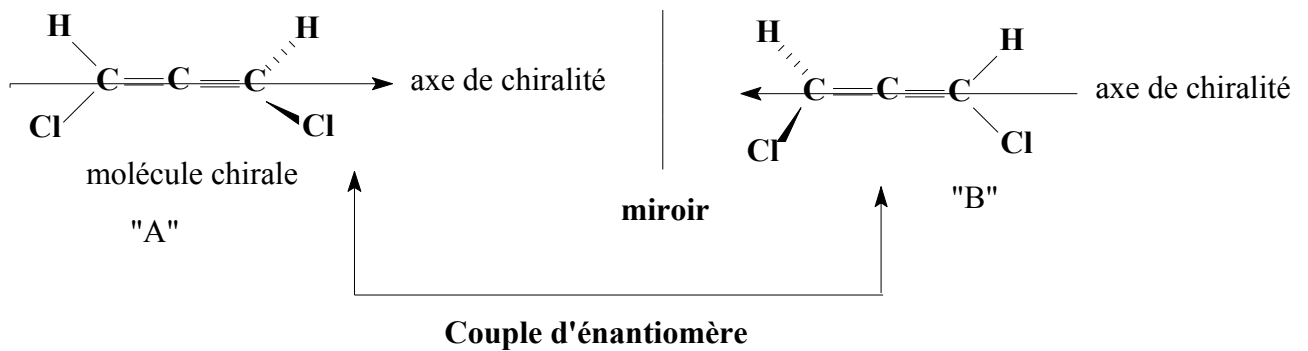


molécule achirale

✓ **Axe de chiralité**

La chiralité peut se manifester en absence d'un centre de chiralité par la présence d'un axe de chiralité (axe asymétrique)

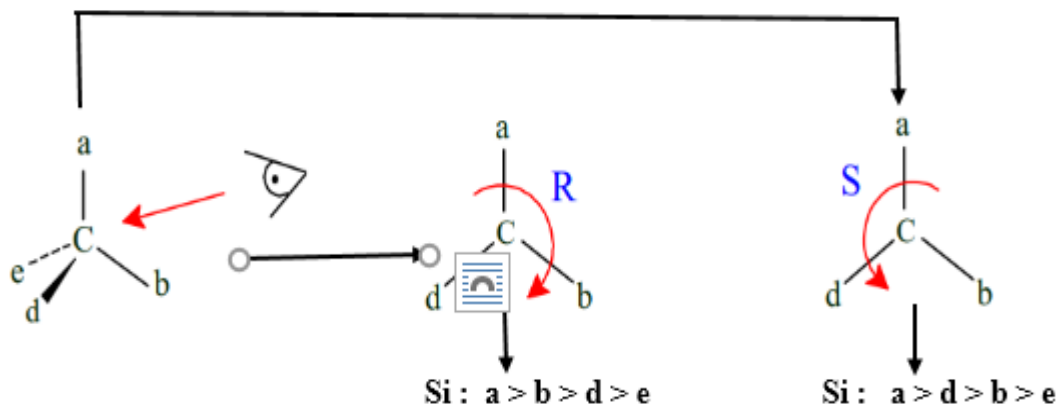
Exemple : 1,3-dichloro allène (ClHC=C=CHCl)



➤ **Nomenclature des énantiomères**

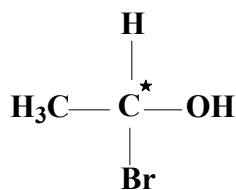
★ **La configuration absolue « R » et « S » du carbone asymétrique « C* »**

- ✓ **La configuration « R »** : Rectus ou droit : sens des aiguilles d'une montre
- ✓ **La configuration « S »** : Sinistre ou gauche : sens inverse des aiguilles d'une montre

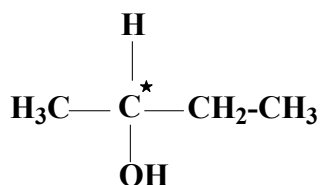


❖ Pour distinguer entre la configuration **R** et la configuration **S**, on utilise Les règles séquentielles de trois chimistes : **Cahn-Ingold-Prelog** « **C.I.P** » : Cette règle est basée sur :

1- Le numéro atomique du 1^{er} atome lié au carbone asymétrique



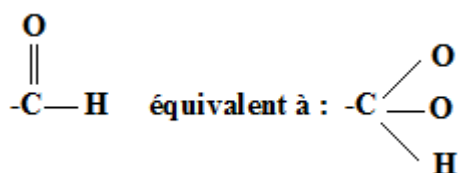
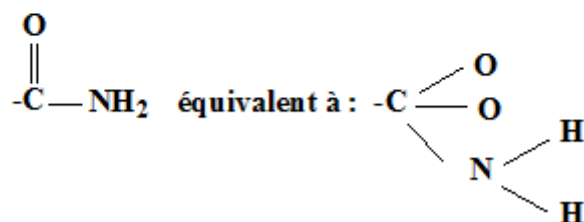
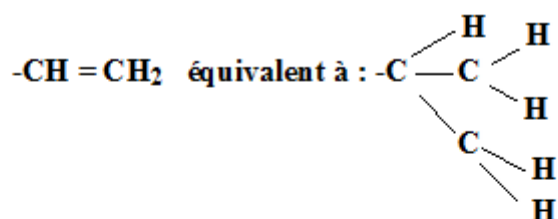
2- S'il y a l'égalité on passe à l'atome en 2^{ème} position et ainsi de suite

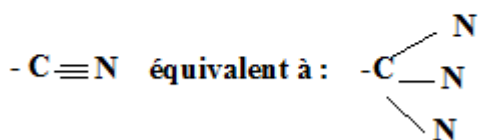
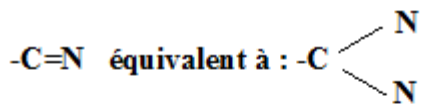
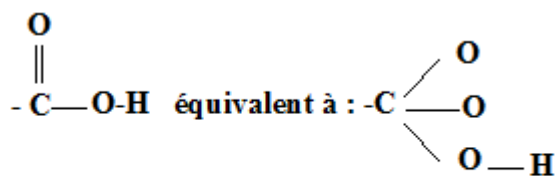


3- On regarde la molécule selon l'axe $\text{C}^* \text{ ————— } \text{dernier substituant}$

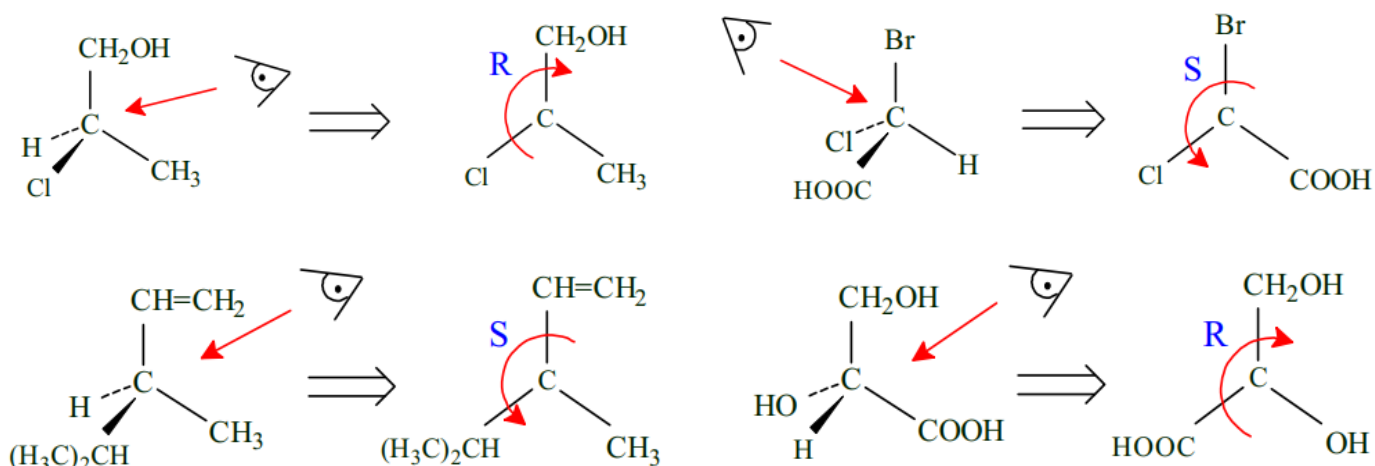
NB

❖ L'isotope le plus lourd est prioritaire : $\text{C}^{13} > \text{C}^{12}$ et $\text{D} > \text{H}$





Exemples



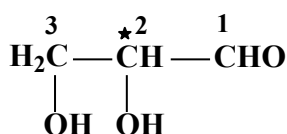
c- La configuration absolue R et S sur la projection de Fischer

Pour déterminer rapidement la configuration absolue sur la projection de Fischer :

- ❖ Il faut représenter la molécule en projection de Fischer.
- ❖ Il faut classer les groupements liés au carbone asymétrique selon **Z** « comme dans la règle C.I.P

Exemple

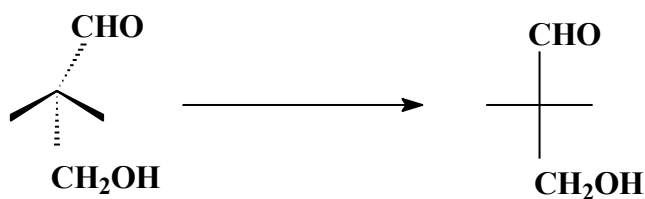
- ❖ Représenter la molécule **Glycéraldéhyde** ou « **2,3-dihydroxy propanal** » en projection de Fischer et déterminer la configuration absolue du carbone asymétrique



Réponse

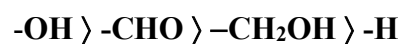
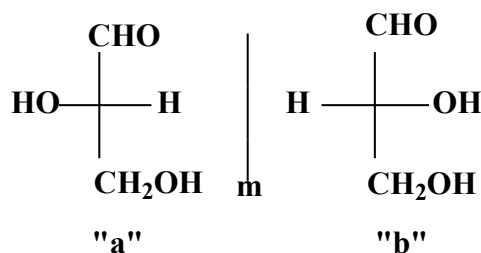
- ✓ La molécule glycéraldéhyde possède un carbone asymétrique qui est le **C(2)**. Le glycéraldéhyde possède deux énantiomères « **R** » et « **S** », donc la projection de Fischer va trouver deux représentations

différentes qui sont des images l'une de l'autre par rapport à un miroir plan non superposable

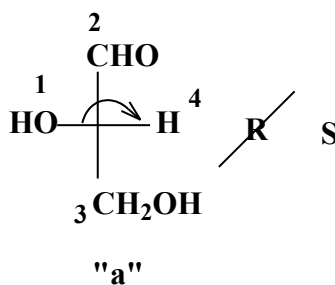


Projection de Fischer

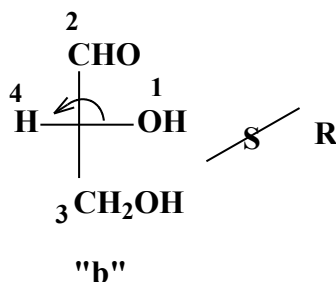
- ✓ Dans cette représentation il manque deux éléments sur le C2 «C*», **H** et **OH**. On peut mettre **H** à droite et **OH** à gauche ou bien l'inverse et on aura deux représentations différentes (deux stéréoisomères)



- ✓ Dans le stéréoisomère « a » la rotation est avec le sens de rotation des aiguilles d'une montre, normalement la configuration est « **R** », mais comme l'élément le plus petit **H** est sur l'horizontale « **se dirige vers l'avant** », on est obligé d'inverser la configuration trouvée. Réellement la configuration est « **S** »



- ✓ Par contre dans le stéréoisomère « b » la rotation est l'inverse du sens de rotation des aiguilles d'une montre, normalement la configuration est « **S** », mais comme l'élément le plus petit **H** est sur l'horizontale « **se dirige vers l'avant** », on est obligé d'inverser la configuration trouvée. Réellement la configuration est « **R** »



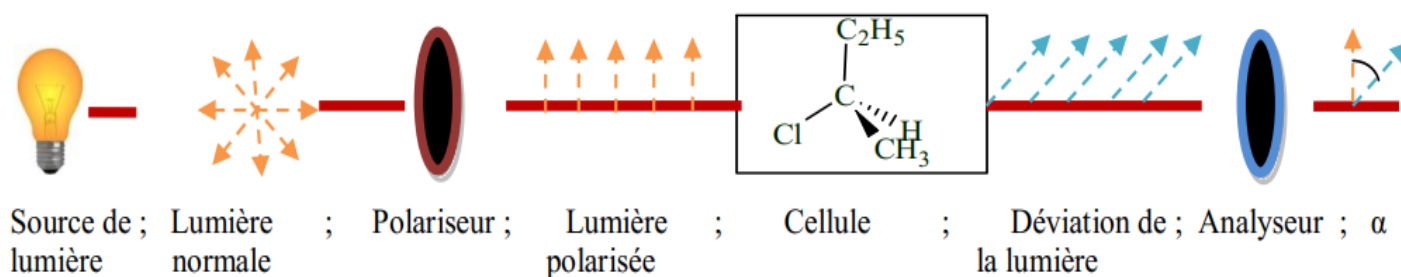
Remarque

- ❖ D'une manière générale, dans la projection de Fischer si l'élément le plus petit est sur l'horizontale, il faut obligatoirement inverser la configuration trouvée.

V-3- Etudes des énantiomères (Activité optique ou pouvoir rotatoire)

La plupart des énantiomères possèdent des propriétés physicochimiques identiques, appelée : **activité optique** ou **pouvoir rotatoire**. Si elle est traversée par un faisceau de lumière polarisée, elle provoque une rotation du plan de polarisation de cette lumière.

Le polarimètre est un appareil qui utilise la lumière dite polarisée (lumière qui n'évolue que dans un plan, appelé le plan de polarisation). Il est constitué d'une cuve de longueur « l », remplie d'une solution d'un énantiomère à la concentration « C »



- ❖ Le pouvoir rotatoire spécifique $[\alpha]_{\lambda}^t$ de la substance est donné par **la loi de Biot** :

$$[\alpha]_{\lambda}^t = \frac{\alpha}{l \cdot c}$$

$[\alpha]_{\lambda}^t$: pouvoir rotatoire spécifique

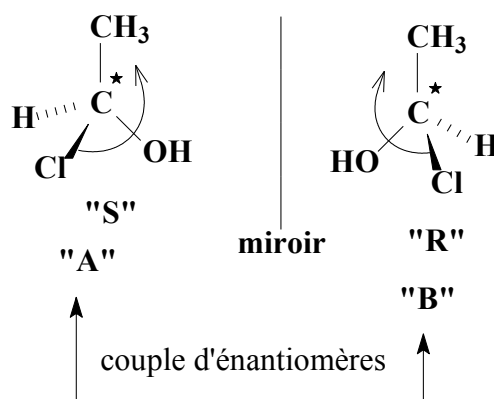
α : angle de déviation du plan de polarisation

l : longueur de la cuve contenant de la substance active (solution) en « dm »

c : concentration de la substance active en « g/cm³ »

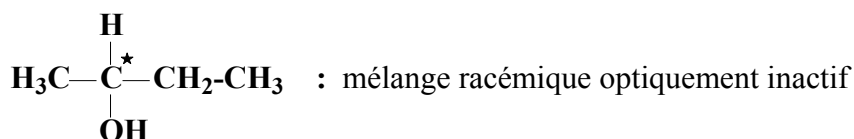
- ❖ Deux énantiomères ont des pouvoirs rotatoires identiques en valeur absolue :
- ✓ L'un dévie le plan de polarisation d'un angle « α » vers la droite ($\alpha > 0$) est dit : « **Dextrogyre** » ou **droit**, noté « **d** » ou « + »
- ✓ L'autre dévie le plan de polarisation d'un angle « α » vers la gauche ($\alpha < 0$) est dit : « **Lévogyre** » ou **gauche**, noté « **l** » ou « - »

Exemple 1 : $\text{CH}_3\text{-CHCl-OH}$: molécule chirale : optiquement actif ou possède un pouvoir rotatoire



- Si : « A » est dextrogyre ($\alpha > 0$), noté « d » ou « + » 1S-chloroéthanol
- Alors que : « B » est lévogyre ($\alpha < 0$), noté « l » ou « - » 1R-chloroéthanol
- Si on a un mélange **50%** de « A » (d) et **50%** de « B » (l) , ce dernier est appelé :un **mélange racémique**, noté (d,l) ou (\pm) .Ce mélange est **optiquement inactif** , car il contient deux énantiomères en quantité équimolaire et un pouvoir rotatoire nul ($\alpha = 0$)

Exemple 2 : (\pm) butan-2-ol



V-4- Diastéréoisomérisation (composés contenant 2C* et plus)

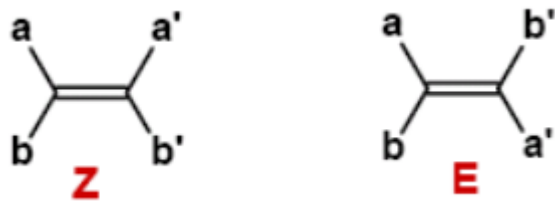
Les diastéréoisomères sont des stéréo-isomères de configuration qui ne sont pas énantiomères (ne sont pas image l'un de l'autre dans un miroir). Les diastéréoisomères ne possèdent pas les mêmes propriétés physico-chimiques ; ils peuvent donc être plus facilement séparés par distillation, recristallisation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

On distingue trois cas particuliers où intervient la diastéréoisomérisation :

V-4-1- Diastéréoisomérisation due à la présence d'une double liaison (Isomérisation géométrique)

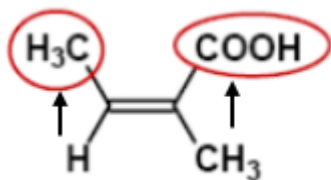
Les configurations relatives autour d'une double liaison sont nommées en utilisant la nomenclature **Z/E** suivant que les substituants prioritaires obtenus à partir des règles de **Cahn, Ingold et Prelog**

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

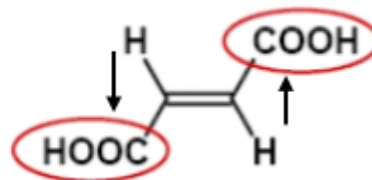


Avec : ($a > b$, $a' > b'$) et ($a \neq b$, $a' \neq b'$)

✚ Nomenclature Z/E



acide (Z)-2-méthyl but-2-énoïque



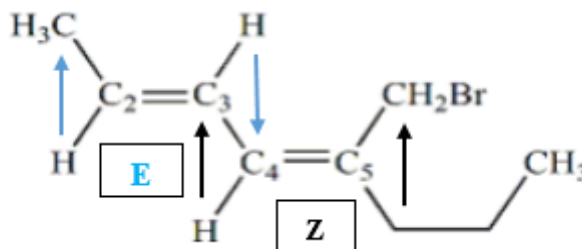
acide (E) but-2-énoïque

✚ Cas des polyènes

Chaque double liaison présente deux isomères. On aura ainsi par exemple pour le :

1-bromo-2-propyl-hexa-2,4-diène quatre isomères géométriques différents : (E)(E), (Z)(Z), (E)(Z) et (Z)(E).

Exemple 1 : (Z),(E)-1-bromo-2-propyl hex-2,4-diène

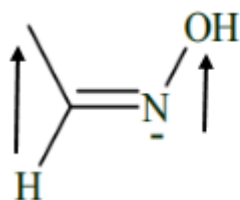


(Z),(E)-1-bromo-2-propyl hex-2,4-diène

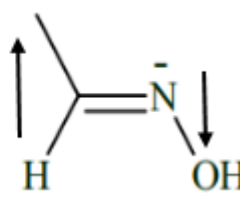
- D'une manière générale, la configuration **Z** est plus rare car les groupements prioritaires (souvent les plus volumineux) sont déstabilisés par leur encombrement stérique.
- Les composés comportant une liaison double entre un atome de carbone et un atome d'azote (les imines et les oximes) sont considérés comme isomères géométriques.

Cependant le doublet non liant de l'azote est classé comme dernier prioritaire

Exemple 2



Z



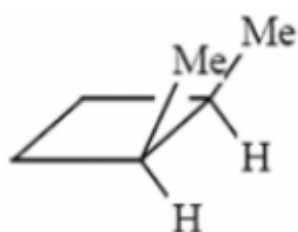
E

- Pour des raisons historiques, les composés de stéréochimie « **Z** » sont souvent appelés « **syn** » et ceux de stéréochimie « **E** » sont appelés « **anti** »

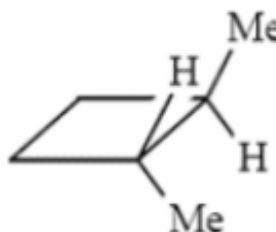
V-4-2- Diastéréoisomérisation due à la présence d'un cycle

Le cycle est considéré comme plan de la molécule. Lorsque les substituants de plus grande priorité sont du même côté du plan, le composé est de stéréochimie **Z** ou **cis**. Lorsque ces substituants sont situés de part et d'autre de ce plan, le composé est de stéréochimie **E** ou **trans**

Exemple



(cis)-1,2-diméthyl cyclobutane



(trans)-1,2-diméthyl cyclobutane

a- Combinaison des éléments "cis-trans"

Une molécule contient plusieurs éléments "cis-trans", le nombre et les noms des diastéréoisomères, qui leur correspondent sont obtenus par la combinaison des lettres "Z,E"

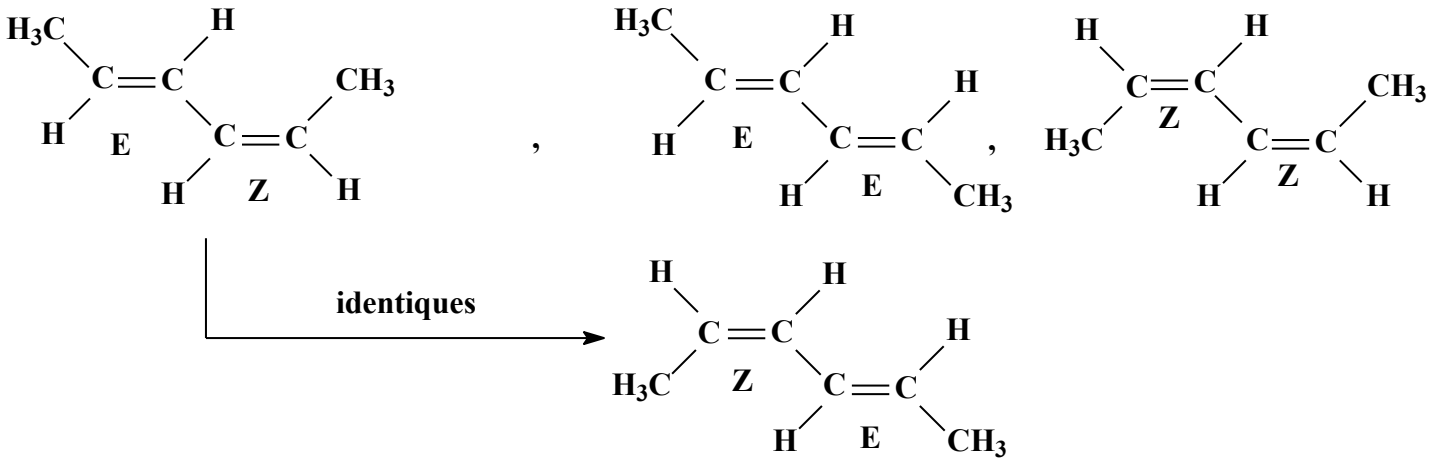
Nombre d'élément cis-trans	Nom du stéréo-isomère	Nombre de stéréo-isomères
1	<pre> E Z / \ / \ EE EZ ZZ ZE </pre>	2
2	<pre> EE EZ ZZ ZE / \ / \ / \ / \ EEE EEZ EZE EZZ ZZZ ZZE ZEZ ZEE </pre>	4
3		8
⋮		
n		2^n

b- Exception à la règle générale

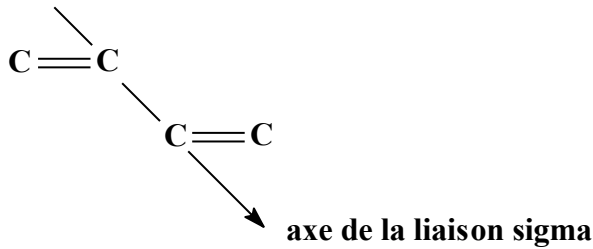
Si deux éléments "cis-trans" sont identiques, les diastéréoisomères EZ, ZE sont identiques et le nombre total de diastéréoisomères est de trois au lieu de quatre

Exemple

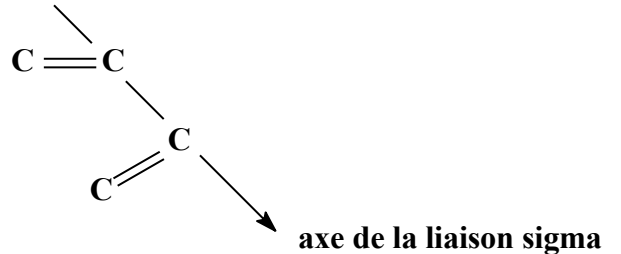
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$: deux éléments "cis-trans" identiques



❖ La rotation autour de la liaison σ ($\text{Csp}^2-\text{Csp}^2$) de la molécule ($\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$) donne lieu à l'obtention de deux conformations remarquables suivantes :



Conformation s-trans



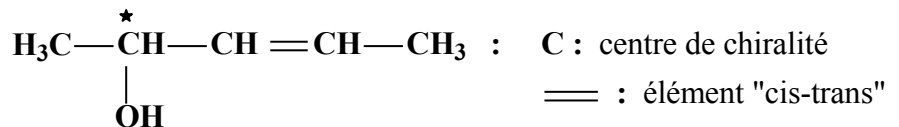
Conformation s-cis

Remarque

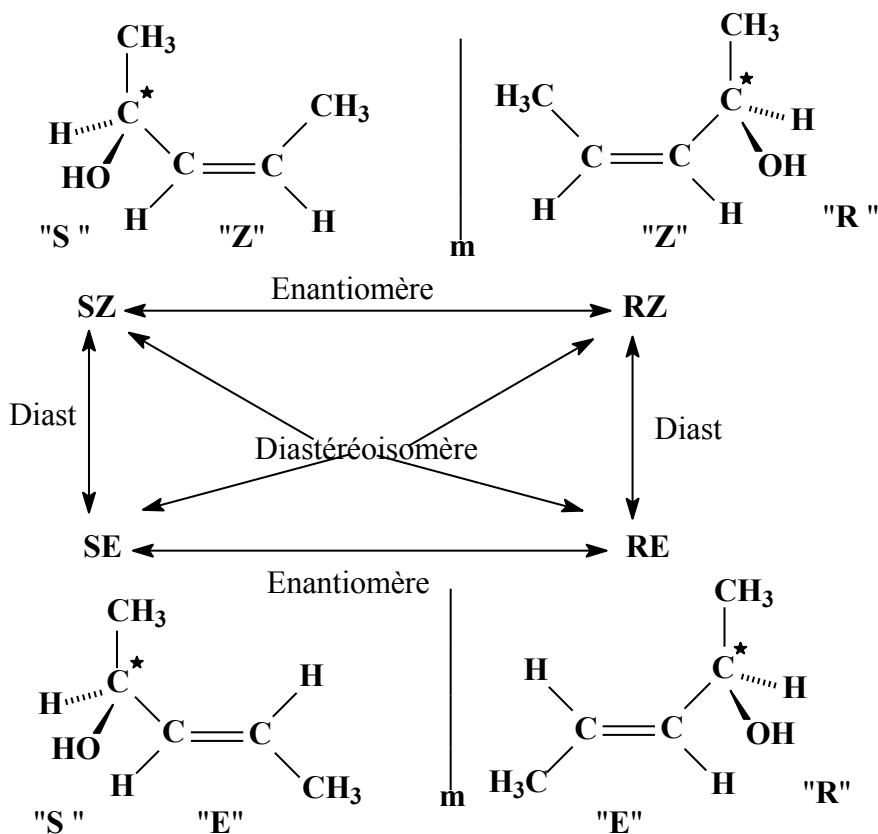
- ❖ Tous les cas précédents peuvent coexister dans une même molécule
- ❖ Dans ce cas on cherche les éléments de chiralité et les éléments "cis-trans" et on leur affecte les symboles "R" ou "S" et "Z" ou "E"

Exemple

Soit la molécule suivante :



❖ Le nombre de stéréo-isomères (énantiomères et diastéréoisomères) sera $2^2 = 4$



V-4-3- Diastéréoisomérisie due à la présence de plusieurs carbones asymétriques (centres chiraux)

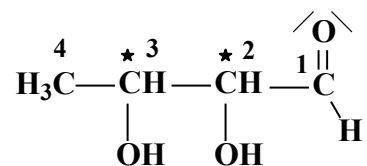
Le nombre de diastéréoisomères et leurs noms sont obtenus par la combinaison suivante :

Nombre de C*	Nom du stéréo-isomère	Nombre de stéréo-isomères	Nombre de couples d'énantiomères
1	S R	2	1
2	SS SR RR RS	4	2
3	SSS SSR SRS SRR RRR RRS RSR RSS	8	4
⋮			
n		2 ⁿ	2 ⁿ⁻¹

❖ La règle de Pasteur : nombre de carbone asymétrique → 2ⁿ stéréo-isomères et 2ⁿ⁻¹ couples d'énantiomères

a- Molécules ayant deux carbones asymétriques différents

Soit la molécule suivante : **2,3-dihydroxy butanal**

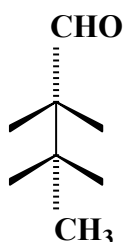


2,3-dihydroxy butanal

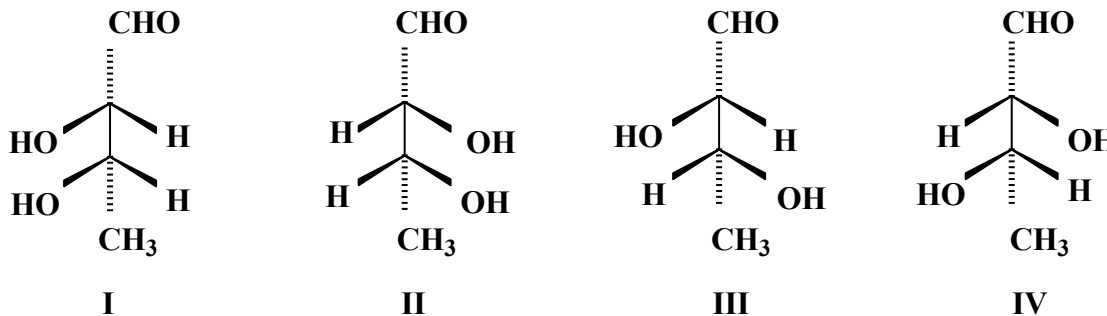
- ❖ Le nombre de stéréoisomères = 2^n , n : nombre de C* (selon la règle de Pasteur)
- ✓ Le nombre de stéréoisomères = $2^2 = 4$ stéréo-isomères ou isomères

➤ Représentation des différents stéréo-isomères

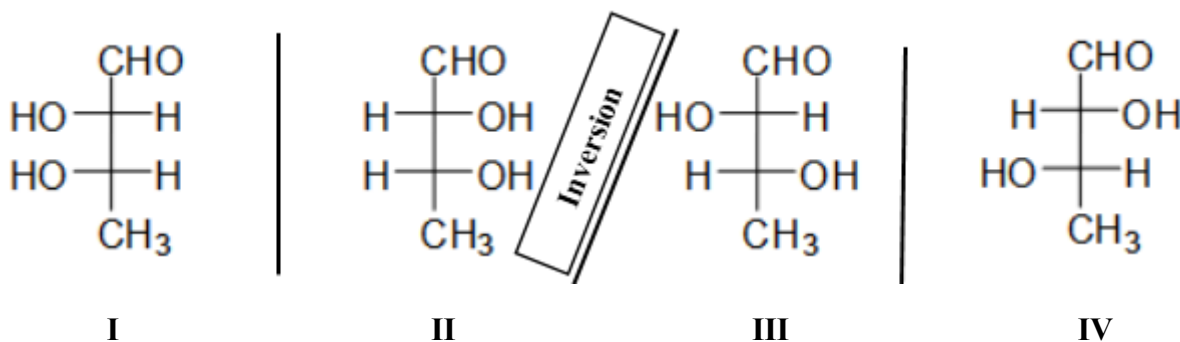
Pour étudier ce type de molécules, il est préférable d'utiliser la projection de **Fischer**



- ❖ Il manque sur le C(2) et le C(3) deux éléments -H et -OH. La disposition de ces deux groupements dans l'espace peut donner quatre possibilités différentes :



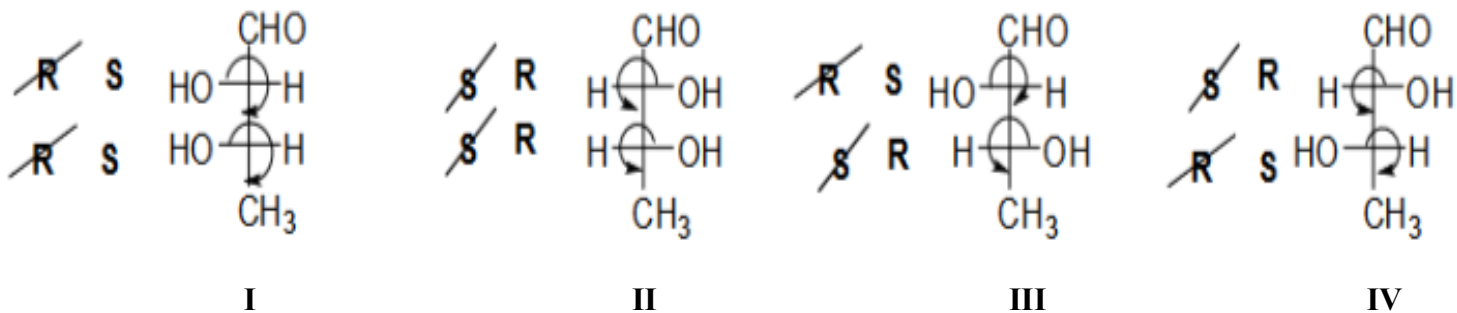
- ❖ La projection de Fischer des quatre représentations « quatre stéréoisomères » donne :



➤ La configuration des carbones asymétriques

Pour déterminer la configuration des deux carbones asymétriques, on utilise la règle Cahn-Ingold-Prelog

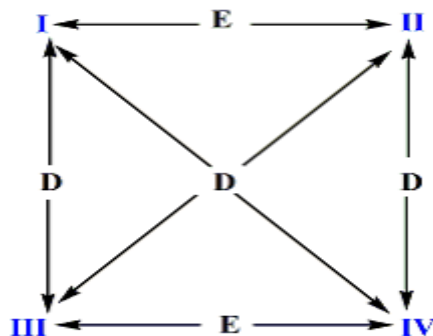
On doit classer les groupements liés à chaque carbone asymétrique selon « Z »



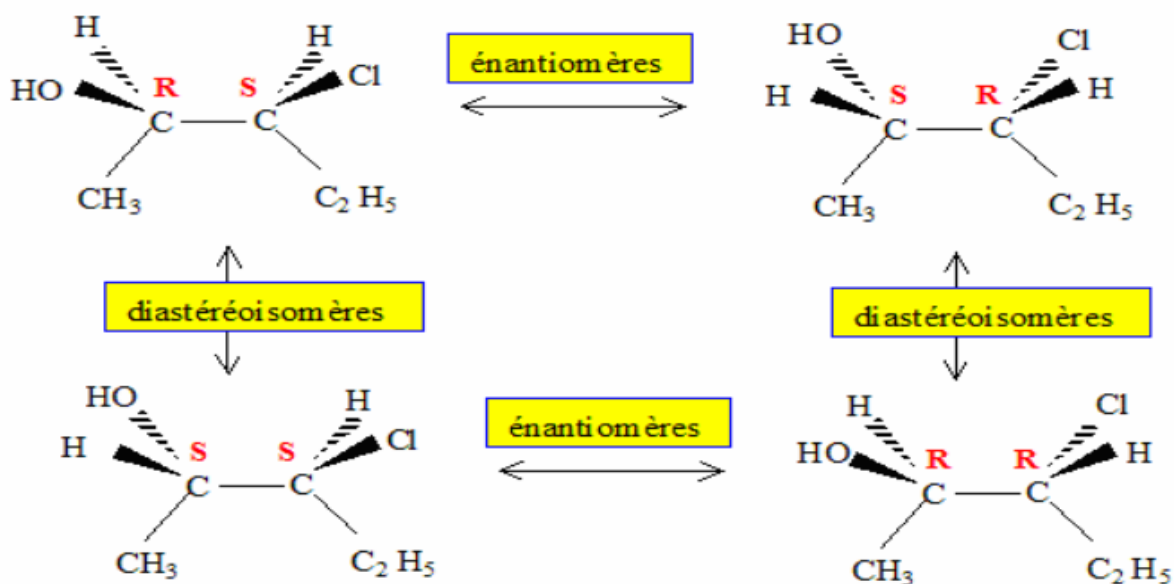
❖ Quelle est la relation d'isomérisie qui existe entre les quatre stéréo-isomères ?

Entre ces quatre stéoisomères existe deux relations : Enantiomérisie et Diastéréoisomérisie.

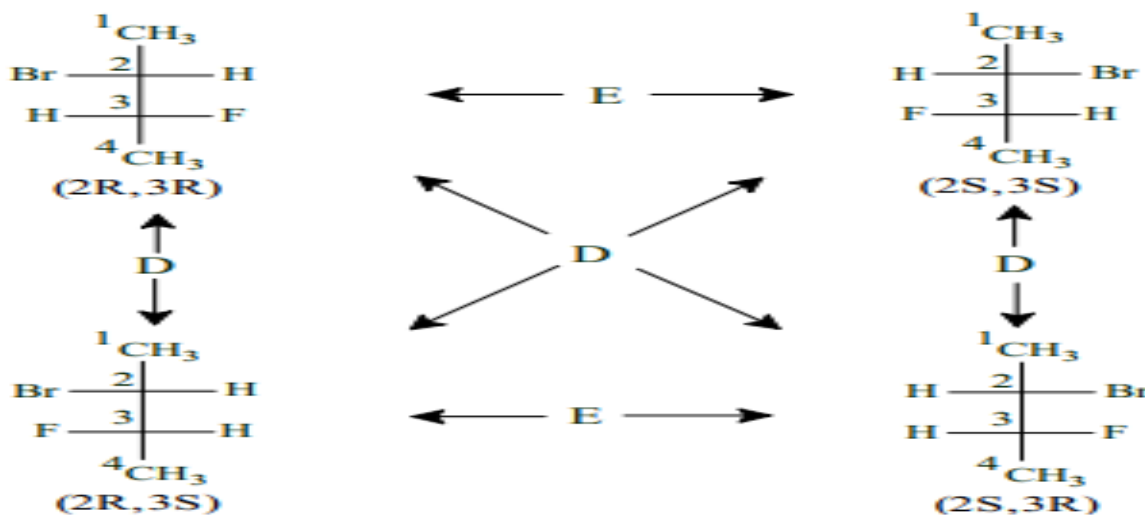
- **Enantiomérisie** : Cette relation existe entre le stéréoisomère **I** et le stéoisomère **II** et aussi entre le stéréoisomère **III** et le stéréoisomère **IV**. « des images non superposables ».
- **Diastéréoisomérisie** : Cette relation existe entre Les stéréoisomères **I** et **III**, **I** et **IV**, **II** et **III** et aussi entre **II** et **IV**. « ce sont des stéréoisomères mais ils ne sont pas des images »



Exemple1



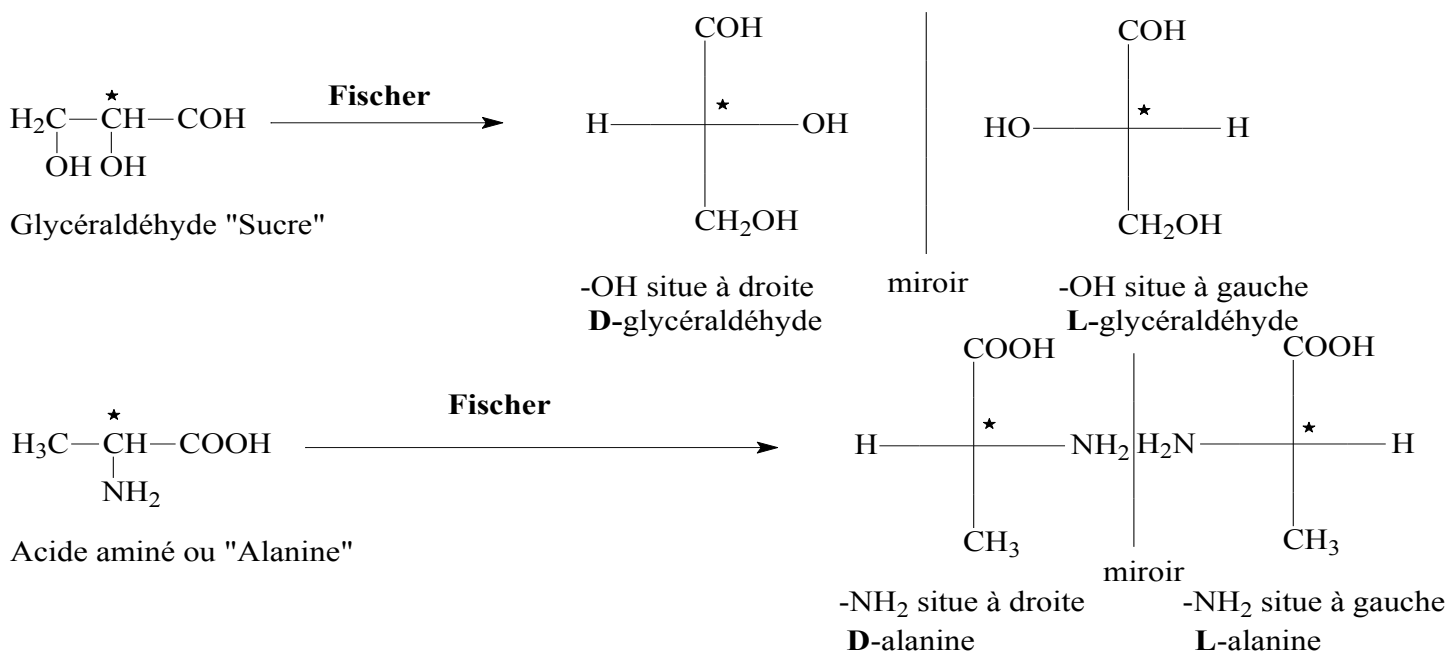
Exemple2



V-4-4- La nomenclature « D » et « L »

On utilise cette nomenclature dans les représentations de **Fischer** dans le cas des composés d'intérêts biologiques tels que les « **sucres** » et les « **acides aminés** »

Exemple1

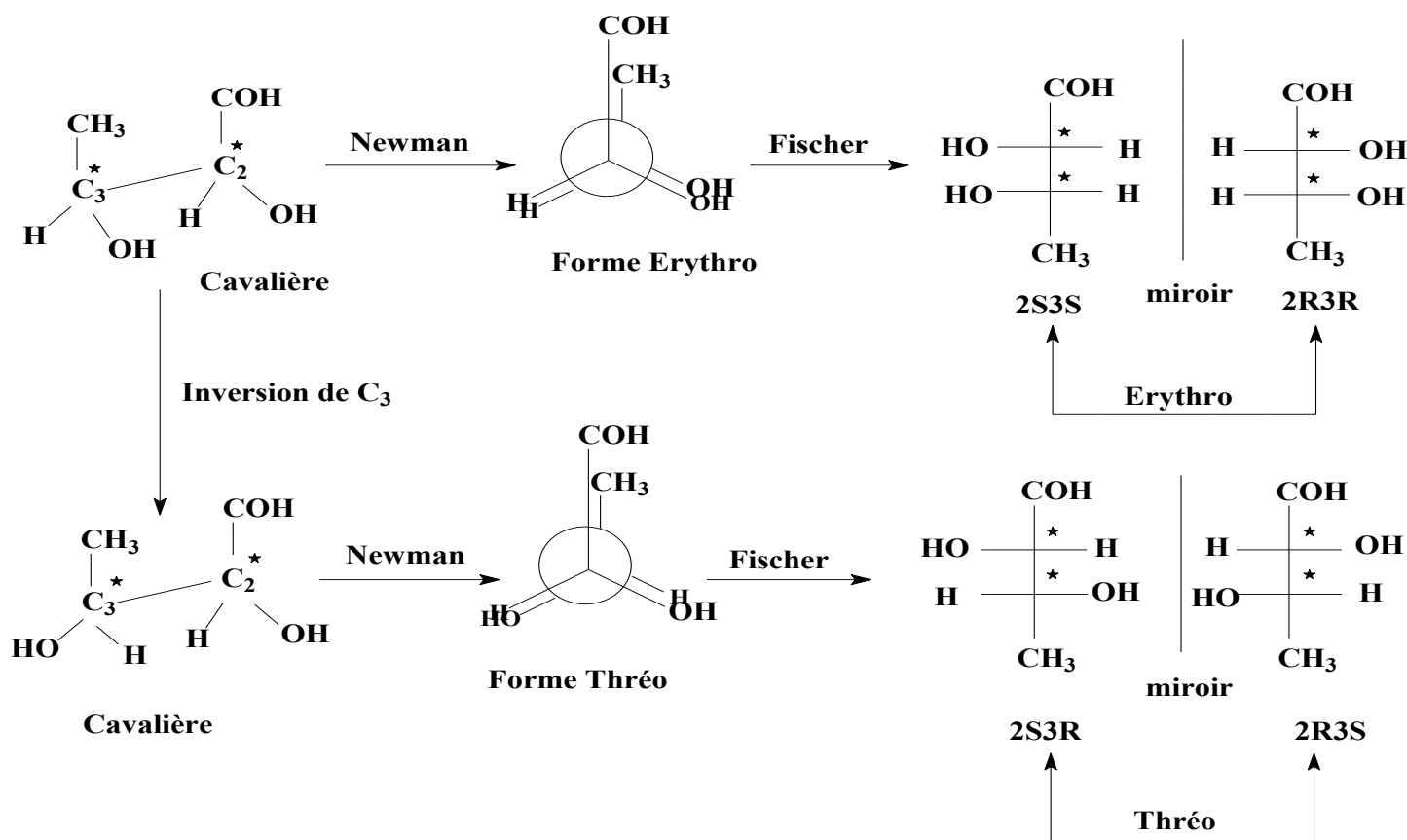


V-4-5- La nomenclature "Erythro " , "Thréo " et "Méso" dans les composés à 2 C* et plus

On utilise les nomenclatures :

- a- **La forme erythro** : C'est la forme dans laquelle une simple rotation autour de la liaison simple σ ($C_a^* - C_b^*$) permet de ramener les substituants identiques ou analogues les uns vis-à-vis des autres
- b- **La forme thréo** : C'est la forme dans laquelle une simple rotation autour de la liaison simple σ ($C_a^* - C_b^*$) ne permet jamais de ramener les substituants identiques ou analogues les uns vis-à-vis des autres

Exemple : Soit la molécule suivante : 2,3-dihydroxy butanal

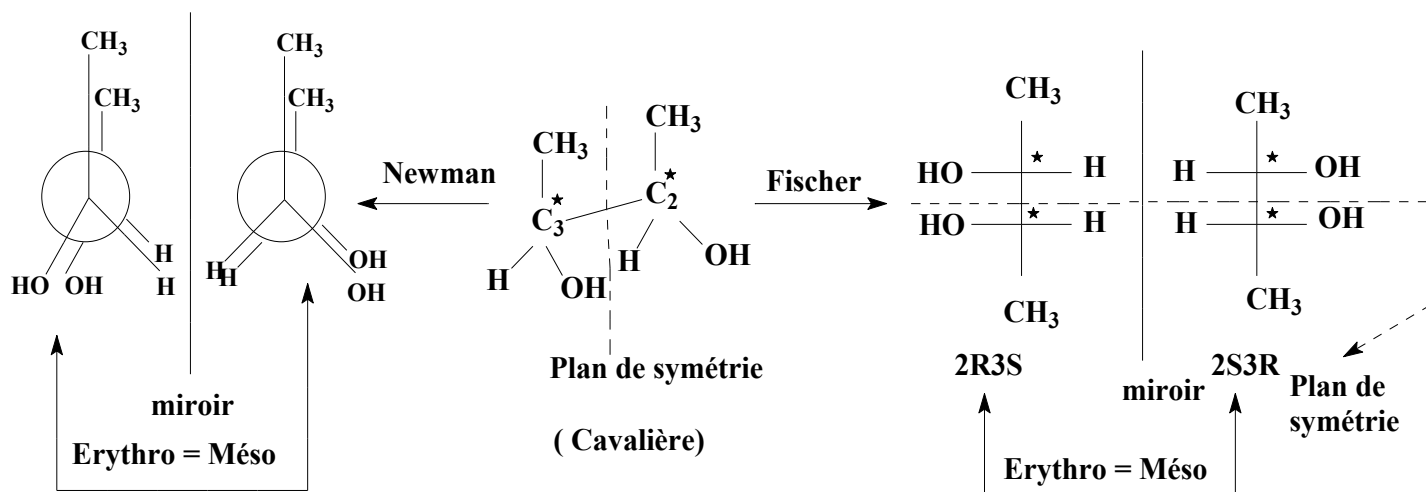


c- La forme méso : Cas particulier de la loi de Pasteur

Lorsque 2 C^{*} sont identiques l'isomère R,S est identique à l'isomère S,R du fait de la présence d'un plan de symétrie et la forme « Erythro » est dite forme « Méso » optiquement inactive .

Le nombre de stéréo- isomère est égale à trois au lieu de quatre stéréo- isomères

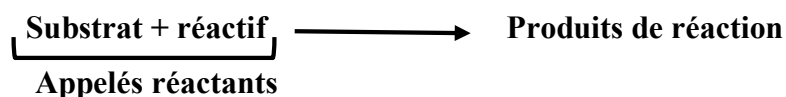
Exemple : H₃C-C^{*}H(OH)-C^{*}H(OH)-CH₃ : 2C^{*} donc trois stéréo- isomères au lieu de quatre stéréo- isomères



CHAPITRE VI
Classification des réactions
en chimie organique

VI-1-Introduction

La réaction chimique se produit en présence de :



- ❖ **Un substrat** : c'est la molécule principale qui subit une transformation
- ❖ **Un réactif** : c'est l'agent chimique capable de provoquer une réaction
- ❖ L'approche du réactif au substrat se produit au niveau de site d'actif de la molécule et provoque alors une perturbation électronique entre les atomes. Cette variation entrainera une modification de la chaîne carbonée ou des groupements caractéristiques suite à la rupture de liaisons au sein du substrat et formation de nouvelles liaisons dans les produits de réaction.

VI-2- Classification des réactions en chimie organique

Elle est basée essentiellement sur :

- ❖ **Bilan de la réaction**
- ❖ **Le mode de la rupture de la liaison**
- ❖ **La nature du réactif**

VI-2-1-Classification basée sur le bilan de la réaction

En tenant compte des différents modes de classement, on peut envisager les réactions chimiques en quatre groupes :

1- Les réactions de substitution

- Substitution électrophile (SE)
- Substitution nucléophile (SN)
- Substitution radicalaire (SR)

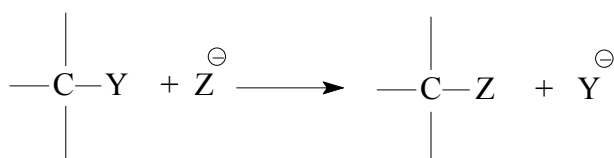
2- Les réactions d'addition

- Addition électrophile (AE)
- Addition nucléophile (AN)
- Addition radicalaire (AR)

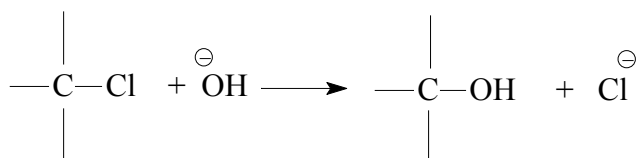
3- Les réactions d'élimination ionique

4- Les réactions de transposition (ou réarrangement)

a- **Les réactions de substitution** : une liaison σ du substrat est remplacée par une autre liaison σ dans le produit de réaction.



Exemple 1



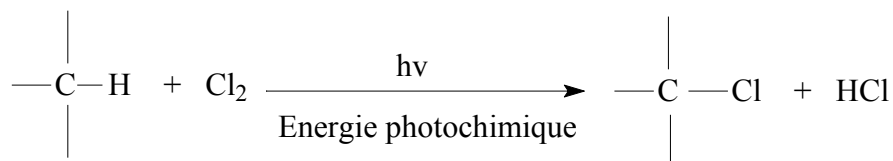
- ❖ Il s'agit d'un remplacement de l'ion Cl^- par l'ion OH^- (entité chimique riche en \ominus appelée nucléophile) et la réaction est dite substitution nucléophile notée « **SN** » et elle est d'une grande importance en chimie organique

Exemple 2



- ❖ Il s'agit d'un remplacement du proton H^+ par l'ion Br^+ (entité pauvre en \ominus appelée électrophile) et la réaction est dite substitution électrophile notée « **SE** »

Exemple 3

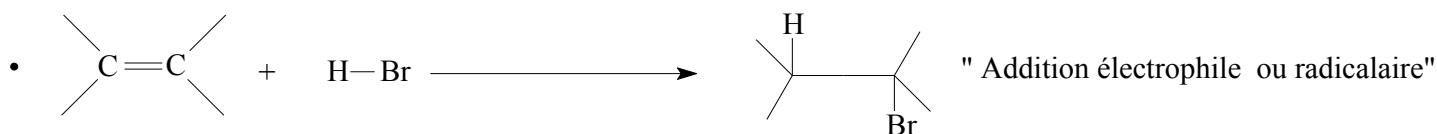
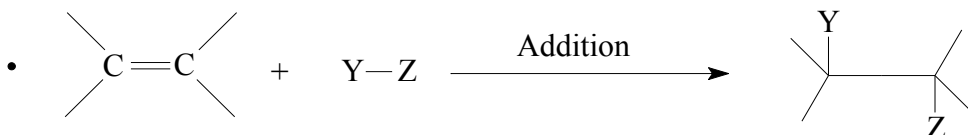


- ❖ Lors de cette transformation, on constate le remplacement du radical H^\bullet par le radical libre Cl^\bullet et la réaction est dite substitution radicalaire notée « **SR** »

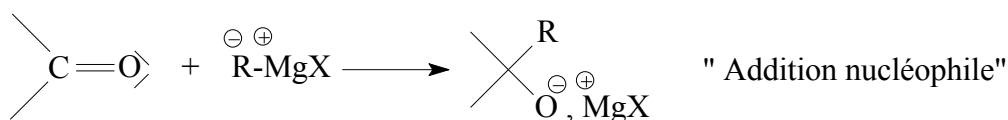
b- Les réactions d'addition : dans ce type de réaction le substrat est une molécule comportant dans sa structure une insaturation (= ou \equiv). On introduit dans la molécule d'autres atomes ou groupes d'atomes en rompant la liaison π de l'insaturation

Exemples

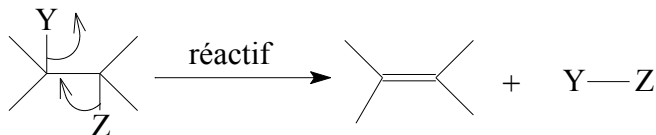
- Addition sur une double liaison $\text{C}=\text{C}$



- Addition sur une double liaison $C=Z$, $Z: O, N, \dots$



- c- **Les réactions d'élimination ionique** : dans ce type de réaction on élimine de la molécule du substrat une molécule et en créant une liaison π (double ou triple liaison)

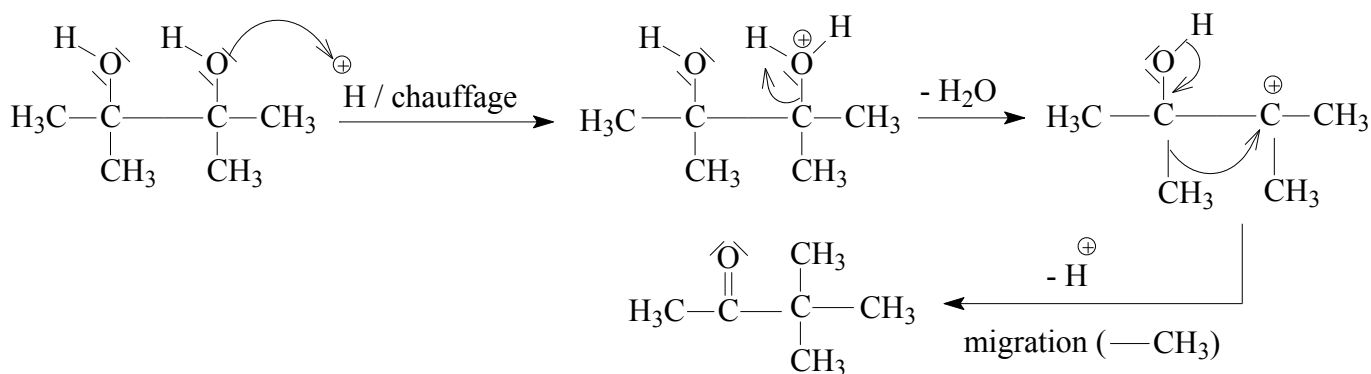


Exemples



- ❖ Il s'agit d'une élimination ionique où généralement les deux groupements Y^- et Z^+ sont portés par deux carbones adjacents et la réaction est dite aussi une β -élimination ou élimination-1,2.

- d- **Les réactions de transposition (ou réarrangement)** : dans ce type de réaction certains atomes ou groupes d'atomes changent de position (déplacement) dans la structure initiale.



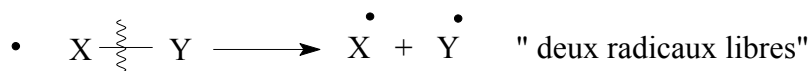
VI-2-2- Classification basée sur le mode de la rupture de la liaison

L'approche du réactif au substrat conduit à deux types de rupture des liaisons X-Y pour former des entités chimiques chargées ou neutres appelées "intermédiaires réactionnels".

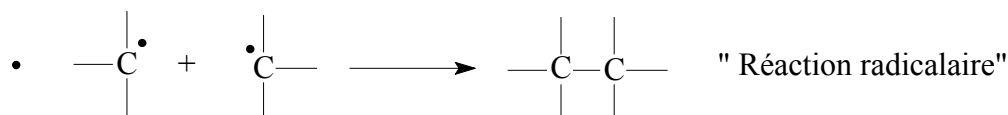
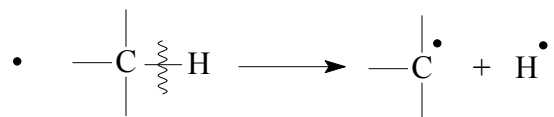
Ces ruptures de liaisons sont considérées comme étant :

- Réactions homolytiques
- Réactions hétérolytiques

a- Réactions homolytiques ou radicalaires : c'est une rupture homolytique d'une liaison covalente (**rupture symétrique**) conduisant à des espèces chimiques neutres appelées : **radicaux libres**

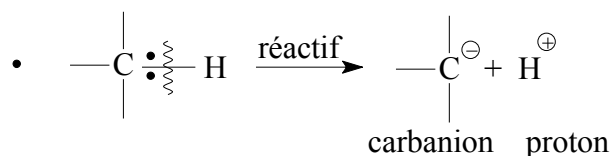
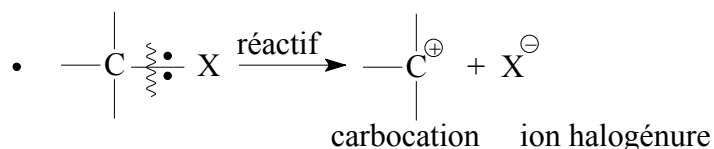
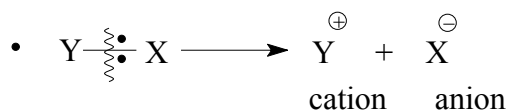


Partage équitable du doublet électronique commun

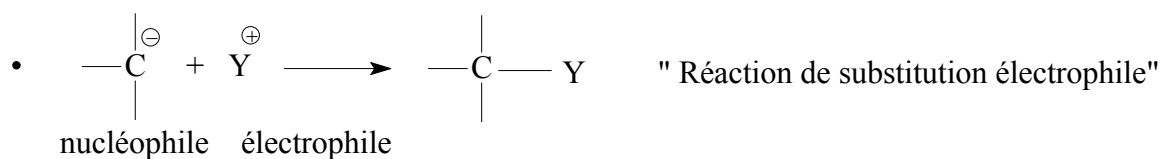
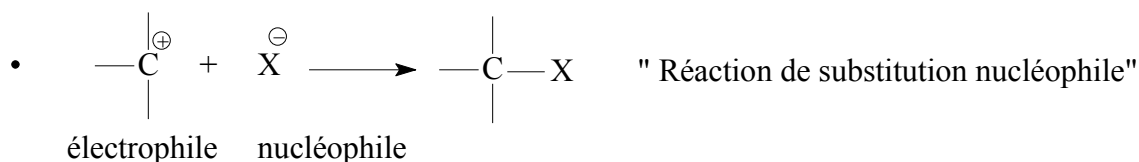


❖ Les réactions radicalaires sont souvent des réactions en chaîne (initiation, propagation, terminaison)

b- Réactions hétérolytiques ou ioniques : c'est une rupture hétérolytique d'une liaison covalente (**rupture dissymétrique**) conduisant à des espèces chimiques chargées « + » et « - »



❖ La formation de nouvelle liaison se fait selon un processus inverse

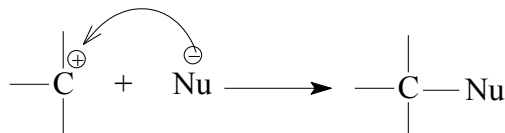


VI-2-3- Classification basée sur la nature du réactif

Lors d'une réaction chimique, le site réactif d'une molécule de faible ou de forte densité électronique est attaqué par des espèces ou entités riches ou pauvres en électrons respectivement :

- Entité riche en é : Nucléophile : Nu peut être chargé (-) ou neutre (porte un DNL).
- Entité pauvre en é : Electrophile : E peut être chargé (+) ou neutre (porte une lacune électronique)

a- **Réactifs nucléophiles** : entités riches en é attaquent des sites pauvres en é de la molécule

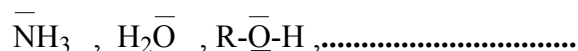


- ❖ C'est une réaction nucléophile dans laquelle le Nu⁻ a cédé un doublet électronique pour former une liaison covalente

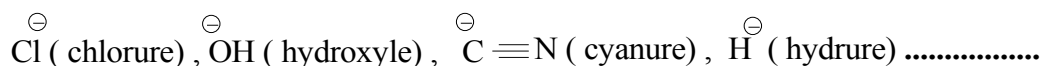
Sachant que : Nu⁻ : OH⁻, Cl⁻, Br⁻

➤ **Les nucléophiles sont :**

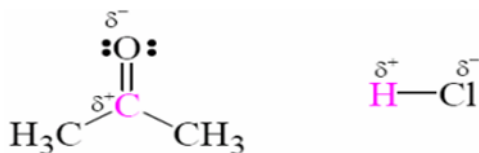
- **Bases de Lewis** : molécules neutres capables de céder un doublet non liant (DNL) telles que :



- **Anions** : atomes ou groupe d'atomes chargés négativement tels que :



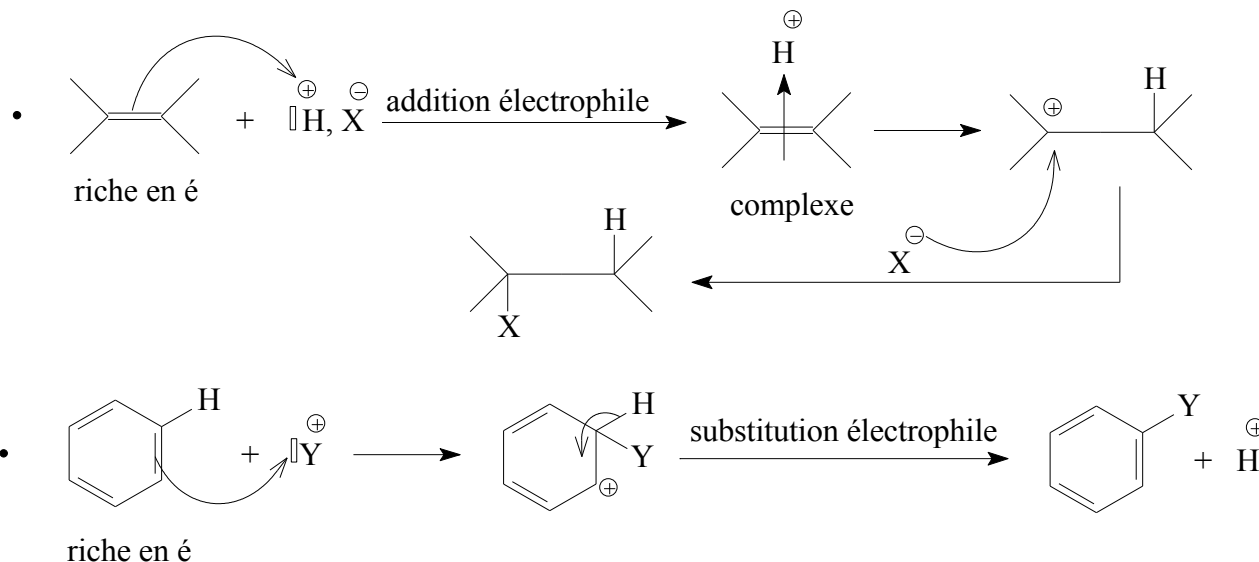
- **Tous les pôles « -σ » d'une molécule polaire**



Remarque

Les anions sont plus nucléophiles que les molécules neutres correspondantes.

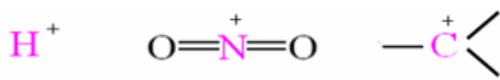
b- **Réactifs électrophiles** : entités pauvres en é qui agissent sur des sites riches en é d'une molécule



➤ Les électrophiles sont :

- Acide de Lewis** : molécules neutres capables d'accepter une paire d'électron, dont l'atome central possède une lacune électronique telles que :
 $\square \text{ZnCl}_2$, $\square \text{AlCl}_3$, $\square \text{BF}_3$, $\square \text{FeCl}_3$

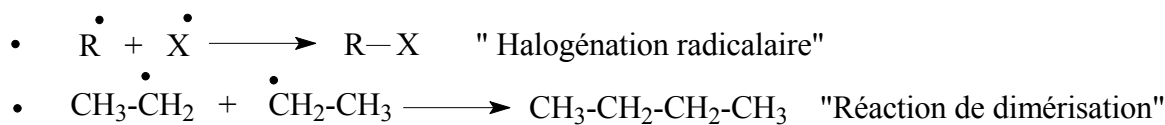
- Cations** : atomes ou groupe d'atomes chargés positivement



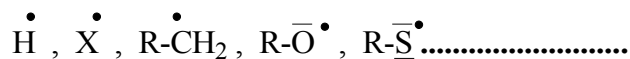
- Tous les pôles « + σ » d'une molécule polaire**



C- Réactifs radicalaires : entités chimiques très réactives et ne peuvent être isolées. Elles agissent avec une entité porteuse d'é célibataire pour former une liaison covalente.



➤ Les radicaux sont :

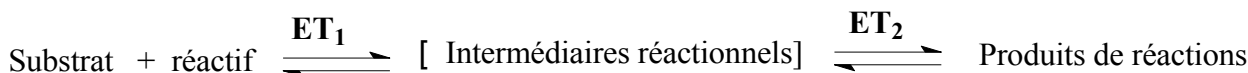


- Les réactions radicalaires peuvent être : une addition radicalaire et une substitution radicalaire

V-3- Les intermédiaires réactionnels

V-3-1- Introduction

Lors d'une réaction chimique, dans certains cas, il se forme des intermédiaires réactionnels à la suite de la rupture d'une liaison au niveau du substrat dès l'approche du réactif. Ces espèces chimiques sont entièrement consommées à la fin de la réaction, ils ne figurent pas dans l'équation stœchiométrique

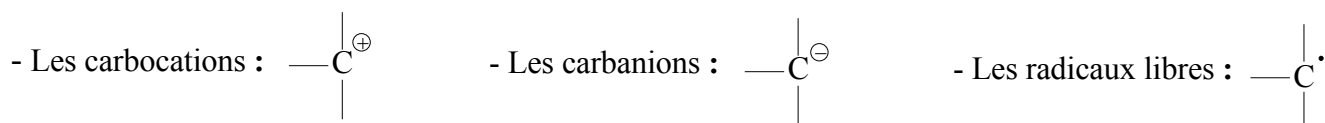


ET : Etat de transition

- ❖ Donc les intermédiaires réactionnels sont des espèces chimiques à durées de vie très courtes et peu stables et donc non isolables. Certains sont détectés par spectroscopie RMN.

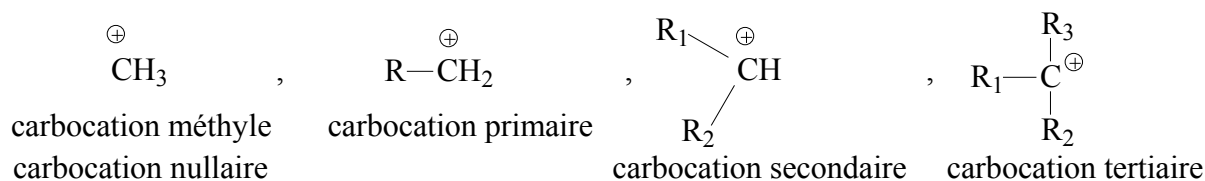
V-3-2- Différents intermédiaires réactionnels

Les différents intermédiaires en chimie organique sont :



- a- **Les carbocations** : Ce sont des cations ou des électrophiles dont la charge électronique positive est portée par un atome de carbone. La formation du carbocation est due à la présence d'un élément plus électronégatif que le carbone. La rupture de la liaison est hétérolytique.

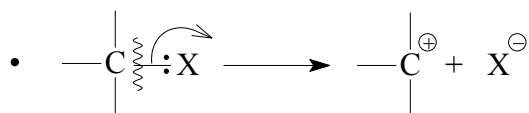
➤ Différentes familles des carbocations



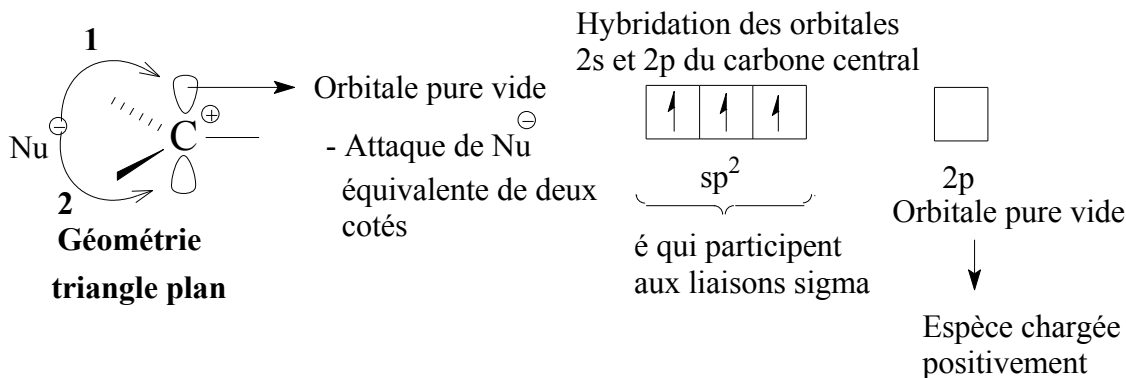
➤ Géométrie et stabilité

❖ Géométrie

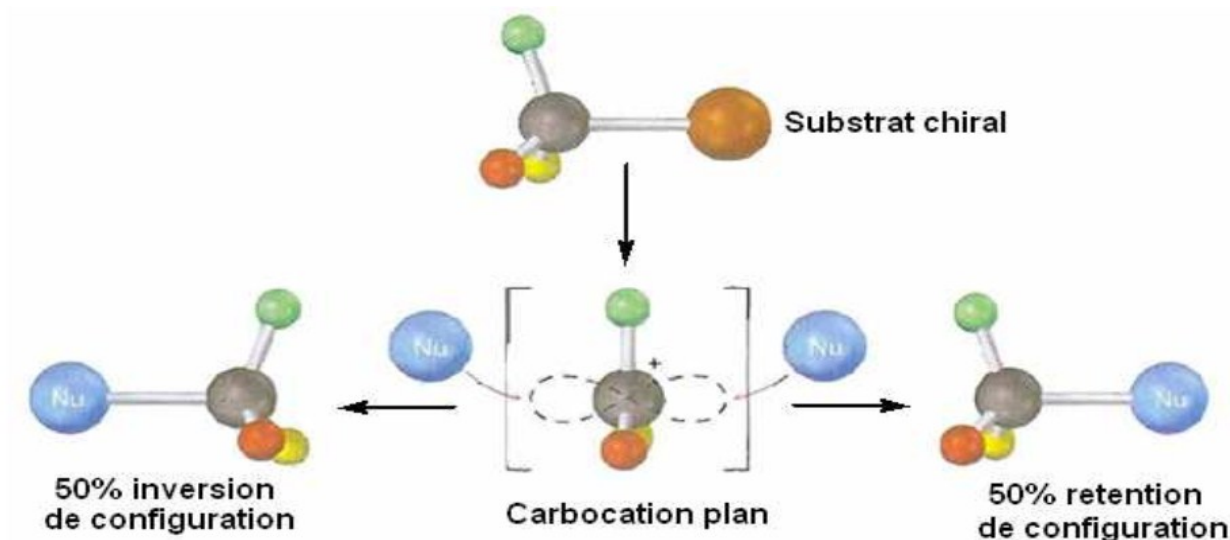
- * La formation du carbocation à partir d'une liaison : —C—X Polarisée.



- * D'après VSEPR le carbocation est hybridé sp^2 (AX_3) et la géométrie est un triangle plan.

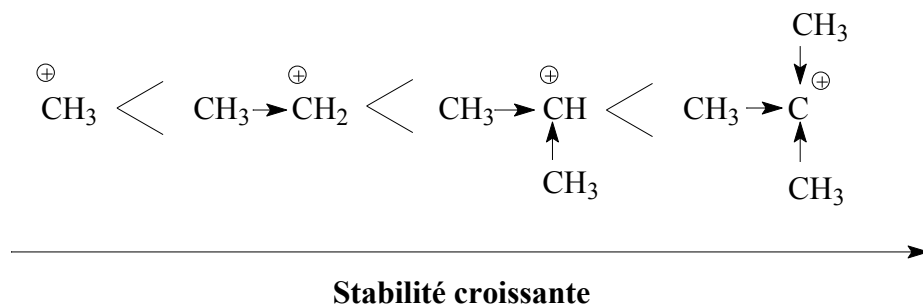


- * Le carbocation étant électrophile (charge positive), un nucléophile pourra l'attaquer soit d'un côté du plan soit de l'autre, ce qui peut avoir une influence sur la stéréochimie du produit obtenu

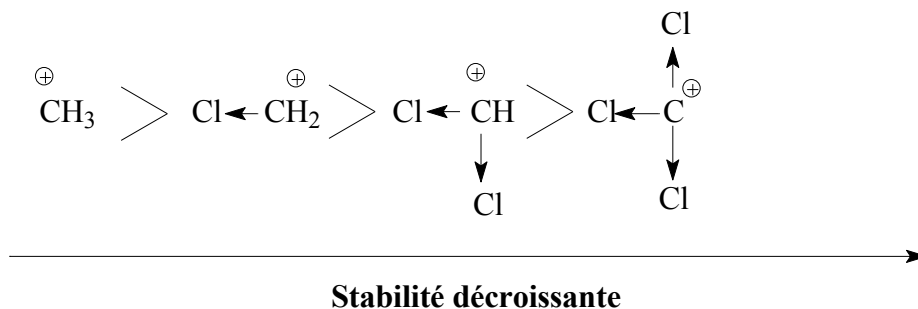


❖ **Stabilité**

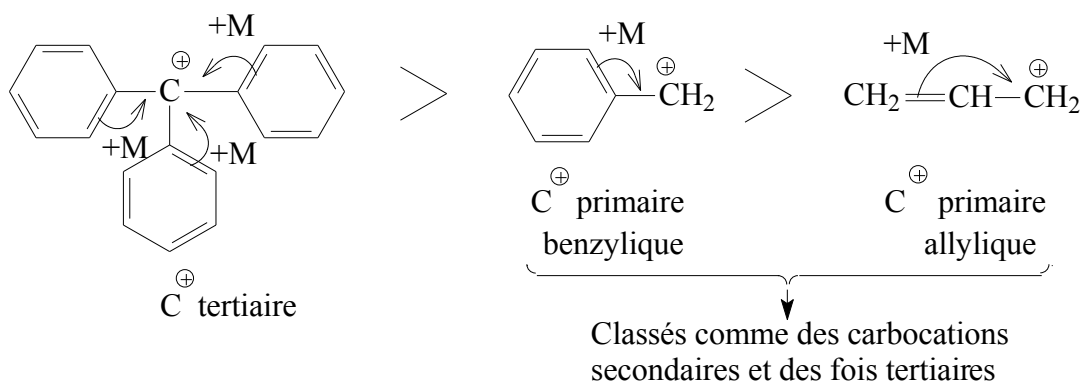
- * Un carbocation tertiaire est plus stable qu'un carbocation secondaire lui-même plus stable qu'un carbocation primaire.
- * La stabilité du carbocation dépend de la nature de l'effet électronique du groupe « **R** » qu'il porte.
- * Les effets inductif « **+I** » et mésomère « **+M** » ont un rôle important dans la stabilité des carbocations.



- * Des groupements électro attracteurs ou à effet inductif attracteur déstabilisent le carbocation.



- * La conjugaison stabilise le carbocation par effet mésomère ou dans le cas d'un carbocation conjugué avec un système π

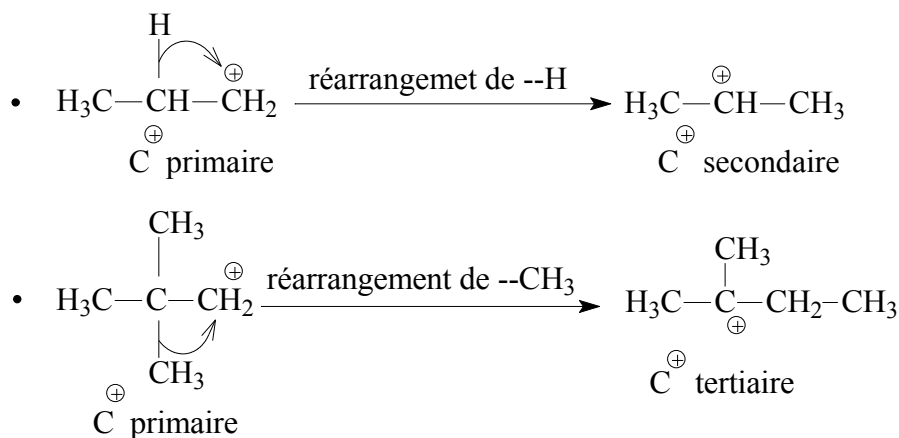


Remarque

1- Certaines réactions ne passent pas par la formation d'intermédiaire

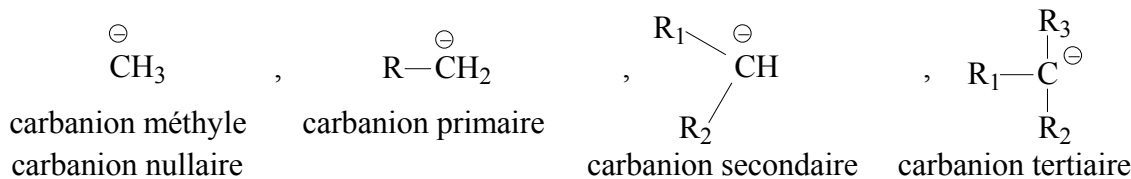
- Substrat + Réactif \rightleftharpoons Produits de réaction : rupture et formation de liaison simultanément

2- Dans certains cas lors de la formation d'un carbocation on observe un réarrangement de l'intermédiaire pour conduire à un carbocation plus stable.



b- Les carbanions : Ce sont des anions ou des nucléophiles dont la charge électronique négative est portée par un atome de carbone. La formation du carbanion est due à la présence d'un élément moins électronégatif que le carbone. La rupture de la liaison est hétérolytique.

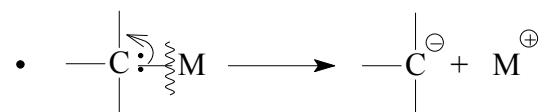
➤ **Différentes familles des carbanions**



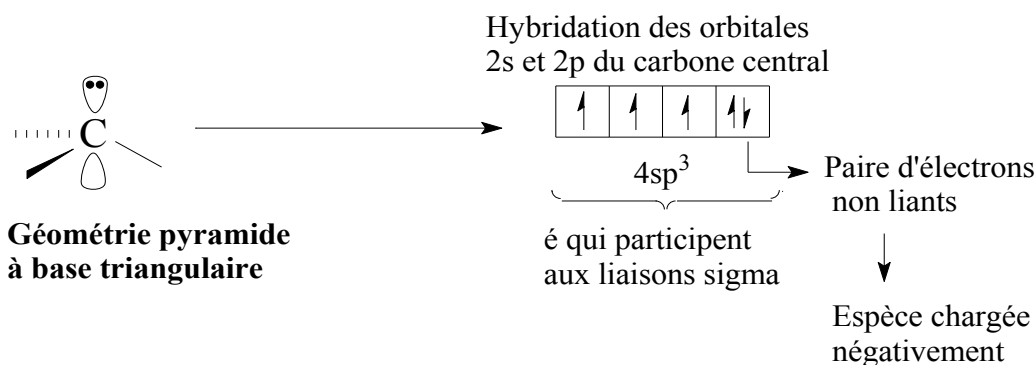
➤ **Géométrie et stabilité**

❖ **Géométrie**

* La formation du carbanion à partir d'une liaison : $\begin{array}{c} | \\ -\text{C}-\text{M} \\ | \end{array}$ Polarisée



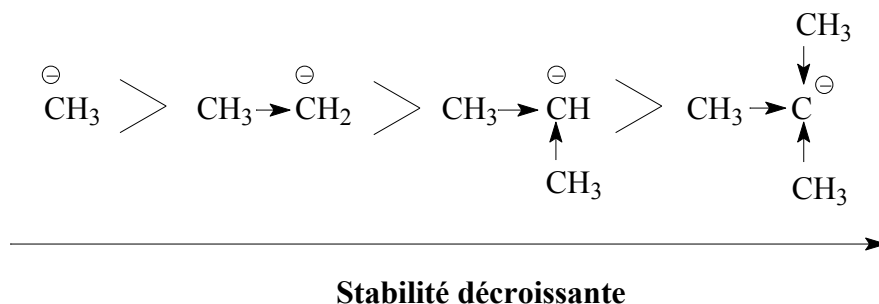
* D'après VSEPR le carbanion est hybridé sp^3 (AX_3E) et la géométrie est pyramide à base triangulaire



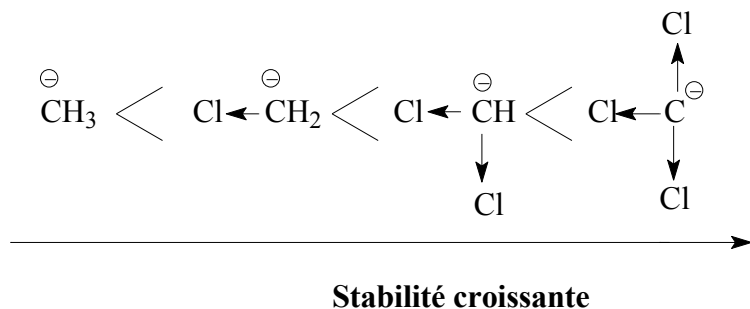
❖ **Stabilité**

* Un carbanion primaire est plus stable qu'un carbanion secondaire lui-même plus stable qu'un carbanion tertiaire.

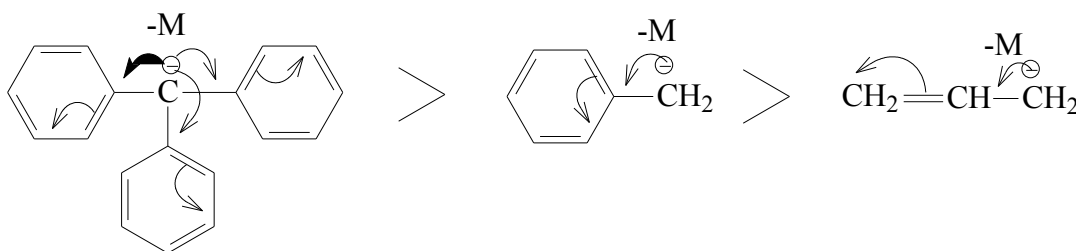
* Des groupements électro-donneurs ou à effet inductif donneur « +I » déstabilisent le carbanion.



- * Des groupements à effet inductif attracteur « -I » stabilisent le carbanion.

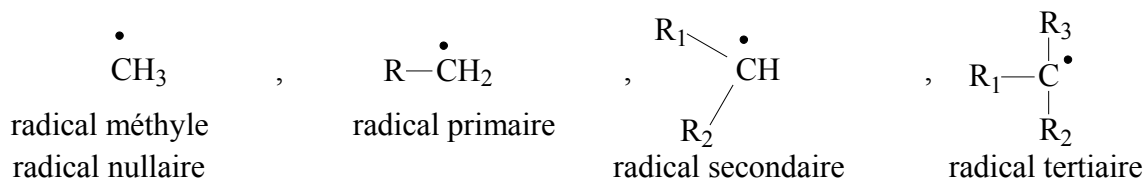


- * La délocalisation des π stabilise les carbanions par effet mésomère.



c- Les radicaux libres : Ce sont des entités neutres possédant un électron célibataire dans une orbitale atomique pure ($\cdot\text{CH}_3$). La formation d'un radical libre effectuée par chauffage en présence de peroxyde ou par irradiation (rayonnement photochimique). La coupure de la liaison est homolytique (symétrique), très instable, très réactif et non isolable.

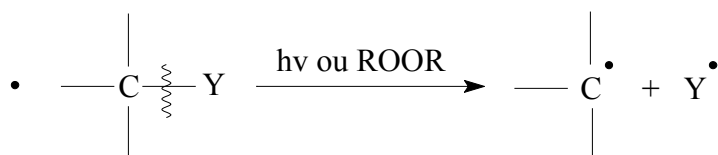
➤ **Différentes familles des radicaux libres**



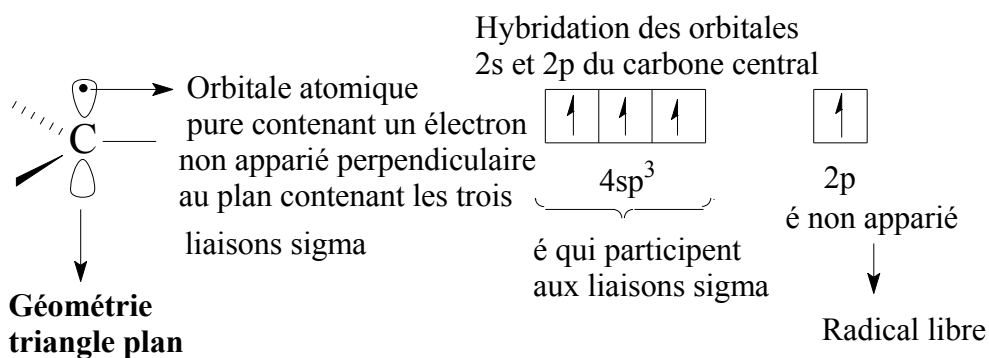
➤ **Géométrie et stabilité**

❖ **Géométrie**

- * La formation du carbocation à partir d'une liaison : $\begin{array}{c} | \\ -\text{C}-\text{Y} \\ | \end{array}$ Peu polarisée.

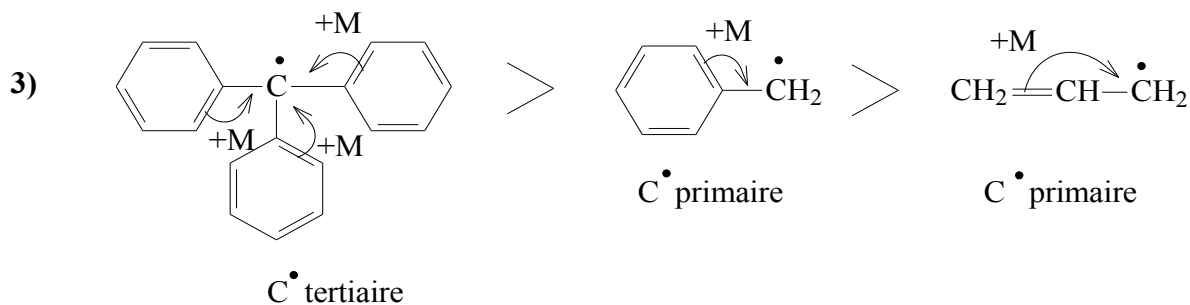
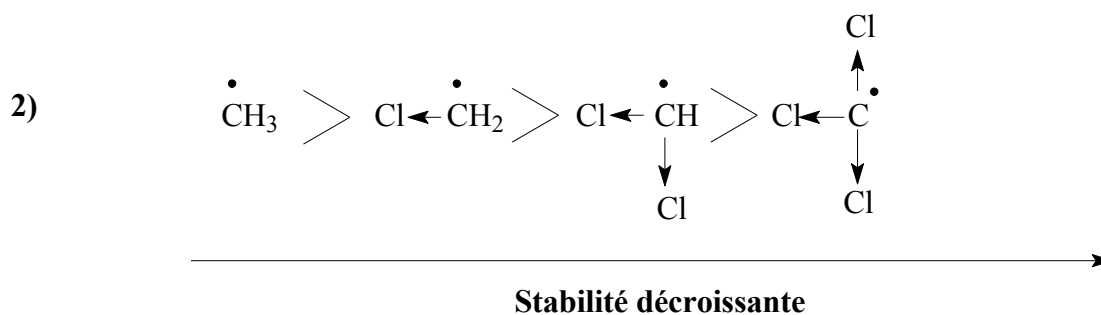
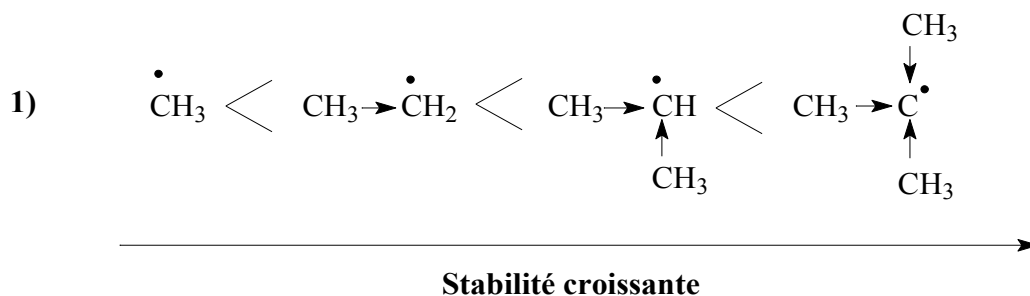


- * D'après VSEPR le radical libre est hybridé sp^2 (AX_3) et la géométrie est un triangle plan, structure proche à celle d'un carbocation généralement l'orbitale pure contenant un électron perpendiculaire au plan contenant des trois liaisons σ .



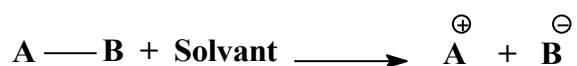
❖ Stabilité

- * La stabilité des radicaux carbonés est similaire à celle des carbocations, c'est-à-dire que des effets inductifs ou mésomères donneurs (+I, +M) peuvent les stabiliser en diminuant leur déficit électronique.



VI-4- Solvant en chimie organique

Le solvant joue un rôle très important dans une réaction chimique. Il s'agit d'un rôle :

a- Ionisant**b- Solvatant**

Les molécules de soluté entourés des molécules de solvant

c- Dispersant

Les molécules de solutés dispersées

❖ Il existe deux catégories de solvants : solvants protiques et solvants aprotiques

VI-4-1- Solvants aprotiques

Peuvent être polaires et apolaires dont les atomes d'hydrogène ne peuvent pas être libérés et sont liés des atomes de carbones

a- Solvants aprotiques apolaires

Caractérisés par un moment dipolaire nul et ne peuvent pas former des liaisons d'hydrogène, peu ionisants et peu solvatants

Exemples

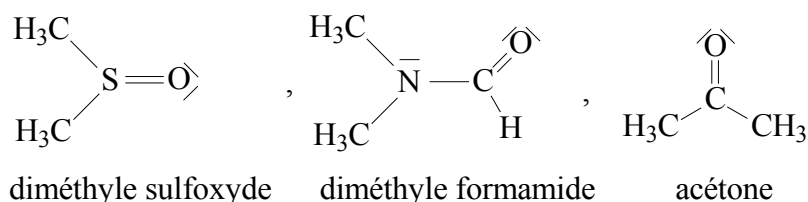
❖ Les alcanes , cyclohexane , benzène , CCl₄

b- Solvants aprotiques polaires

Caractérisés par un moment dipolaire non nul et très solvatants en général sont utilisés dans des réactions des composés organiques et peu polaires avec des réactifs polaires. Sont des molécules ne présentent pas d'hydrogène acide (absence de la liaison -OH) mais des atomes à doublets libres.

Exemples

❖ Diméthyle sulfoxyde (DMSO), Diméthyle formamide (DMF), Acétone

**VI-4-2- Solvants protiques**

Ce sont des solvants polaires susceptibles de libérer des protons H⁺ liés des atomes très électronégatifs dont capables de former des liaisons d'hydrogène très ionisants.

Exemples

❖ H₂O, les alcools (R-OH) , RCOOH.....

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques

- [1] H. Coria, ' Introduction à la chimie organique ', Inter édition, Paris, 1987
- [2] Paul Arnaud - Cours de chimie organique, 1990, 15^{ème} Edition, Premier cycle universitaire, Editions Dunod
- [3] A. Streitwieser Jr. & C. H. Heathcock, *Introduction à la chimie organique*, Marketing, Paris, 1986
- [4] L.Allinger ,P.Cava,R .Johson, C.Dejongh,A.Lebel et L. Stevens. « Chimie organique » Volume 3, Edition Mc Graw-Hill, Paris, 1983, p:693.
- [5] N. L. Allinger et al., *Chimie organique*, 3 vol., McGraw-Hill, Paris, 1983-1984
- [6] F. A. Carey & R. J. Sundberg, *Advanced Organic Chemistry*, 2 vol., Plenum Press, New York, 3^e éd. 1990
- [7] D. J. Cram & G. S. Hammond et al., *Organic Chemistry*, McGraw-Hill, New York, 4^e éd. 1980
- [8] J. March, *Advanced Organic Chemistry*, McGraw-Hill, New York, 4^e éd. 1992
- [9] J. D. Roberts & M. C. Caserio, *Chimie organique moderne*, Interéditions, Paris, 1977
- [10] K. P. C. Vollhardt, *Traité de chimie organique*, Ed,universitaires, Paris, 1990
- [11] K. Weissmermel & H. J. Arpe, *Chimie organique industrielle*, Masson, Paris, 1981
- [12] Jean-Pierre Mercier, Philippe Godard. - Chimie organique - Une initiation, 1995, Presses polytechniques et universitaires romandes
- [13] J. March, Smith, D. - *Advanced Organic Chemistry*, 5th Edition, 2001, New York, Wiley.
- [14] Vollhardt, Schore et al. - *Traité de Chimie organique*, 1999, 3^{ème} Edition.
- [15] J. Boudiguet- La chimie organique industrielle, chapitre 27, 18^{ème} édition du cours de chimie organique de Paul Arnaud, Dunod Editeur, 2009
- [16] René MILCENT, *Chimie organique, Stéréochimie, entités réactifs et réactions*. EDP Sciences, 2007
- [17] Pierre Krausz, Rachida Benhaddou et Robert Granet, *Mini manuel de chimie organique ; Cours + Exos*. Dunod, Paris, 2008
- [18] Nadège Lubin-Germain et Jacques Uziel, *Chimie organique en 25 fiches*, Dunod, Paris 2008
- [19] Eddy FLAMAND et Jacques BILODEAU, *Chimie organique. Structures, nomenclature, réactions*, 2e édition, Modulo. 2008
- [20] John McMurry, *Organic Chemistry*, Seventh Edition, Brooks/Cole. a division of Thomson Learning, Inc. 2008