

Sciences de la vie - sciences médicales

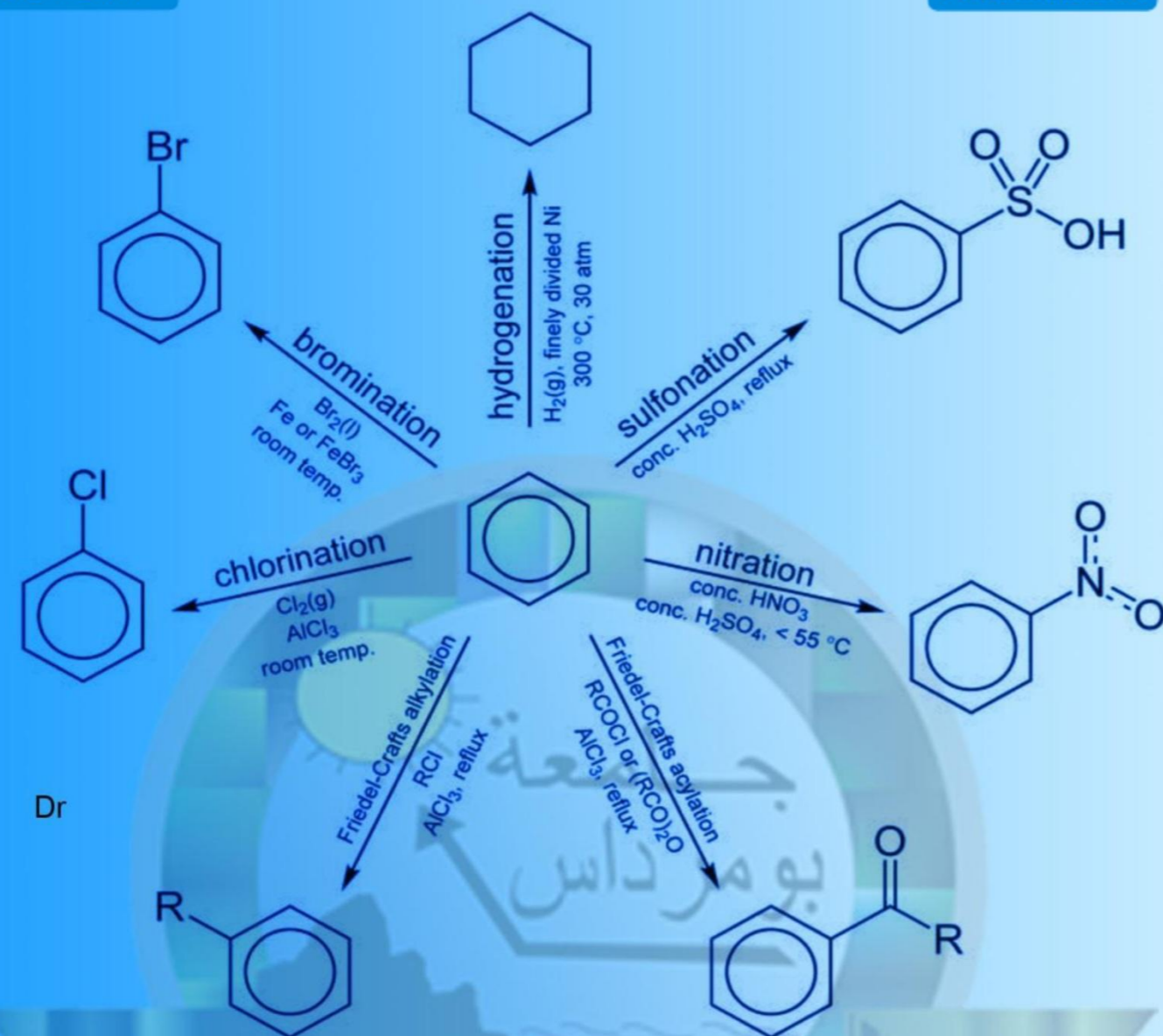


Pr. Bouzid.M

Chimie Générale CHIMIE ORGANIQUE



Pr. Benmounah.A



Dr

جامعة
بومرداس
Université de Boumerdes
University of Boumerdes

Edition Spéciale : N° 01
Science – Education
Dépôt l'égal : 04 - 2021

ISBN 9 78-99 31-9642-1-6



Pr M. BOUZID

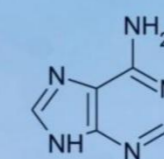
CHIMIE GENERALE UR - MPE - Boumerdes



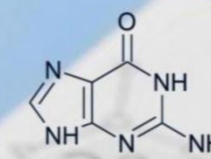
Chimie

Organique

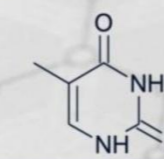
Sciences de la vie - sciences médicales



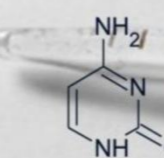
Adenine



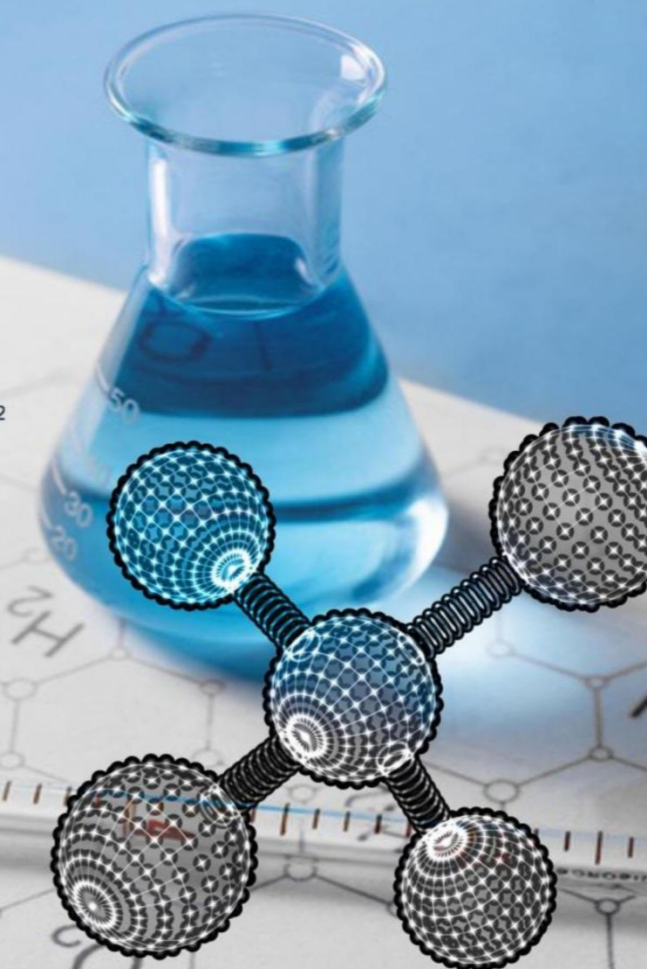
Guanine



Thymine



Cytosine



UR MPE

Auteur: HDR
Mohammed Bouzid
Enseignant
Chercheur UR MPE / INIM /
UMBB

Co auteur: ATR Amina
Ouradi Née Djadi Attachée de
recherche UR MPE / UR
ADTE / CRAPC / UMBB

Superviseur: Pr Abdelbaki
Benmounah UR MPE / UMBB

Unité de Recherche Matériaux, procédés et environnement, Université de Boumerdes

Structure de la matière

CHIMIE GENERALE

CHIMIE ORGANIQUE

Sciences de la vie ~ sciences médicales

Par

Auteur: *Pr M. BOUZID HDR UR-MPE / FS / UMBB*

Co-auteur : *A. OURADI née DJADIATR UR-ADTE/CRAPC / UR-MP/UMBB*

Superviseur : *Pr M. BENMOUNAH Directeur UR - MPE*

Edition universitaire

Collection: Science - éducation

Spécialité: chimie

Discipline: Structure de la matière

Tome: Chimie Générale

Titre: Atome - Liaison Chimique – Molécule

Dans la même collection : Science – éducation

Atomistique ISBN 978-9931-9642 0 9

Méthodes spectrales ISBN 978-9931-9642-2-3

Résonance magnétique nucléaire ISBN 978-9931-9642-3-0

Unité de Recherche – Matériaux, Procédés et Environnement

**Unité de recherche – Matériaux, Procédés et environnement
Université M'Hamed Bougara, Boumerdes, Algérie.**



**Sciences - éducation
Première édition
UR - MPE**

**ISBN 978-9931-9642-0-9
Dépôt légal : Le 04 2021**

Unité de Recherche – Matériaux, Procédés et Environnement

Avant propos

La collection science – éducation d'UR-MPE est destinée au étudiants sciences de la vie et sciences médicales. Elle S'enrichie d'un ouvrage de chimie organique strictement conforme au programme instruit par le ministre de l'enseignement supérieur, l'année 2020. Il joue un rôle important dans la compréhension de la biochimie, physiologie, la cytologie ... mais aussi en agroalimentaire, pharmaceutique

Le cours débute par la nomenclature en chimie organique. Il enseigne les règles élaborées par l'IUPAC (Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée) pour les composés carbonés et composés avec hétéroatomes linéaires et cycliques. Il consulte les notions de base comme nucléophile – électrophile, carbanion – carbocation, Donneur - attracteur, la mésomérie et les effets électroniques dans la molécule organique avant de passer à la notion d'isomérie et de stéréo-isomérie.

L'essentiel réside dans la partie mécanisme réactionnels. Le cours traite des principales familles de réactions importantes pour le biologiste : L'addition de l'eau, de la molécule d'alcool et de l'amine sur un carbonyle, l'addition d'électrophile sur le cycle Benzène, La substitution SN1 et SN2 et la réaction d'élimination E1 et E2 de même que la compétition entre les différentes réactions chimiques.

Enormément d'exercices accompagnent les concepts mécanistiques. L'étudiant trouvera certainement le cours et les exercices appropriés.

Pr M. BOUZID

CHAPITRE I

NOMENCLATURE, EFFETS ELECTRONIQUES ET ISOMERIE

I.1 Nomenclature en chimie organique

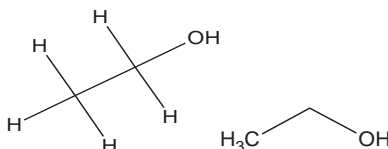
La **nomenclature** permet de nommer les composés chimiques sans ambiguïté. Celle de l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) est la plus utilisée actuellement.

I.1.1 molécule organique: Une molécule organique est constituée

- D'un squelette carboné (chaîne principale) constitué par des enchaînements carbonés divers (chaîne, cycle, ...).
- D'insaturations (doubles ou triples liaisons).
- De groupes fonctionnels caractéristiques des fonctions chimiques (acide, Aldéhyde, alcool, amine...)
- D'hétéroatomes (O, N, S, ...)

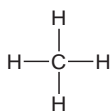
I.1.1.1 Conventions d'écriture des formules

C_2H_6O : Formule brute CH_3-CH_2-OH : Formule semi développée

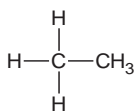


Formule plane développée Formule topologique

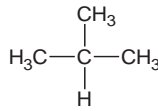
I.1.1.2 Classe des atomes de carbones



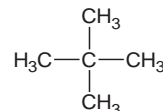
Carbone primaire



Carbone secondaire



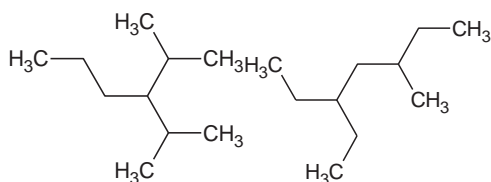
Carbone tertiaire



Carbone quaternaire

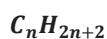
~ Chimie organique ~

Application : donner la classe des atomes de carbones dans l'exemple suivant



I.1.2 Nomenclature des hydrocarbures de base

I.1.2.1 Les alcanes de formule générale métaux se fera



Les radicaux issus des alcanes de formule générale : C_nH_{2n+1} -

n	Formule	Préfixe	Nom	Le radical	Nom
1	CH ₄	Meth-	Méthane	CH ₃ -	Methyl
2	C ₂ H ₆	Eth-	Ethane	C ₂ H ₅ -	Ethyl
3	C ₃ H ₈	Prop-	propane	C ₃ H ₇ -	Propyl
4	C ₄ H ₁₀	But-	Butane	C ₄ H ₉ -	Butyl
5	C ₅ H ₁₂	Pent-	Pentane	C ₅ H ₁₁ -	Pentyl
6	C ₆ H ₁₄	Hex-	Hexane	C ₆ H ₁₃ -	Hexyl
7	C ₇ H ₁₆	Hept-	Heptane	C ₇ H ₁₅ -	Heptyl
8	C ₈ H ₁₈	Oct-	Octane	C ₈ H ₁₇ -	Octyl
9	C ₉ H ₂₀	Non -	Nonane	C ₉ H ₁₉ -	Nonyl
10	C ₁₀ H ₂₂	Déc -	Décane	C ₁₀ H ₂₁ -	Décane

Les hydrocarbures saturés ne sont formés que de carbone et d'hydrogène.

Nom : préfixe correspondant au nombre de carbones de la chaîne + terminaison avec **ane**

~ Chimie organique ~

I.1.2.2 Les alcènes de formule générale :



n	Formule	Préfixe	Nom
1		Meth-	
2	C ₂ H ₄	Eth-	Ethène
3	C ₃ H ₆	Prop-	propène
4	C ₄ H ₈	But-	Butène
5	C ₅ H ₁₀	Pent-	Pentène
6	C ₆ H ₁₂	Hex-	Hexène
7	C ₇ H ₁₄	Hept-	Heptène

Nom : préfixe correspondant au nombre de carbones de la chaîne + terminaison **ène** et l'indice de position de la double liaison

I.1.2.3 Les alcynes de formule générale :

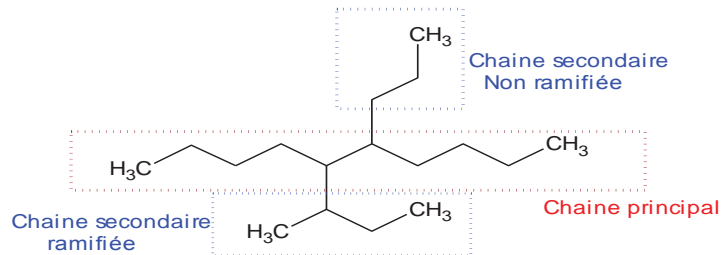


n	Formule	Préfixe	Nom
1		Meth-	
2		Eth-	
3	C ₃ H ₄	Prop-	propyne
4	C ₄ H ₆	But-	Butyne
5	C ₅ H ₈	Pent-	Pentyne
6	C ₆ H ₁₀	Hex-	Hexyne
7	C ₇ H ₁₂	Hept-	Heptyne

~ Chimie organique ~

Nom : préfixe correspondant au nombre de carbones de la chaîne + terminaison **ane** et l'indice de position de la double liaison

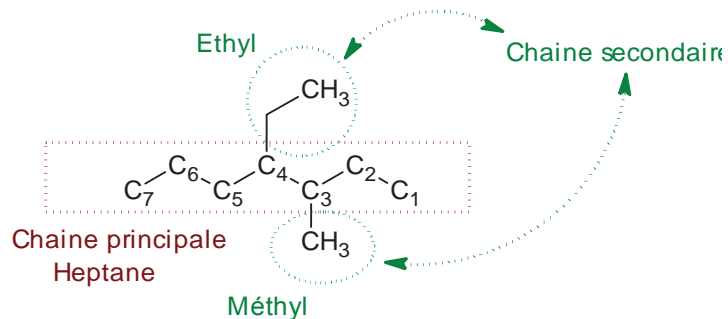
I.1.3 Hydrocarbures saturés ramifiés acycliques (Les paraffines)



La ramification est un substituant (ou un radical) qui est accrochée à la chaîne principale.

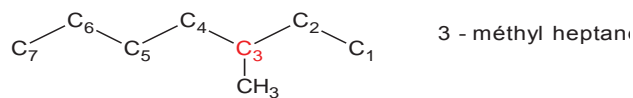
Un radical prend une terminaison en **yle** en fin de nom composé en **yl** au milieu du nom composé.

I.1.3.1 Numérotation de la chaîne



Ethyl -4 Methyl -3 Heptane

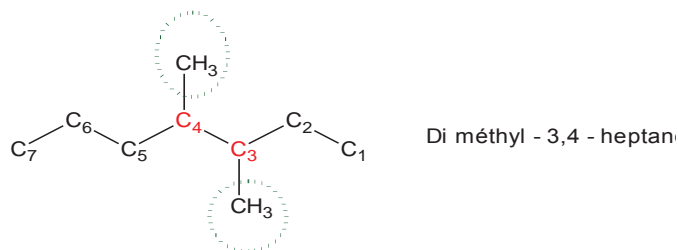
La chaîne principale est celle qui possède le plus grand nombre de carbone.
Les indices indiquant l'emplacement des radicaux doivent être les plus petits possibles.



~ Chimie organique ~

- Dans le nom, les substituant ne prennent pas de **e** ; terminaison **yl**
- Les substituant sont placés avant le groupe principal.
- S'il y a plusieurs groupes substituant, ils sont placés par ordre alphabétique (sans les préfixes multiplicateurs).
- S'il y a plusieurs fois le même groupe dans la molécule, on utilise un préfixe :

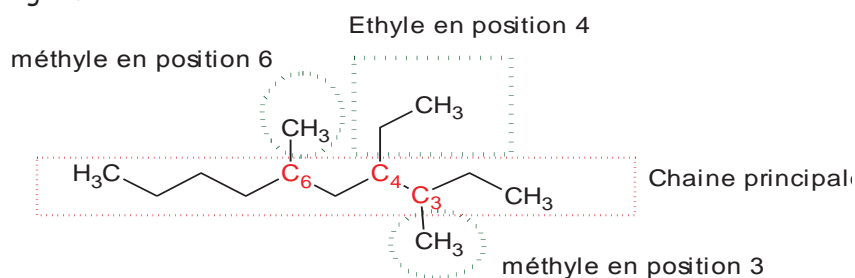
Nombre de substituants identiques	2	3	4
Préfixe	Di	Tri	Tétra



I.1.3.2 Indices et signes

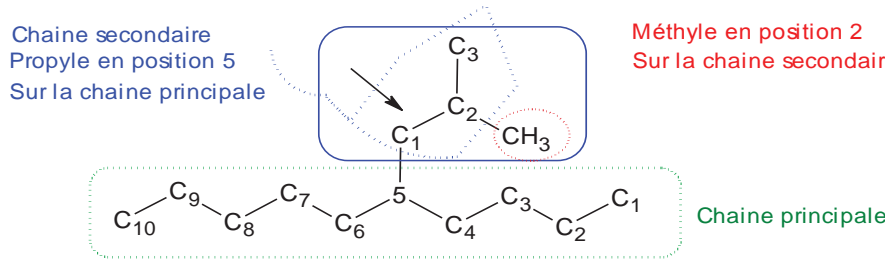
Règles générales (valables pour tous les composés) :

- Les indices de position sont placés immédiatement avant la partie du nom à laquelle ils se réfèrent.
- Les indices sont reliés à la fonction par un tiret.
- S'il y a plusieurs indices qui se rapportent à la même partie, ils sont séparés par une virgule.



4 - éthyl - 3,6 - di méthyl nonane

I.1.3.3 Ramifications multiples



(Méthyl - 2 - propyl) - 5 - décane

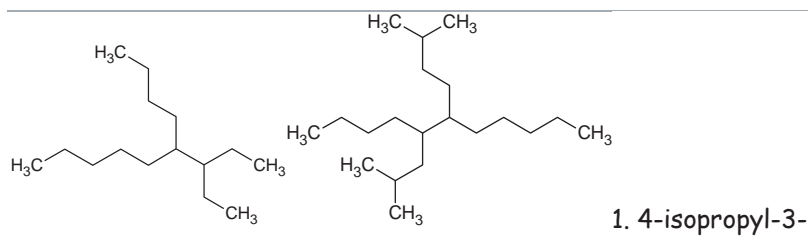
- Les chaînes latérales sont numérotées à partir du carbone lié à la chaîne principale.
- Si nécessaire, le nom de la chaîne secondaire est mis entre parenthèses.

- 1) Chaîne principale : décane
- 2) Indice de substitution principal : 5
- 3) Nom du radical ramifié : 5-propyl
- 4) Nom de la ramification secondaire : 2-méthyl

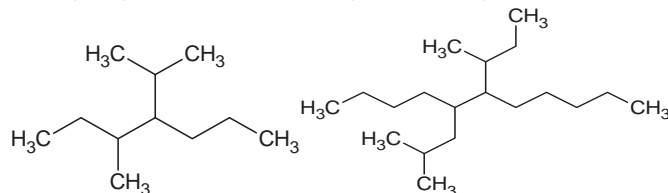
Repérage

5-(1-éthylpropyl) -décane.

6-(3méthylbutyl)-5-(2-méthylpropyl)undécane



1. 4-isopropyl-3-méthylheptane: 2. 6-sec-butyl-5-isobutyl-décane:

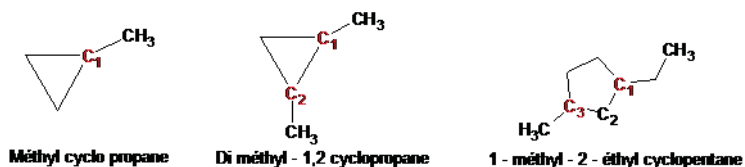
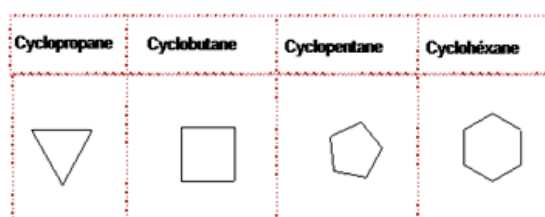


Repérage

Les cycloalcanes

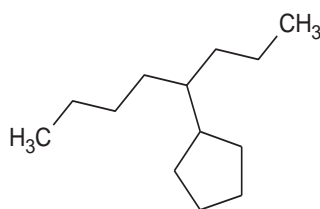
- Les alcanes monocycliques de formule brute C_nH_{2n} sont nommés en faisant précéder du préfixe cyclo le nom de l'alcane.

Exemples : cyclobutane, cycloheptane, 1,1,3-triméthylcyclopentane.



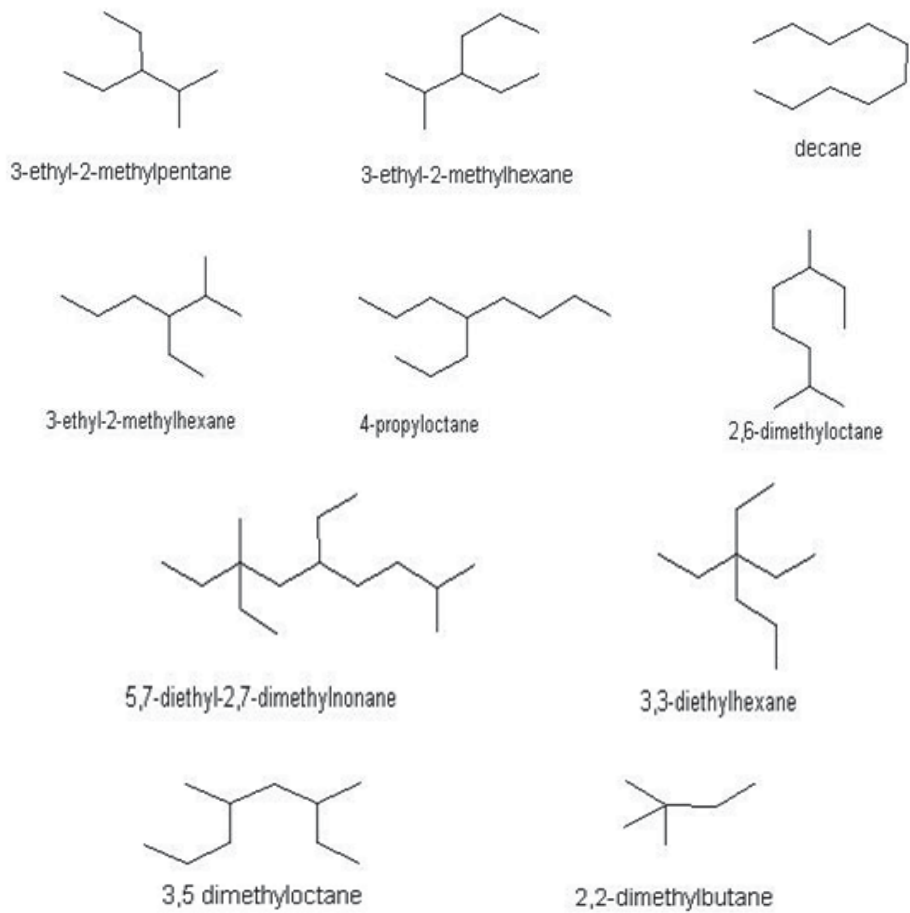
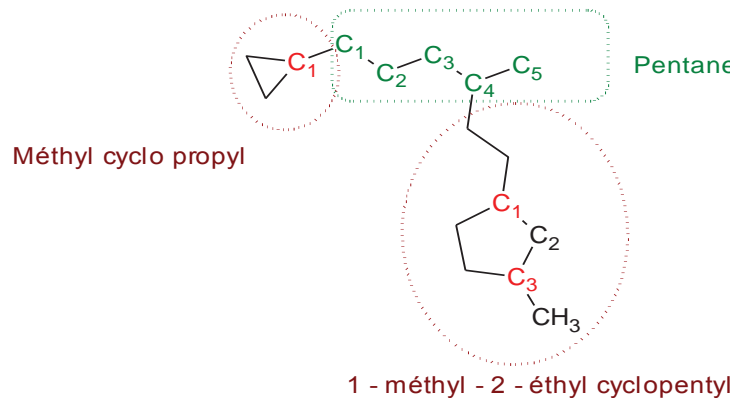
Quand la chaîne carbonée du cycle n'est pas la chaîne principale, le cycle forme une ramification. Si i est l'indice de cette ramification (i minimum) le nom est constitué par : i - cyclo(racine de l'alcane de même nombre de C que celui du cycle) yl + nom de l'alcane

4-cyclopentyloctane



[1-méthylcyclopropyl] -1- [1- méthyl- 2-éthyl cyclopentyl]- 4 pentane

~ Chimie organique ~



~ Chimie organique ~

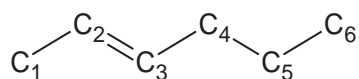
I.1.4 Hydrocarbures insaturés acycliques

I.1.4.1 Hydrocarbures à doubles liaisons

Les alcènes terminaison « ène » de formule :

Le nom d'un HC insaturé avec double liaison est formé par le préfixe de l'HC saturé correspondant. La terminaison **ane** devient **ène**.

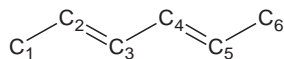
Ex.



Hex - 2 - ène

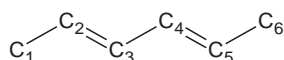
S'il y a plusieurs doubles liaisons :

Nombre de double liaison	Préfixe
2	diène
3	triène



Hex - 2,4 - diène

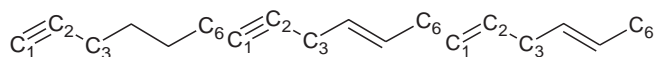
Dans le cas des composés insaturés : La chaîne la plus longue c'est celle qui comporte le plus d'insaturation.



Hex - 2,4 - diène

I.1.4.2 Hydrocarbure à triple liaison

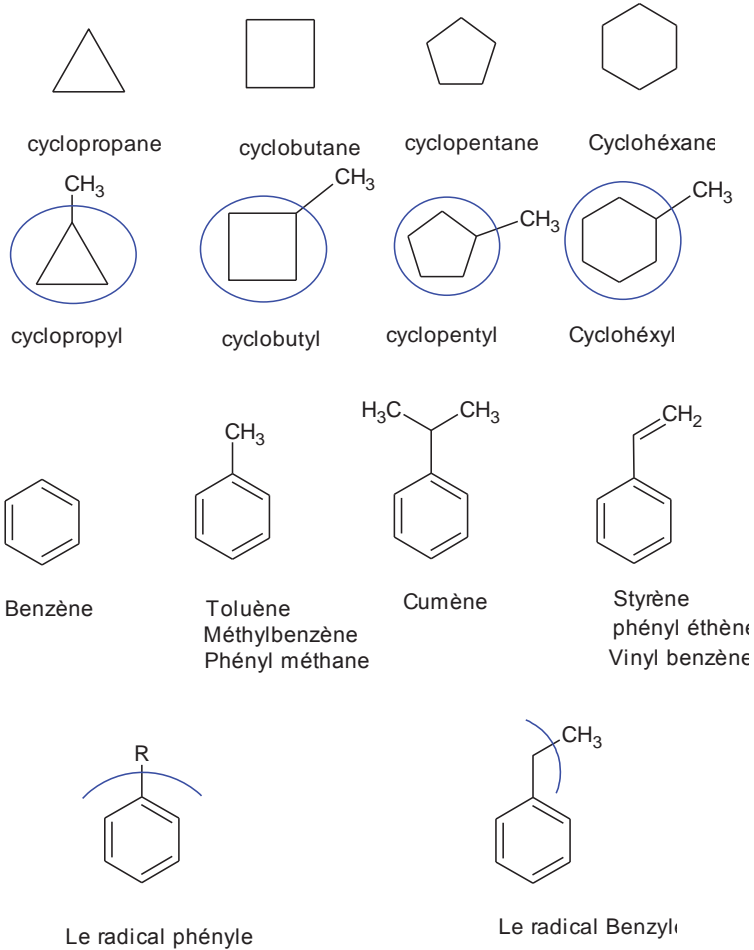
Les Alcyne terminaison « Yne » de formule C_nH_{2n}



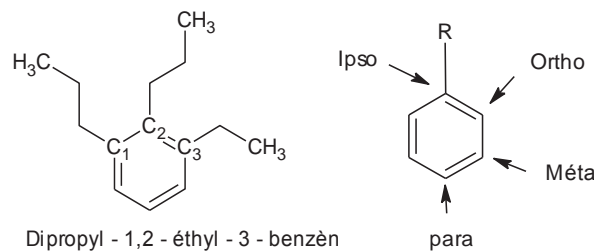
Hex - 1 - Yne Hex - 1 - yne - 4 - ène Hexa 1,4 diène

~ Chimie organique ~

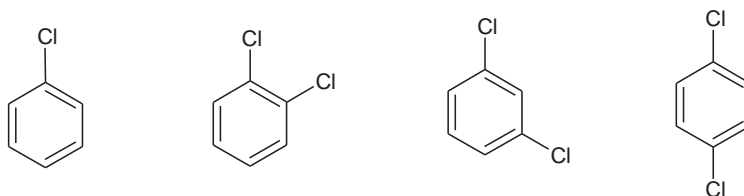
I.1.5 Hydrocarbures cycliques saturés



La substitution est indiquée par les indices les plus bas possibles. Si un choix se présente c'est l'ordre alphabétique

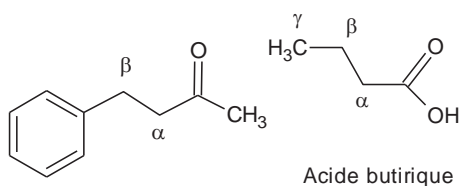


~ Chimie organique ~



Chloro benzene Ortho Di chloro benzene Méta di chloro benzene para di chloro benzen

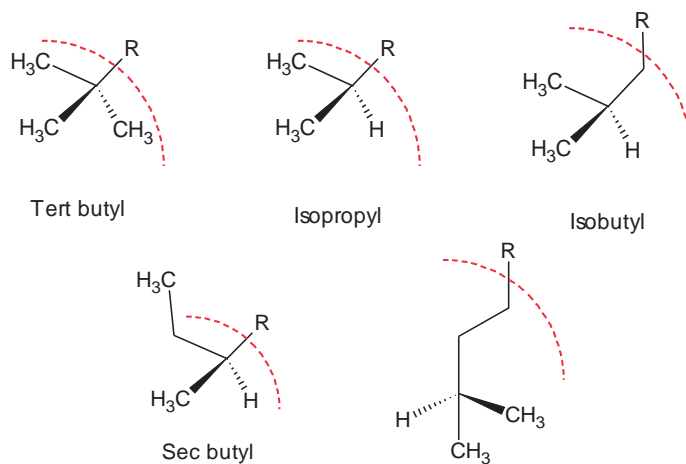
Le **carbone alpha** ($C\alpha$) dans les molécules organiques fait référence au premier atome de carbone qui se lie à un groupe fonctionnel, tel qu'un carbonyle. Le deuxième atome de carbone s'appelle le **bêta carbone** ($C\beta$), et le système continue à nommer dans l'ordre alphabétique des lettres grecques.



Benzylacétone

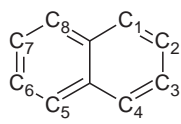
I.1.6 Principaux radicaux ramifiés

Les principaux radicaux simplifiés

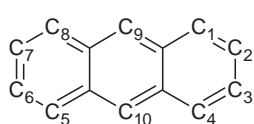


~ Chimie organique ~

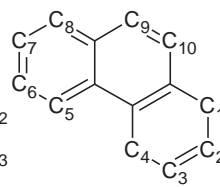
I.1.7 Poly aromatiques condensés



Naphtalène



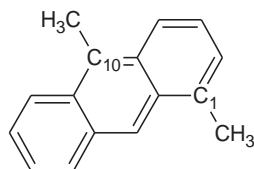
Anthracène



phénantrène

La numérotation dans le sens de l'aiguille d'une montre commence par le carbone le plus haut dans le cycle de droite. Les carbones communs à plusieurs cycles ne sont pas numérotés.

L'anthracène fait exception à la règle



1,10 - diméthyl Anthracèn

I.1.8 Les fonctions chimiques

Détermination de la fonction principale

Détermination la structure de base

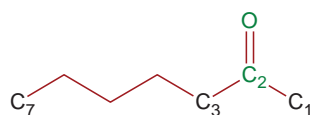
Dénomination des substituants

Numérotation de la chaîne (indices de carbone)

Assembler les noms dans l'ordre

Les différents groupes fonctionnels sont classés dans le tableau selon l'ordre des priorités.

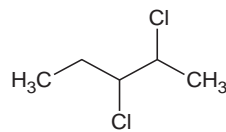
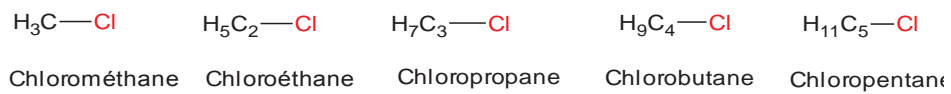
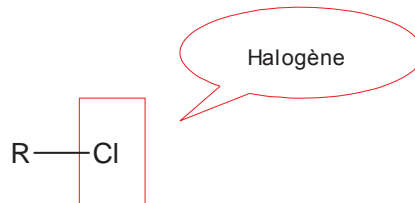
On choisit comme groupe principal le plus haut dans le tableau. Il est désigné par le suffixe correspondant. Tous les autres sont désignés par leurs suffixes.



Heptan - 2 - One

~ Chimie organique ~

I.1.8.1 Les Halogènes

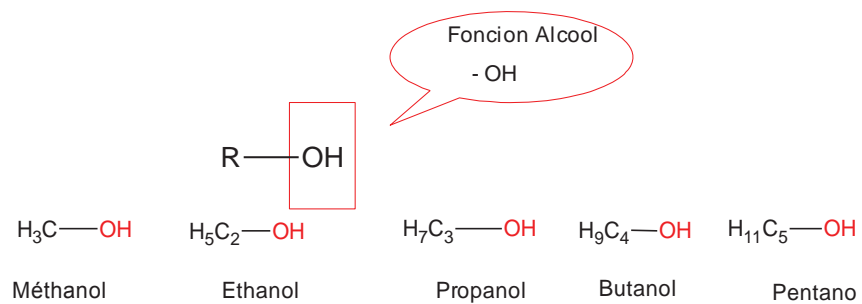


Dichloro pentane

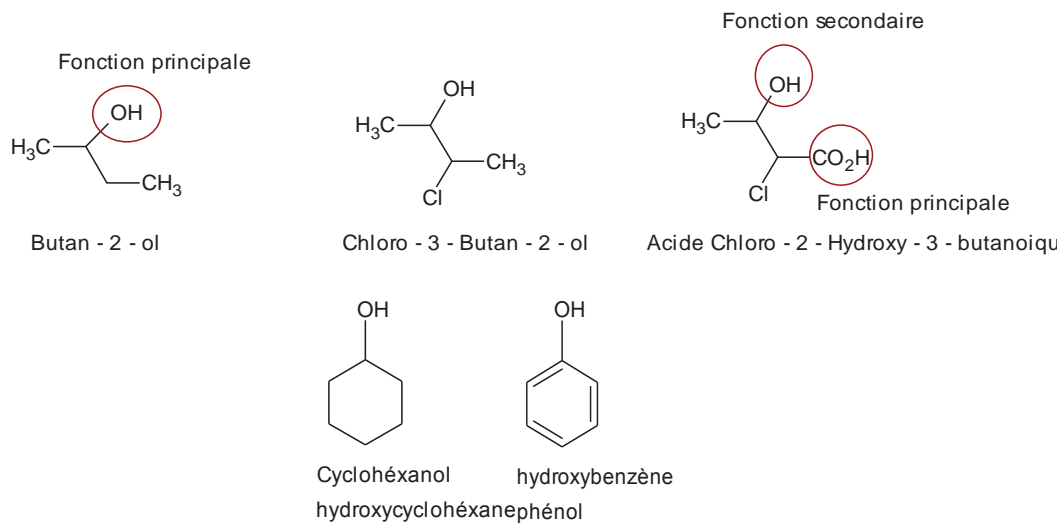
I.1.8.2 Les alcools

Comme Fonction principale « Ol »

Comme Fonction secondaire « Hydroxy »



~ Chimie organique ~

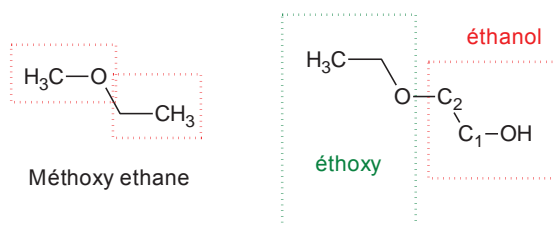


I.1.8.3 Ethers: R - O - R' Alkoxyalcane

La chaîne la plus longue est le groupe principal.

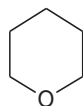
Le radical restant est dérivé de l'alcool correspondant

2 - éthoxy éthanol



I.1.8.4 Ether cyclique

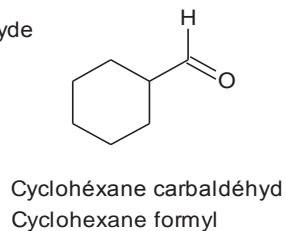
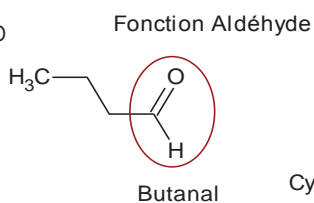
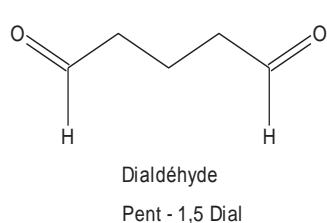
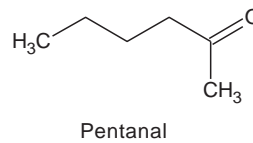
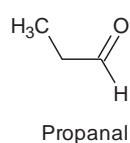
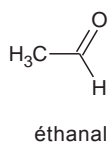
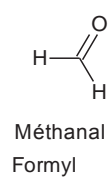
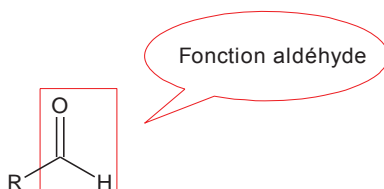
Ils sont nommés par un préfixe Oxa qui indique qu'un carbone du cycle à été remplacé par un oxygène.



Oxacyclohexane

La numérotation commence par l'hétéroatome

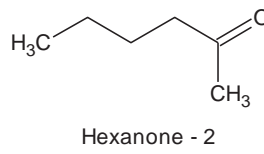
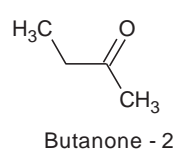
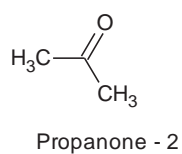
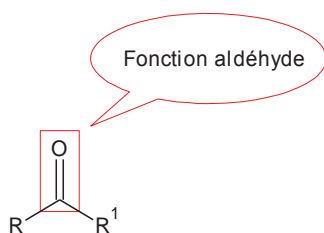
I.1.8.5 Les aldéhydes



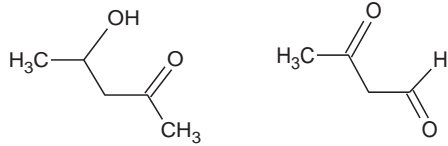
I.1.8.6 Les Cétones :

Suffixe One cétone prioritaire

Suffixe OXO cétone non prioritaire



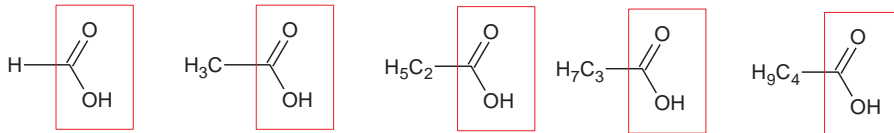
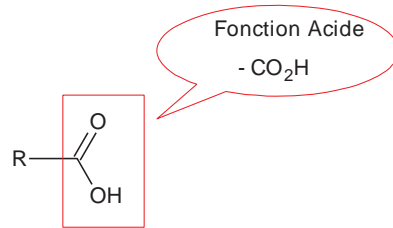
~ Chimie organique ~



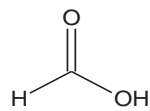
Hydroxy - 4 - pentan - 2 - one 3 - oxo Butanal

I.1.8.7 Acide carboxylique

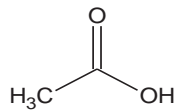
R - CO₂H terminaison « Oique »



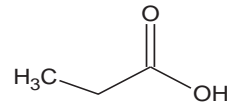
Acide méthanoïque Acide éthanoïque Acide Propanoïque Acide butanoïque Acide buPentanoïque



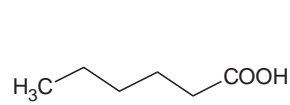
Acide méthanoïque



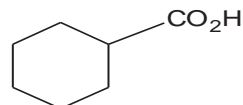
Acide éthanoïque



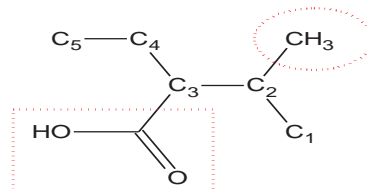
Acide propanoïque



Acide heptanoïque



Acide cyclohexane carboxylique

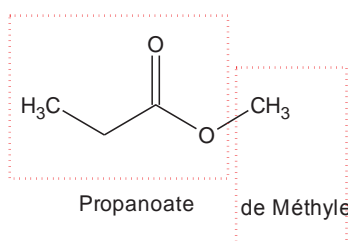
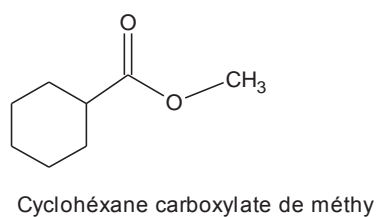
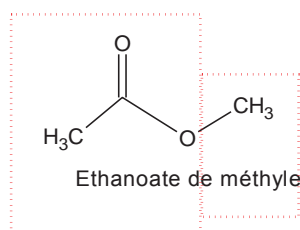


Acide méthyl - 2 pentanoïque

~ Chimie organique ~

I.1.8.8 Esters RCOOR' :

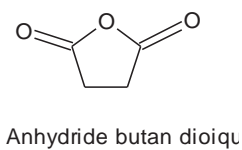
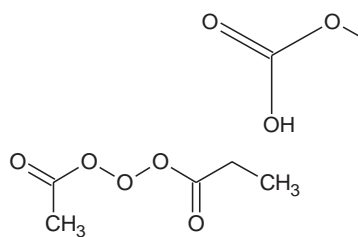
Groupe R' « suffixe Oate » Carboxylate de R'



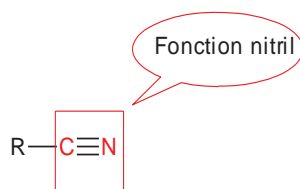
La chaîne principale c'est celle qui porte la fonction dérivée de l'acide

I.1.8.9 Anhydride d'acide :

Ils se nomment comme les acides en se faisant précédés par le terme anhydride

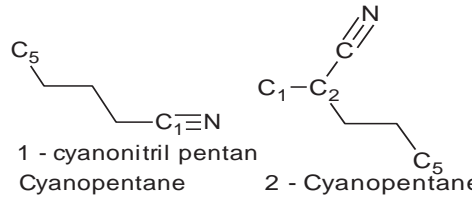
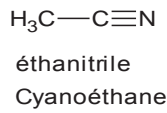


I.1.8.10 Les nitriles: formule générale :

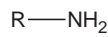
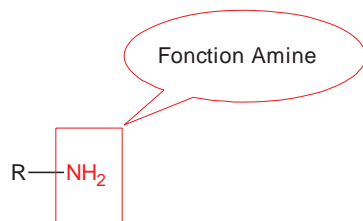


~ Chimie organique ~

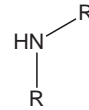
Nommés de deux façons différentes : Alcanitrile ou Cyanalcane



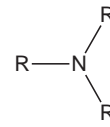
I.1.8.11 Les Amines :



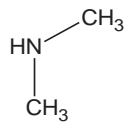
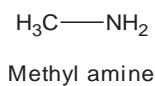
Amine primaire



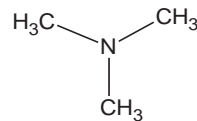
Amine Secondaire



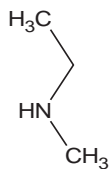
Amine tertiaire



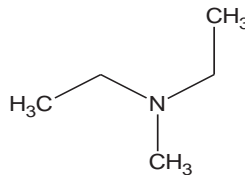
N,N diméthyl amine



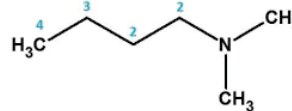
N,N,N Triméthyl amine



N,N - éthyl, méthyl amine

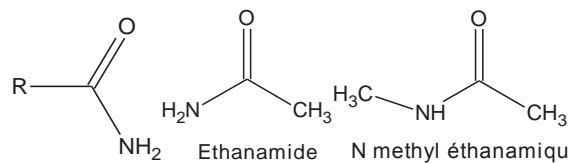


N,N,N Diéthyl, méthyl amin

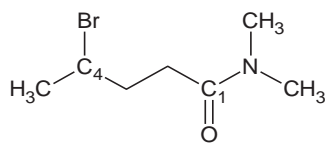


N,N-diméthyl-1-butnamine

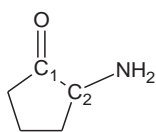
I.1.8.12 Les Amides : suffixe : amide ; carboxamide



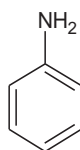
~ Chimie organique ~



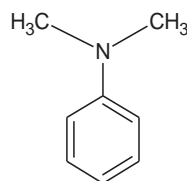
4 - bromo - N,N - diméthyl pentanamic



2 - Amino Cyclopentanone



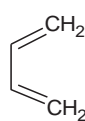
Benzamine



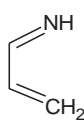
N,N diméthyl benzènamin

I.1.8.13 Les hétéro - composés

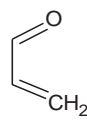
Hétéroatome	valence	préfixe	Hétéroatome	valence	préfixe
O	2	Oxa	Si	4	Sila
N	3	Aza	Ge	4	Gema
S	2	Thia	Bi Bismuth		Bisma
Se	2	Seléna	Sn étain	4	Stama
Te	2	téllura	Pb Plomb	2	Plomba
P	3	Phospha	B Bore	3	Bora
As	3	Arsa			



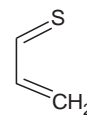
Butadiene



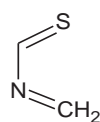
Aza-1 butadiene



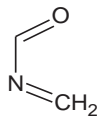
oxo-1 butadiene



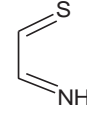
thia-1 butadiene



Thia - 1 Aza - 3 butadiène

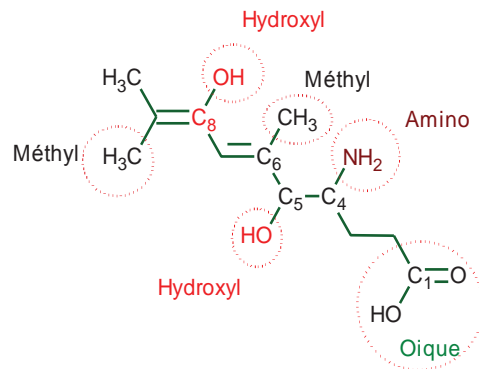


oxo - 1 Aza - 3 butadiène

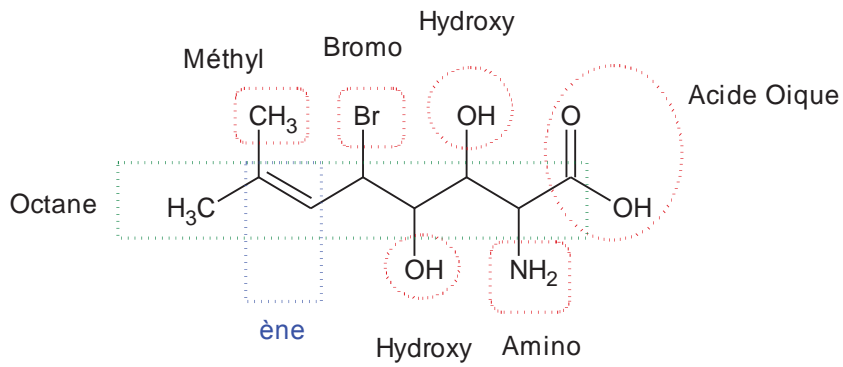


Thia - 1 Aza - 4 butadièn

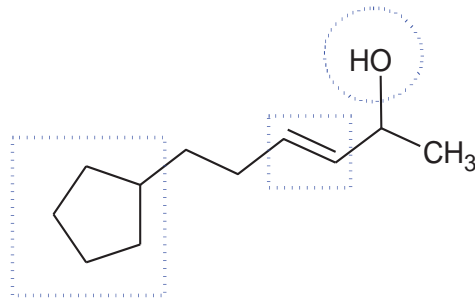
~ Chimie organique ~



Acide Amino - 4 dihydroxy - 5,8 di méthyl - 6,9 déca di - 6,8 ène oi



Acide amino - 2 bromo - 5 di hydroxy - 3,4 méthyl - 7 oct ène - 6 Oic



6 - cyclo pentyl hex 3 - ène - 2 - o

I.1.8.14 Nommer un alkyl-alcane dont la formule est donnée

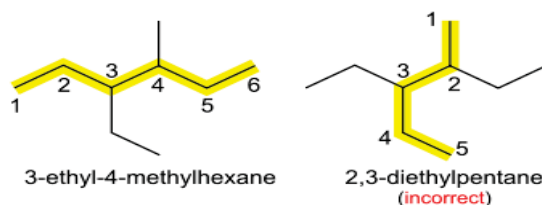
- Trouver la chaîne hydrocarbonée la plus longue à considérer comme l'alcane de base et lui donner un nom.

~ Chimie organique ~

- Identifier tout groupe alkyle branché sur l'alcane et lui donner un nom (radical); placer ce nom en préfixe devant le nom de l'alcane de base en respectant l'ordre alphabétique.
- Faire précéder le nom de chaque radical par un chiffre indiquant la position de la ramification sur l'alcane de base; la numérotation de l'alcane de base se fait d'un bout à l'autre de façon que la somme des indices soit la plus faible possible. L'indice (il y en a autant que de ramifications) est toujours placé devant le nom auquel il se réfère.

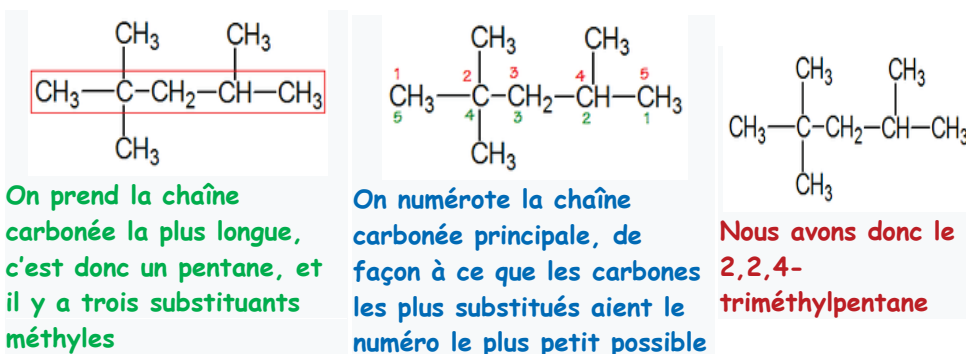
Exemple

3-éthyl-4-méthyl-hexane :



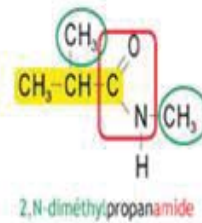
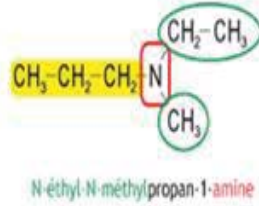
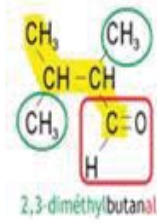
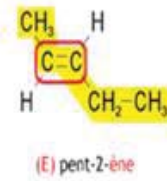
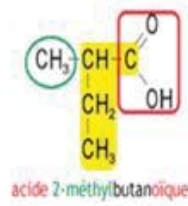
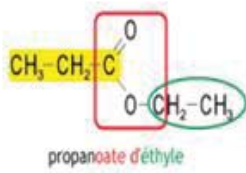
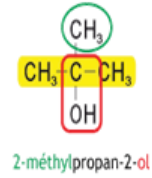
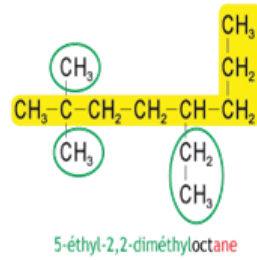
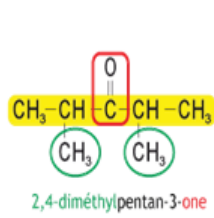
Écrire la formule chimique d'un alcane dont le nom est donné. Écrire autant de carbones que l'exige le nom de l'alcane de base et numéroter chacun de ses atomes.

- Faire de même avec les radicaux en les positionnant sur l'alcane de base selon le numéro du carbone porteur sur l'alcane de base.

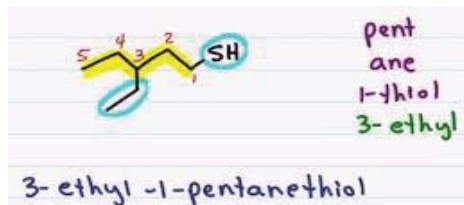
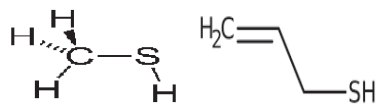


Il existe des substituants eux-mêmes substitués, dans ce cas ils sont mis entre parenthèse et nommés de la même manière. Certains substituants ont un nom usuel comme:

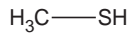
~ Chimie organique ~



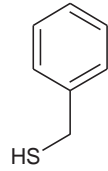
I.1.8.15 Les mercaptans



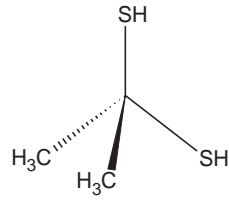
~ Chimie organique ~



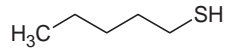
Méthyl mercaptan



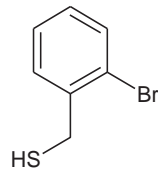
Benzyl mercaptan



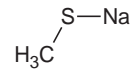
Tertiobutyl mercaptan



n - hexyl mercaptan

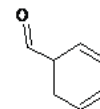
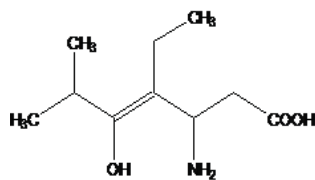
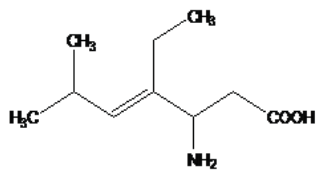
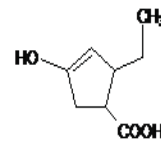
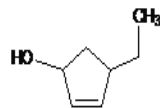
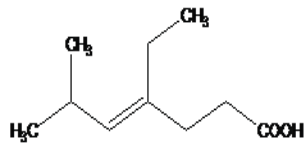
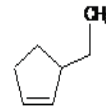


2 - BromoBenzyl mercaptan



Sel de sodium (méthyl mercaptan)


Repérage



~ Chimie organique ~

I.1.8.16 Groupe fonctionnels Principaux

Suffixes et préfixes utilisés pour désigner quelques groupes importants. Les groupes présentés dans ce tableau sont rangés dans l'ordre décroissant de priorité.

Classe	Formule*	Préfixe : groupe secondaire	Suffixe : groupe principal
Acides carboxyliques	-COOH -(C)OOH	Carboxy-	acide ... carboxylique acide ... oïque
Acides sulfoniques	-SO ₃ H	Sulfo-	acide ... sulfonique
Anhydrides d'acides	R-COOOC-R	-	anhydride d'acide ...
Esters	-COOR -(C)OOR	R-oxycarbonyl-	... carboxylate de R ... oate de R
Halogénures d'acyles	-CO-halogène -(C)O-halogène	Halogénoformyl-	halogénure de ...carbonyle halogénure de ...oyle
Amides	-CO-NH ₂ -(C)O-NH ₂	Carbamoyl-	-carboxamide -amide
Amidines	-C(=NH)-NH ₂ -(C)(=NH)-NH ₂	Amidino-	-carboxamidine -amidine
Nitriles	-C≡N -(C)≡N	Cyano-	-carbonitrile -nitrile
Aldéhydes	-CHO -(C)HO	Formyl- Oxo-	-carbaldéhyde -al
Cétones		Oxo-	-one
Alcools	-OH	Hydroxy-	-ol
Phénols	(phényl)-OH	Hydroxy-	-
Thiols	-SH	Mercapto-	-thiol
Hydroxyperoxydes	-O-OH	Hydroperoxy-	-
Amines	-NH ₂	Amino-	-amine
Imines	=NH	Imino-	-imine
Ethers	-OR	R-oxy-	-
Sulfures	-SR	R-thio-	-
Peroxydes	-O-OR	R-dioxy-	-

* Les atomes de carbone (et phényl) indiqués entre parenthèses sont inclus dans le nom de la structure fondamentale et non dans le suffixe ou préfixe.

I.2 Effets électroniques dans les molécules organiques

C'est la conséquence des différences d'électronégativité entre les atomes de la molécule

Nous avons 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 deux effets inductif et mésomère de sens opposés, l'effet mésomère l'emporte.

I.2.1 Effets inductifs:

La polarisation de la liaison induit un déplacement d'électrons le long de la liaison σ : c'est l'effet inductif



A est plus électronégatif que D : la molécule AD est un dipôle

A est inducteur Attracteur (+I)

D est inducteur donneur (-I)

Le centre de densité électronique est déplacé du milieu de la liaison vers l'atome le plus électronégatif (A).

δ^- représente une charge formelle négative.

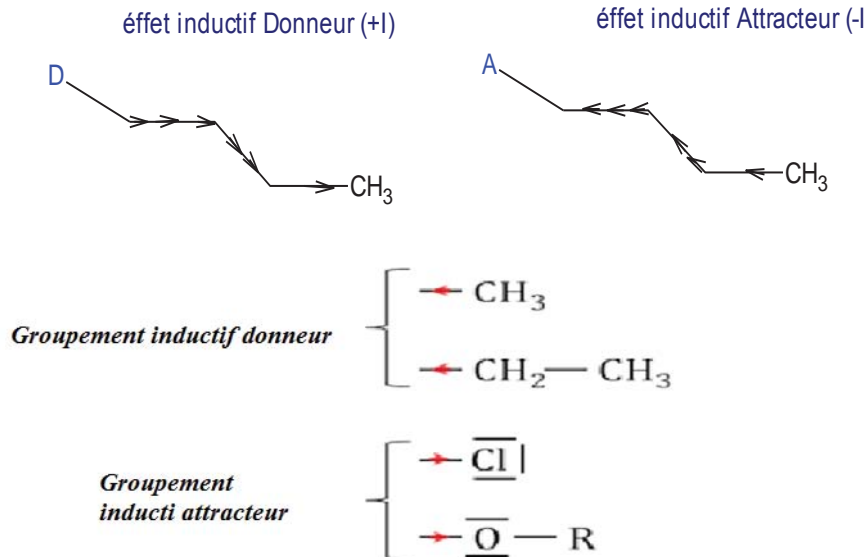
δ^+ représente une charge formelle positive.

On classe les atomes ou les groupements d'atomes qui provoquent ce phénomène de polarisation à distance en deux catégories :

Groupements à effet inductif donneur (**+I**).

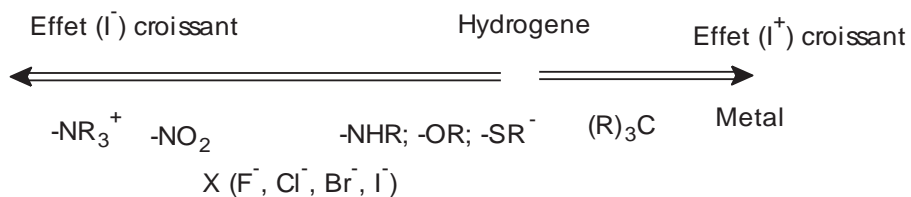
Groupements à effet inductif attracteur (**-I**).

~ Chimie organique ~



Les effets inductifs donneurs (notés +I), c'est-à-dire des atomes ou groupements donneurs (moins électronégatifs que le carbone) qui exercent un effet (+I). Exemple : les métaux (Na, Mg, ...), les groupes alkyles (CH₃, C₂H₅, (CH₃)₃C...)

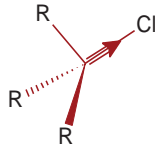
Les effets inductifs attracteurs (notés -I), c'est-à-dire des atomes ou groupements attracteurs (plus électronégatifs que le carbone) qui exercent un effet (-I). Exemples : F⁻, Cl⁻, Br⁻, OH⁻, NH₂⁻, CN⁻, NO₂⁻, CN⁻.



L'effet inducteur se transmet par la liaison σ Il s'amortit rapidement quand on s'éloigne du groupe donneur ou attracteur.

Remarque : Dans une molécule organique tout atome plus électronégatif que le carbone est - I

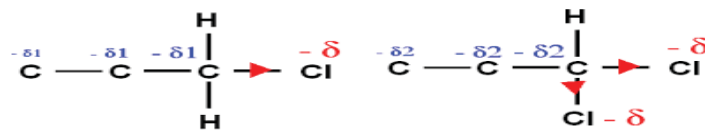
~ Chimie organique ~



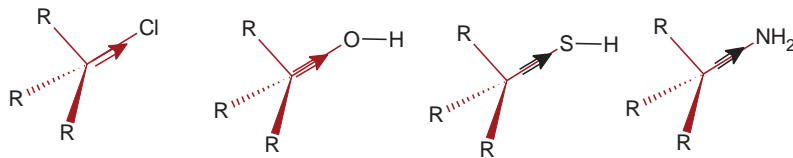
Halogènes: F > Cl > Br > I



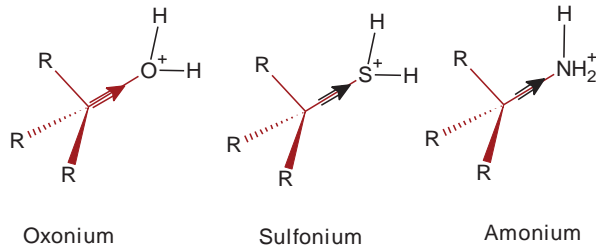
Effet inductif : Polarisation à distance des liaisons C-C



I.2.2 Effets inducteur attracteur - I



Ions positifs :

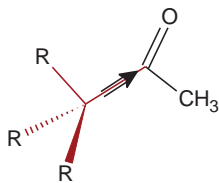


Oxonium

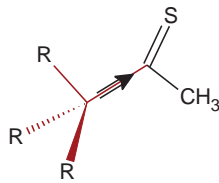
Sulfonium

Amonium

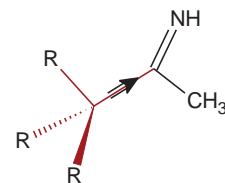
Effet inducteur attracteur - I : (carbones sp_2 et sp)



Dérivé carbonylé

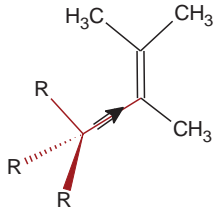


dérivé thiocarbonylé

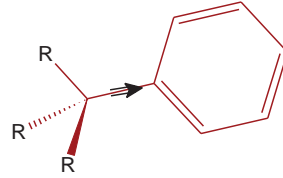


dérivé Azacarbonylé

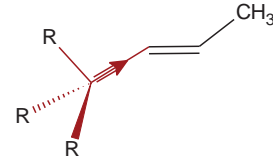
~ Chimie organique ~



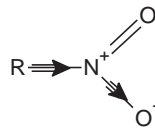
Éthylénique



aromatique



acétylénique

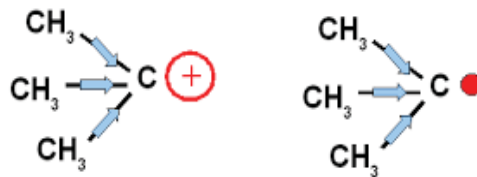


Effet inducteur attracteur - I :

Dérivé nitré : N a une charge + et attire le doublet de la liaison s C-N. Un des atomes O est (-I) : les effets (I) sont additifs.

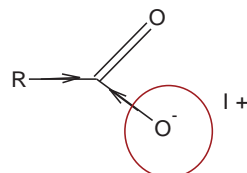
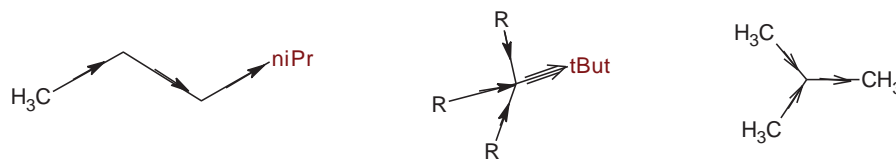
I.2.3 Effet inducteur donneur + I

Les radicaux alkyls sont inducteur donneur +I



Stabilisation d'un carbocation ou d'un radical tertiaire par effet donneur (Effet +I) par augmentation de la densité électronique sur l'atome de carbone

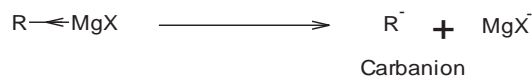
L'effet +I est d'autant plus marqué que le radical est plus gros



(I+) dans l'ion carboxylate

~ Chimie organique ~

Organomagnésien :

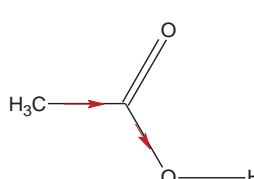
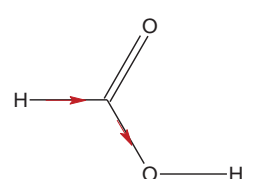
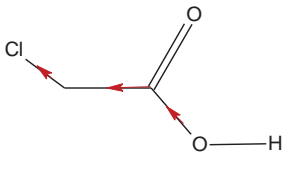


I.2.4 Influence de l'effet inductif sur l'acidité des acides carboxyliques :

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 diminuée.

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

Exemple :

		
PKa = 4,7	PKa = 3,8	PKa = 2,8

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

I.2.4.1 Effet inductif donneur (+I) : R-COOH

R-

H

H₃C-

H₃C-CH₂-CH₂-

~ Chimie organique ~

PKa	3,75	4,76	4,82
-----	------	------	------

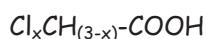
Le groupement alkyle induit un effet (+I) qui diminue l'acidité.

I.2.4.2 Effet inductif attracteur (-I) : Y-CH₂-COOH

Y-	H	Br	Cl	F	NO ₂ ⁻
PKa	3,17	2,90	2,87	2,59	1,68

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

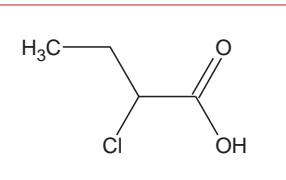
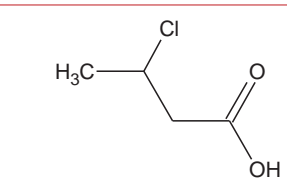
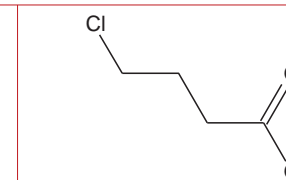
I.2.4.3 Influence du nombre d'atomes électronégatifs :



X	1	2	3
PKa	2,87	1,26	0,63

L'effet (-I) augmente avec le nombre d'atomes électronégatifs.

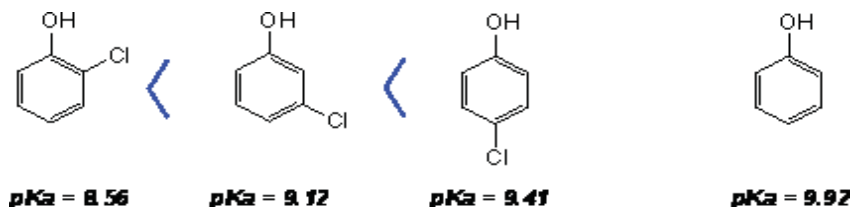
Propagation de l'effet inductif : R-COOH

		
PKa = 2,86	4,05	4,53

L'effet inductif décroît rapidement avec le nombre de liaisons C-C (effet nul au-delà de 3 à 4 liaisons).

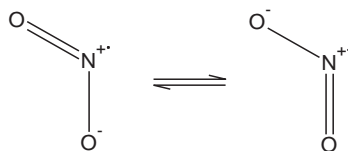
~ Chimie organique ~

Repérage : interpréter le résultat



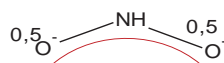
I.2.5 Conjugaison, résonance et mésomérie

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

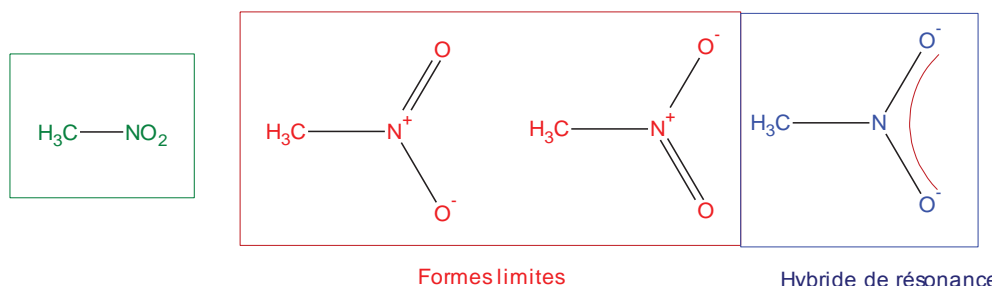


Ces deux structures ne diffèrent que par la localisation des électrons π ou n (doublet libre). On passe d'une formule à une autre par simple déplacement de ces électrons. Les 2 représentations de Lewis sont équivalentes et sont appelées structures de résonance ou formes mésomères.

La molécule réelle est appelée hybride de résonance : c'est une combinaison, une 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 :



~ Chimie organique ~



Remarque : Pour un composé donné, plus le nombre de formules mésomères est élevé, plus grande est la stabilité de celui-ci.

La mésomérie permet de décrire la délocalisation des électrons π , des doublets d'électrons libres n et des charges dans les molécules conjuguées.

Remarque : la conjugaison est l'alternance entre double et simple liaison dans les molécules insaturées.

I.2.5 Effet mésomère : Définition et classification :

I.2.5.1 Définition

Le déplacement des doublets d'électrons de liaison π ou des doublets non liants (n) crée au sein de la molécule des sites riches ou pauvres en électrons. C'est l'effet mésomère.

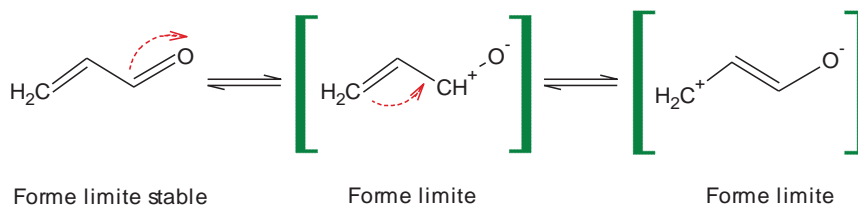
L'effet mésomère concerne:

- Les électrons π
- Les doublets d'électrons libres
- Les charges.

La transmission de l'effet mésomère est assurée par la conjugaison.

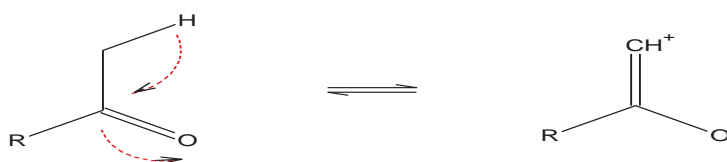
Remarque: Pour une molécule de départ, qui est neutre, toutes les formes mésomères doivent être globalement neutre (autant de charges (+) que de charges (-)).

~ Chimie organique ~

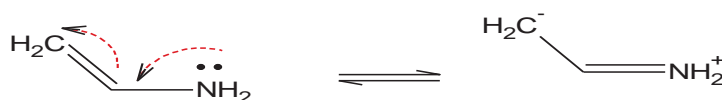


Contrairement à l'effet inductif, l'effet mésomère se propage à longue distance dans une chaîne affectée par la délocalisation des électrons : les $e - \pi$ étant plus mobiles que les $e\sigma$. L'effet mésomère est d'autant plus important que la molécule est conjuguée. On note deux types d'effets mésomères. Les effets donateurs d'électrons (+M) et les effets attracteurs d'électrons (-M) :

I.2.5.2 Classement des effets mésomères



Le groupe carbonyle a un effet mésomère attracteur (- M)



Le groupe amino a un effet mésomère donneur (+ M)

Effet -M Croissant

Effet +M Croissant

$\text{NO}_2, \text{SO}_2\text{R}, \text{COR}, \text{CO}_2\text{R}, \text{CO}(\text{NHR}), \text{H}, \text{X}, \text{OC}(\text{O})\text{OR}, \text{NHR}, \text{OR},$

Classement des effets mésomères

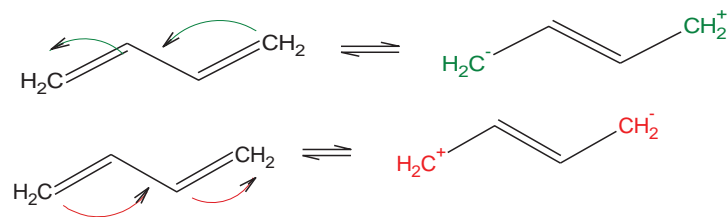
A nouveau, on note deux types d'effets mésomères :

Effet mésomère électroattracteur (-M)	Effet mésomère électrodonneur (+M)
<p>Exemple de système $\pi\sigma\pi$</p> <p>(avec $\chi_{A'} > \chi_A$)</p>	<p>Exemple de système $\pi\sigma p$</p> <p>D pour « donneur »</p>
<p>Groupements à effet -M</p>	<p>Groupements à effet +M</p>

I.2.5.3 Ecriture des formes mésomères :

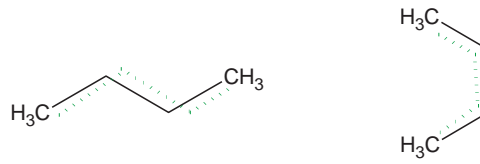
La mésomérie des systèmes insaturés : Les principaux systèmes conjugués :

- Electrons π :
-



Formes limites

~ Chimie organique ~

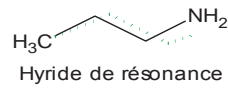


Hybride de résonance

- Electrons π et électrons n :

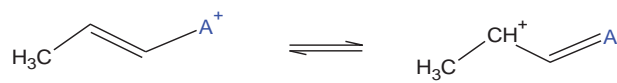


Formes limites

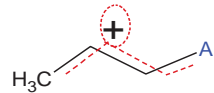


Hybride de résonance

- Electrons π et vacances électroniques :

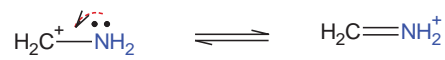


Formes limites

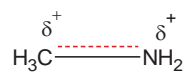


Hybride de résonance

- Electrons n et vacances électroniques :



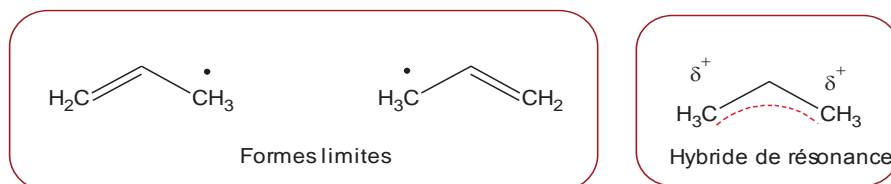
Formes limites



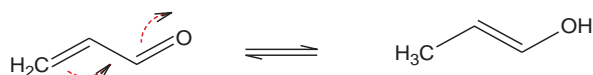
Hybride de résonance

~ Chimie organique ~

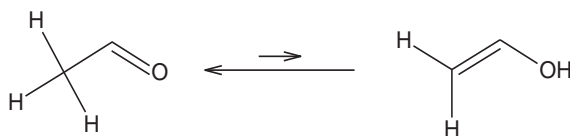
- Electrons π et électron célibataire :



I.2.6 Tautomérie : Contrairement à la mésomérie, la tautomérie est un équilibre entre deux isomères ayant une existence propre.



L'équilibre tautomère peut être plus ou moins déplacé vers l'une des deux structures en fonction de leur stabilité. Dans le cas de l'équilibre céto-énolique, l'espèce prépondérante est généralement la cétone, la double liaison C=O étant plus forte que la double liaison C=C. Cependant dans certains cas, la forme énol peut être favorisée



I.2.7 Résonance et Stabilisation :

La résonance des électrons π dans les molécules insaturées, des systèmes conjugués (aussi bien aliphatiques que cycliques); s'accompagne d'une stabilisation énergétique supérieure à celle des systèmes non conjugués.

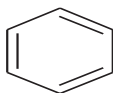
Les molécules représentées par plusieurs formes de résonance sont généralement plus stables et donc moins réactives que les molécules non conjuguées.

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

~ Chimie organique ~

L'énergie de résonance du benzène peut être déterminée à partir de la mesure de la chaleur d'hydrogénation de ce dernier.

I.2.8 Aromaticité de la molécule de benzène:



Règle de Hückel : une molécule est aromatique si :

Elle est monocyclique.

Elle est plane.

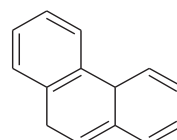
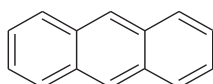
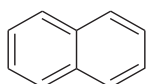
Elle est entièrement conjuguée.

Elle possède $(4n+2)$ électrons π dé-localisables (n entier : 0, 1, 2, 3...).

Les molécules cycliques planes possédant $(4n+2)$ électrons π ou π sont aromatiques. Ces molécules possèdent une grande stabilité en raison de la délocalisation des électrons π . Ces molécules sont donc peu réactives.

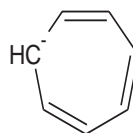
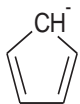
L'aromaticité est un concept applicable à d'autres molécules cycliques ne possédant pas obligatoirement un cycle benzénique:

Cette règle peut être étendue à des systèmes polycycliques :



(10 e-) dé-localisables $n = 2$ (14 e-) dé-localisables $n = 3$ (14 e-) dé-localisables $n = 3$

L'aromaticité s'applique aussi à des systèmes ioniques :

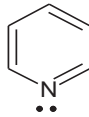


Anion cyclopentadiényle le doublet libre du carbone participe à la conjugaison $n=1$

Anion cycloheptatriényle $n=1$

~ Chimie organique ~

Cette règle peut être étendue à des systèmes hétérocycliques :

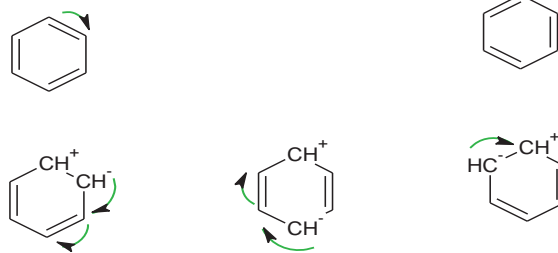


Pyridine le doublet libre de l'azote ne participe pas à la conjugaison



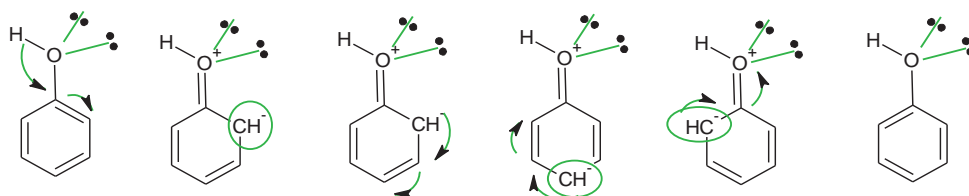
Thiophène l'un des doublets libre du soufre participe à la conjugaison

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

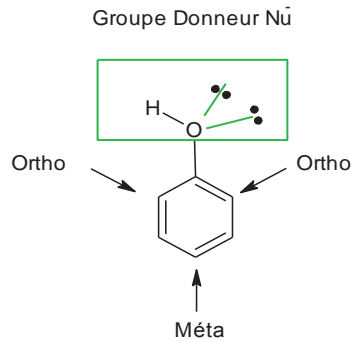


Les formes limites du benzène

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

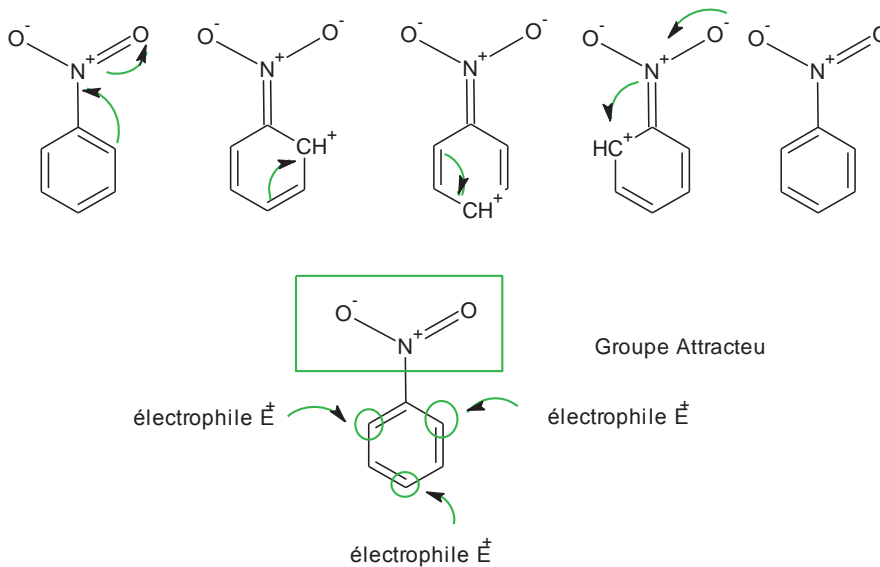


~ Chimie organique ~



Les formes limites du benzène

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



I.3 Cabanions, carbocations et radicaux

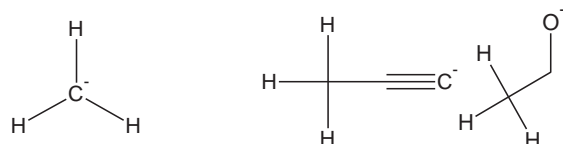
I.3.1 Définition



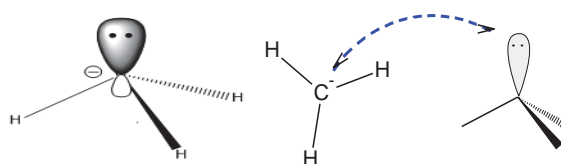
Les carbanions et carbocations sont les intermédiaires réactionnels qui jouent le rôle principal dans les réactions hétérolytiques.

I.3.2 Un carbanion est un anion dont la charge négative est portée par un atome de carbone :

Ex : CH_3^- ou $\text{CH}_3 - \text{C} \equiv \text{C}^-$ **mais pas** $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{O}^-$

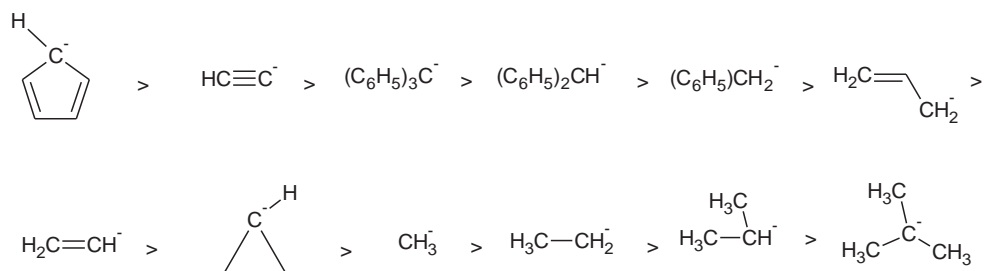


Le carbone chargé d'un carbanion conserve donc le doublet de la liaison rompue, et porte un doublet libre.

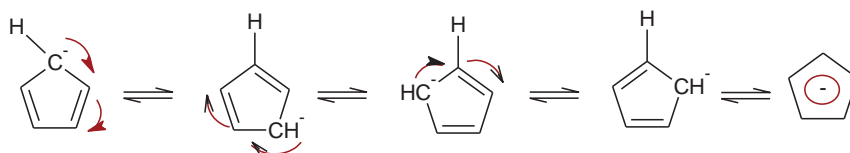


Quelques exemples :

~ Chimie organique ~



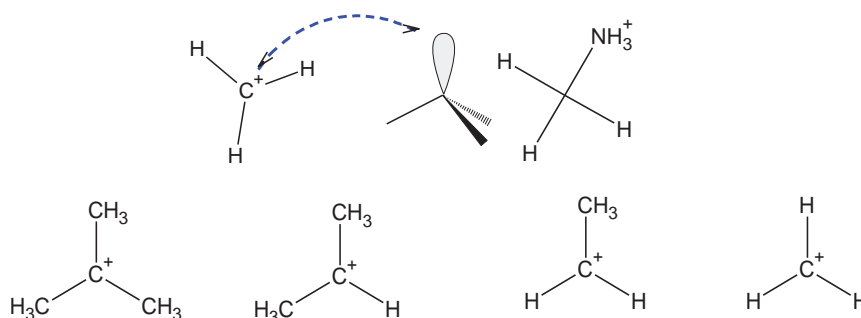
L'anion cyclopentadiényle est hautement stabilisé en raison de la **stabilisation aromatique** de l'anion avec cinq structures équivalentes.



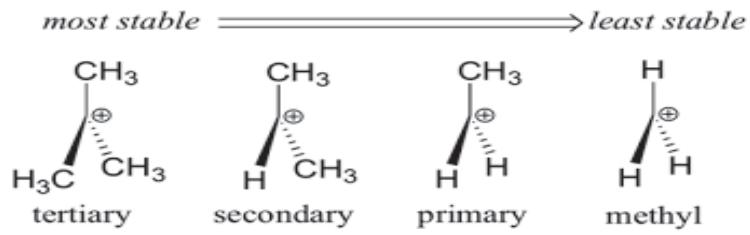
I.3.3 Un carbocation est un cation dont la charge positive est portée par un atome de carbone :

Ex : CH_3^+ ou $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}^+-\text{CH}_3$ **mais pas** $\text{CH}_3-\text{NH}_3^+$

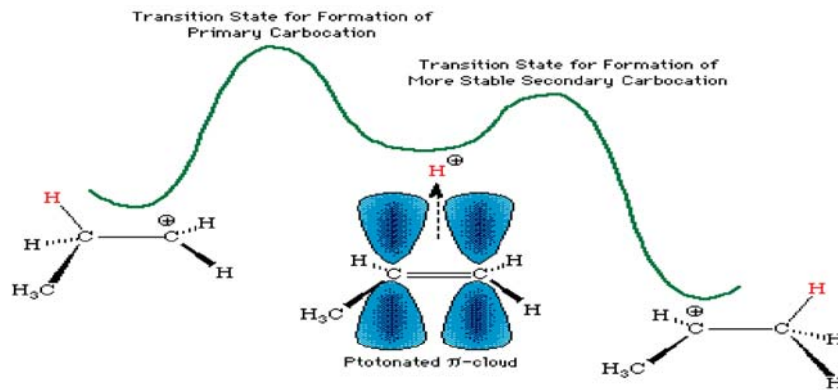
Le doublet de la liaison rompue demeure sur l'atome le plus électronégatif de sorte que le carbone chargé possède une case vide.



~ Chimie organique ~



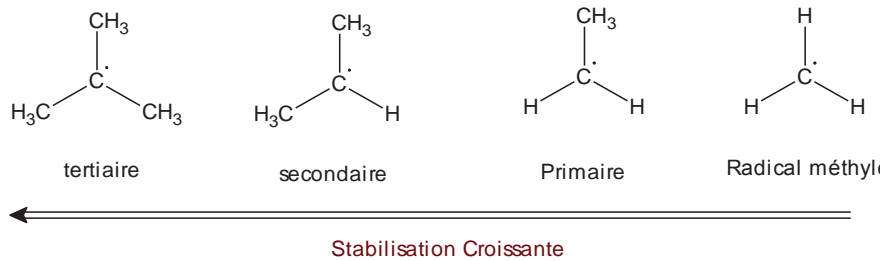
I.3.4 Transition possible



I.3.5 Automérie

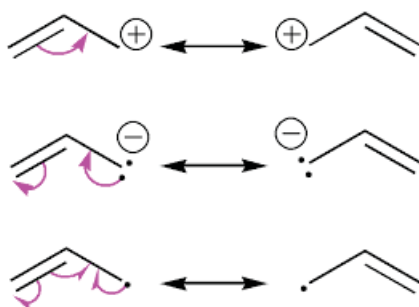


I.3.6 Les radicaux



I.3.7 Stabilité des intermédiaires réactionnels

Ce sont des intermédiaires instables, dont la durée de vie est très courte. Leur stabilité est d'autant plus grande que l'entourage du carbone chargé peut assurer une dispersion (par effet inductif) ou une délocalisation (par effet mésomère) de la charge.

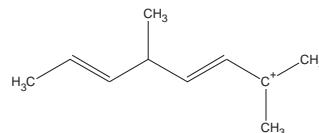
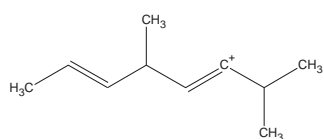
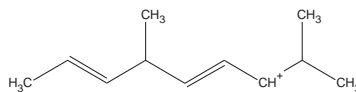
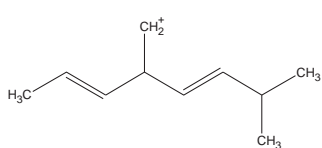


Repérage :

1) Cet ensemble de questions et réponses à choix multiple (QCM) sur la chimie organique se concentre sur les «intermédiaires de réaction».

1 Quel carbocation est le plus stable?

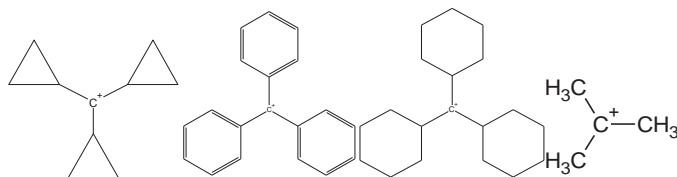
a) b) c) d)



~ Chimie organique ~

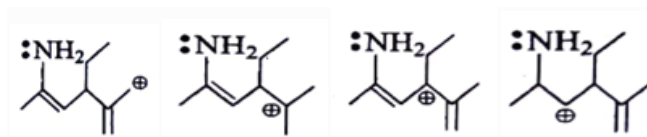
(b) : Explication: Ceci est stabilisé par une conjugaison étendue. Plus il y a de groupes méthyle adjacents, plus la stabilisation d'hyper-conjugaison est importante en raison du nombre accru de liaisons C - H adjacentes.

2) Lequel des éléments suivants est intermédiaire le plus stable?



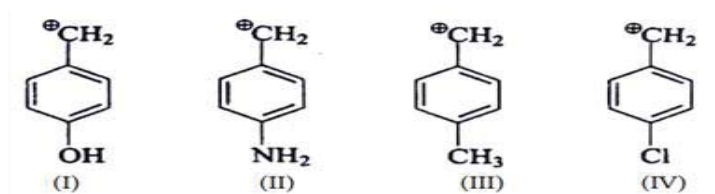
Parmi les suivants, quel est le cation le plus stabilisé?

a) b) c) d)



Disposez l'intermédiaire suivant en ordre décroissant de stabilité.

- a) I > II > III > IV
- b) II > IV > III > I
- c) II > I > IV > III
- d) II > I > III > IV



I.3.8 Notion de nucléophilie

I.3.8.1 La réactivité du nucléophile :

Maintenant que nous avons déterminé ce qui fera un bon groupe partant, nous allons maintenant envisager la **nucléophilie**. C'est-à-dire la force relative du

~ Chimie organique ~

nucléophile. La nucléophilie dépend de nombreux facteurs, notamment la charge, la basicité, le solvant, la polarisabilité et la nature des substituants.

Les nucléophiles peuvent être neutres ou chargés négativement. Dans les deux cas, il est important que le nucléophile soit une bonne base de Lewis, c'est-à-dire qu'il a des électrons qu'il souhaite partager.

Vous remarquerez qu'un atome réactif, tel que l'oxygène, chez une espèce neutre, peut également être un atome réactif chez une espèce à charge négative. Par exemple, le O dans OH^- est chargé négativement, mais le O dans H_2O est neutre

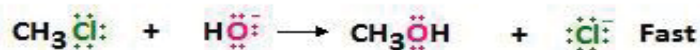
Nucléophiles non chargés (Neutre).

H_2O , NH_3 , RNH_2 , R_2NH , R_3N , ROH , RCOOH , RSH , PR_3

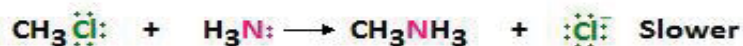
Nucléophiles charges

RO^- , NH_2^- , RHN^- , R_2N^- , RS^- , Cl^- , F^- , I^- , Br^- , CN^- , OH^- , RCO_2^- ,

Experiment #1



Experiment #2



I.3.8.2 Solvants et nucléophilie

En chimie générale, nous avons classé les solvants polaires ou non polaires. Les solvants polaires peuvent être subdivisés en solvants protiques et aprotiques.

~ Chimie organique ~

I.3.8.2.1 Solvants Protique

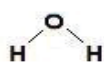
Un **solvant protique** est un solvant qui a un atome d'hydrogène lié à un oxygène ou à un azote. Quelques exemples de solvants protiques comprennent :

H_2O , ROH, RNH_2 et R_2NH , où l'eau est un exemple d'un solvant protique organique, et les alcools et les amides sont des exemples de solvants organiques.

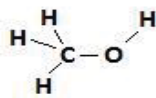
Le diagramme ci-dessous montre quelques exemples de solvants protiques que nous verrons.

Polar Protic Solvents

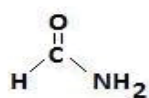
H_2O , ROH, RNH_2 , R_2NH



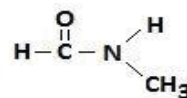
Water



Methanol

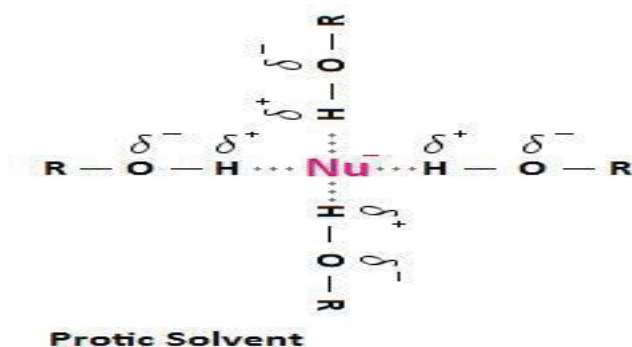


Formamide



N-Methylformamide

I.3.8.2.2 Les solvants protiques avantagent la solvation des ions négatifs.



I.3.8.2.3 Solvants aprotiques

Un **solvant aprotique** est un solvant dépourvu d'hydrogène à polarisation positive. Le diagramme suivant illustre plusieurs solvants aprotiques polaires avec lesquels vous devez vous familiariser.

~ Chimie organique ~

Polar Aprotic Solvents



Acetone



Ethananitrile (Acetonitrile)



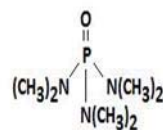
N,N-Dimethylformamide (DMF)



Dimethyl sulfoxide (DMSO)



Nitromethane



Hexamethylphosphoric triamide (HMPA)

Les solvants aprotiques, comme les solvants protiques, sont polaires mais, faute d'hydrogène polarisé positivement, ils ne forment pas de liaisons hydrogène avec le nucléophile anionique. Le résultat, en ce qui concerne la solvation, est une interaction relativement faible entre le solvant aprotique et le nucléophile.

La conséquence de cette interaction affaiblie est double.

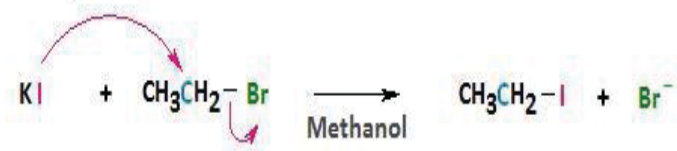
- Premièrement, en utilisant un solvant aprotique, nous pouvons augmenter la réactivité du nucléophile. Cela peut parfois avoir des effets dramatiques sur la vitesse à laquelle une réaction de substitution nucléophile peut se produire. Par exemple, si l'on considère la réaction entre le bromoéthane et l'iodure de potassium,



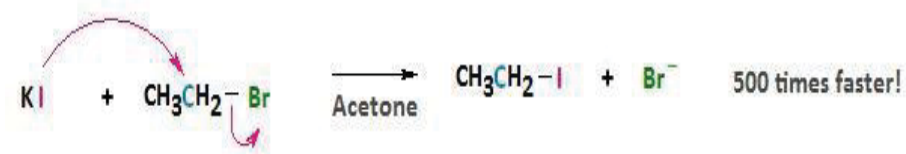
La réaction se produit 500 fois plus rapidement dans l'acétone que dans le méthanol.

~ Chimie organique ~

Example - Protic Solvent

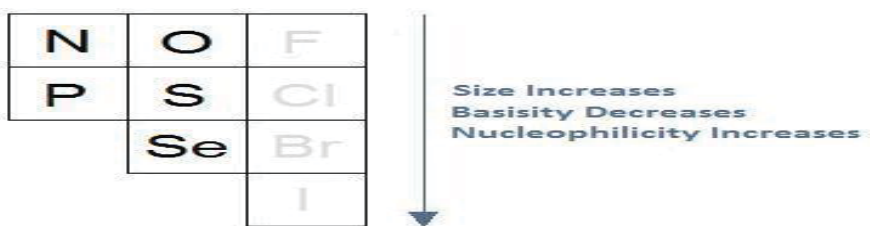


Example - Aprotic Solvent



I.3.8.2.4L'augmentation de la taille atomique augmente la nucléophilie

Que se passe-t-il lorsque nous gravissons une colonne, lorsque nous examinons *des nucléophiles non chargés*? Il s'avère que, dans le cas des nucléophiles non chargés, la taille dicte la nucléophilie. En effet, les plus gros éléments ont des nuages d'électrons plus gros, plus diffus et plus polarisables. Ce nuage facilite la formation d'un chevauchement orbital plus efficace dans l'état de transition des réactions de substitution nucléophile bimoléculaire ($\text{S}_{\text{N}}2$), ce qui donne un état de transition moins énergétique et une substitution nucléophile plus rapide.



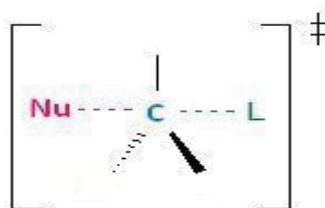
Examples of Uncharged Nucleophiles



I.3.8.2.5 Les nucléophiles à encombrement stérique réagissent plus lentement

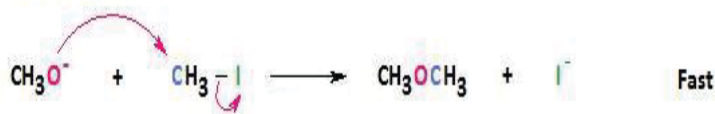
Dans la section **Cinétique des réactions de substitution nucléophile**, nous avons appris que l'état de transition S_N2 est très encombré. Rappelons qu'il y a un total de 5 groupes autour du centre électrophile.

S_N2 Transition State

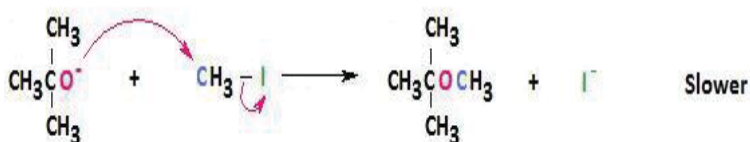


Pour cette raison, les nucléophiles à encombrement stérique réagissent plus lentement que ceux qui n'ont pas d'encombrement stérique.

Nucleophile



Sterically Hindered Nucleophile



I.3.9.3 Repérage :

Quel nucléophile halogène est le plus faible dans les solvants polaires et aprotiques?

- a) I^- ; b) F^- ; c) Cl^- ; d) Br^-

Réponse: Explication: Dans les solvants polaires et aprotiques, I^- le plus faible et ceci est inversé dans les solvants polaires et protiques.

~ Chimie organique ~

Repérage :

Quel réactif est un bon nucléophile?

- a) NH_3 ; b) BH_3 ; c) Br_2 ; d) HBr

Repérage :

Laquelle des affirmations suivantes est vraie à propos de l'ammoniac et de l'eau?

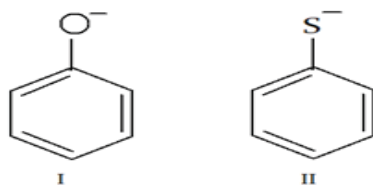
- a) l'ammoniac est plus basique et plus nucléophile que l'eau
b) l'ammoniac est moins basique et moins nucléophile que l'eau
c) l'ammoniac est plus basique mais moins nucléophile que l'eau
d) l'ammoniac est moins basique mais plus nucléophile que l'eau

Réponse: Explication: parce que l'oxygène est plus électronégatif que l'azote, il tient ses paires solitaires plus étroitement que l'azote, et est donc moins susceptible de donner ses paires solitaires pour former une liaison covalente avec un atome de carbone lors d'une attaque nucléophile.

Repérage :

Lequel des énoncés suivants est vrai au sujet des deux molécules anioniques suivantes?

- a) I est plus basique et plus nucléophile que II
b) I est moins basique et moins nucléophile que II
c) I est plus basique mais moins nucléophile que II
d) I est moins basique mais plus nucléophile que II



~ Chimie organique ~

Réponse

Réponse: c

Explication: Les atomes plus gros font de meilleurs nucléophiles en raison de la polarisabilité, donc II contenant S sera plus nucléophile que I mais moins basique.

Repérage :

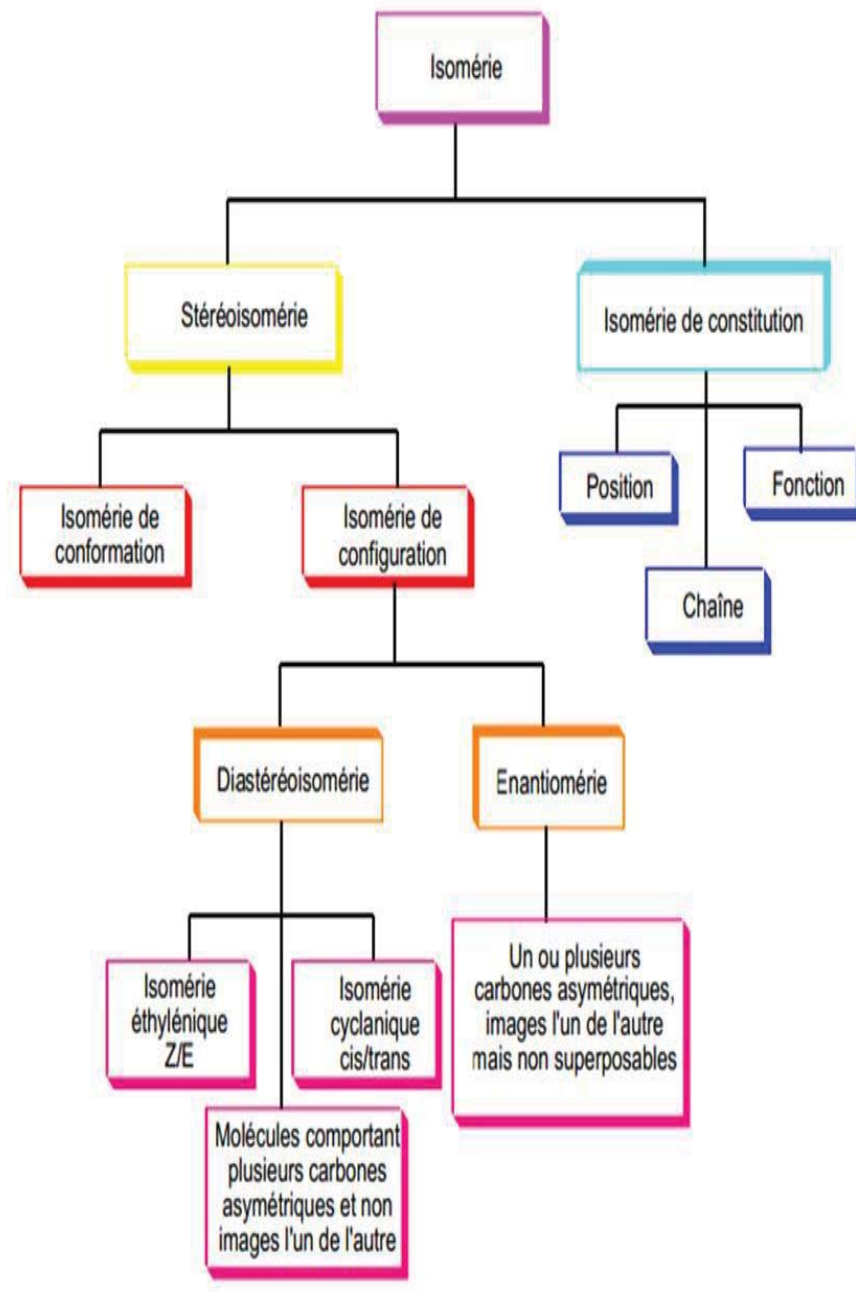
Lequel des éléments suivants ne peut pas réagir en tant que nucléophile?

a) CH_3NH_2 ; b) $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$; c) $(\text{CH}_3)_3\text{N}$; d) $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$

Réponse:

Explication: Le nucléophile donne un électron aux électrophiles et il n'y a pas de paire isolée présente sur l'azote $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$, donc le don d'électron n'est pas possible.

I.4 Isomérisation



I.4.1 Isomérisie de constitution (ou structurale)

Les **isomères de constitution** sont des isomères (même formule brute), mais dont la formule développée est différente.

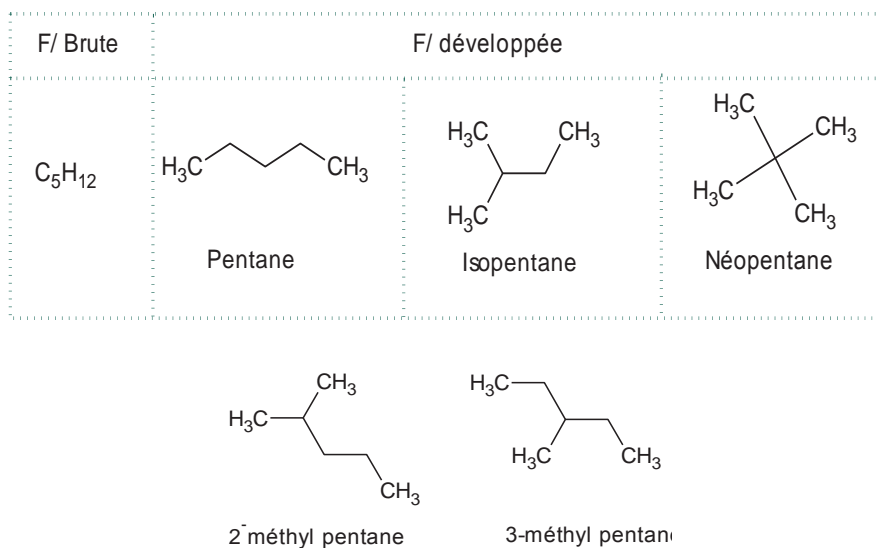
Cette isomérisie de constitution (connexion différente entre les atomes) comprend plusieurs formes :

- Isomérisie de chaîne,
- Isomérisie de position,
- Isomérisie de fonction,

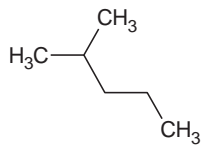
La « topographie » des structures développées permet de les différencier. Il existe 4 catégories d'isomères de constitution :

I.4.1.1 Isomères de chaîne (squelette) :

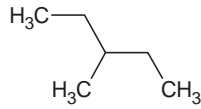
Ce sont des isomères de constitution possédant la même formule brute mais de formule développée (squelette carboné) différentes.



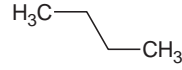
~ Chimie organique ~



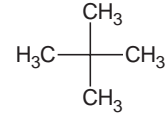
2-méthyl pentane



3-méthyl pentane



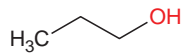
n-butane



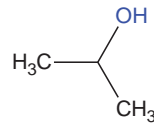
Isobutane

I.4.1.2 Isomères de position :

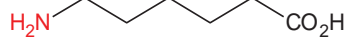
Les isomères de position sont des isomères de constitution qui possèdent le même squelette carboné mais dont les mêmes groupements fonctionnels sont situés à des positions différentes.



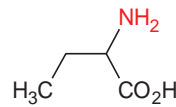
Propan - 1 - ol



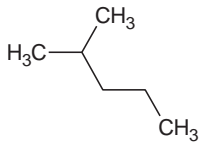
Propan - 2 - ol



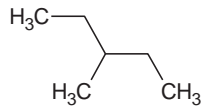
Acide - 4 - aminobutanoïque



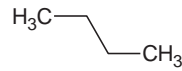
Acide - 2 - aminobutanoïque



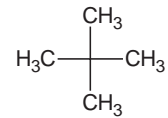
2-méthyl pentane



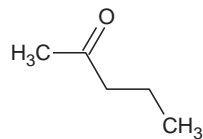
3-méthyl pentane



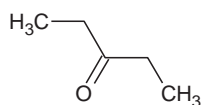
n-butane



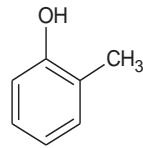
Isobutane



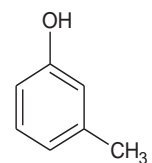
Pentane -2- one



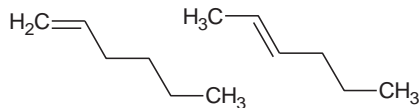
Pentane -3- one



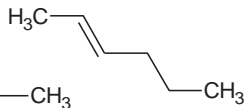
2-méthyl phénol



3-méthyl phénol



Hex -1- ène



Hex -2- ène

~ Chimie organique ~

Les propriétés chimiques des isomères de position sont proches en générale, mais leurs propriétés physiques (températures de fusion et d'ébullition, masses volumiques, spectres d'absorption ...) sont différentes.

(Position de la double liaison) :

Le but-1-ène $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH=CH}_2$

Le but-2-ène $\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH}_3$

Formule moléculaire : $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ Isomères de position (position de la fonction OH) :

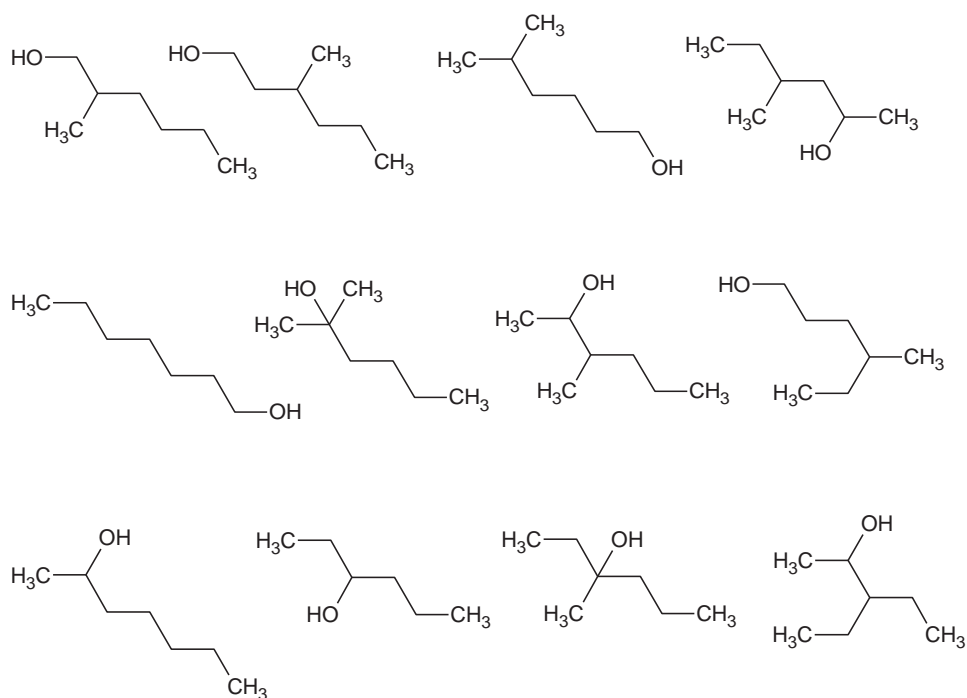
Le propan-1-ol

$\text{CH}_2(\text{OH})\text{-CH}_2\text{-CH}_3$

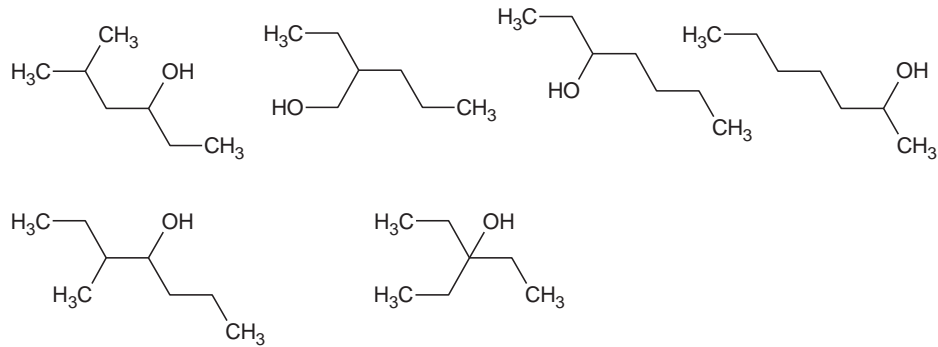
Le propan-2-ol

$\text{CH}_3\text{-CH}(\text{OH})\text{-CH}_3$

Heptanol

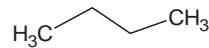
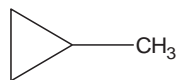
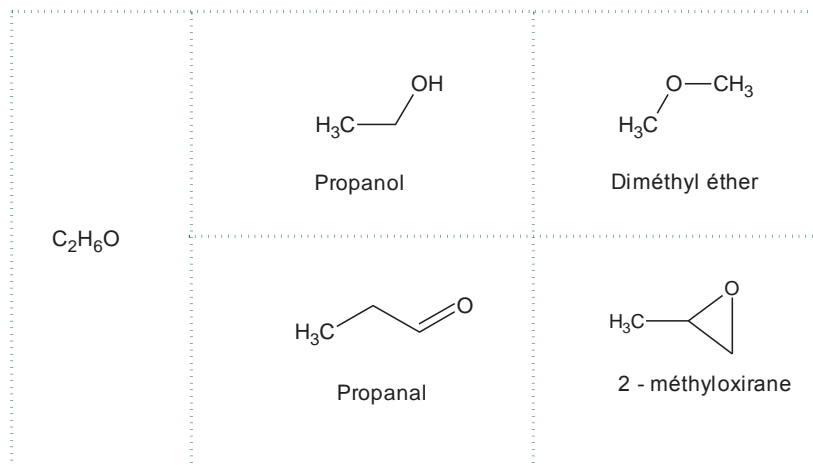


~ Chimie organique ~



I.4.1.3 Isomères de fonction

les isomères de fonction sont des isomères de constitution qui possèdent ou non la même chaîne carbonée mais ayant des fonctions chimiques différentes.

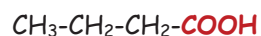


Butane

~ Chimie organique ~

Formule moléculaire : $C_4H_8O_2$ Isomères de fonction

L'acidebutanoïque (groupement fonctionnel acide carboxylique)



3) le 1,4-di ol but-2-ène (groupements fonctionnels alcène et alcool)



3) le 3-hydroxybutanal (groupements fonctionnels alcool et aldéhyde)



I.4.1.4 Cas particulier: Effet mésomère

Définition et classification :

Le déplacement des doublets d'électrons de liaison π ou des doublets non liants (n) crée au sein de la molécule des sites riches ou pauvres en électrons. C'est l'effet mésomère.

L'effet mésomère concerne :

- Les électrons π
- Les doublets d'électrons libres
- Les charges.

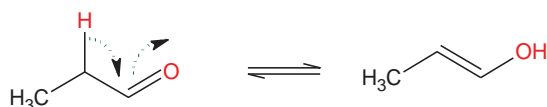
La transmission de l'effet mésomère est assurée par la conjugaison.

- **la tautomérie**

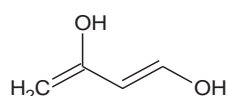
Deux tautomères sont deux isomères de fonction en équilibre entre eux, en règle générale par déplacement d'un atome d'hydrogène (proton : H^+) l'inter conversion s'appelle tautomérisation.

Cette isomérisation est liée à un équilibre chimique entre deux structures : Équilibre « **céto-énolique** »

~ Chimie organique ~



Transformation **énol /aldéhyde** (tautomérie) : migration 1,3 d'un hydrogène
Un composé contenant un groupe carbonyle (C=O) est normalement en équilibre rapide avec un tautomère **énol**, qui contient une paire d'atomes de carbone doublement liés adjacents à un groupe hydroxyle (-OH) : $C=C(OH)C=C-OH$.



- La forme céto prédomine à l'équilibre pour la plupart des cétones.
- Néanmoins, la forme énol est importante pour certaines réactions.
- L'intermédiaire déprotoné dans l'inter conversion des deux formes, appelé anion énoate, est important dans la chimie du carbonyle (C=O), en grande partie parce qu'il est un nucléophile fort (littéralement qui aime les noyaux, donc les charges positives), i.e. qui donne des électrons à un attaque (attiré par les charges négatives) pour former une liaison chimique.

Ce processus intervient dans le comportement des acides aminés et des acides nucléiques, deux des éléments fondamentaux de la vie.

La tautomérie, omniprésente en chimie organique, est associée à des molécules polaires et à des ions contenant des groupes fonctionnels au moins faiblement acides.

Le plus souvent, les tautomères existent par paires.

Le proton est localisé à l'une des deux positions.

La forme la plus courante est la transformation d'un groupement fonctionnel en un autre, le plus souvent par déplacement concomitant d'un atome d'hydrogène et d'une liaison π (liaison double ou triple) :

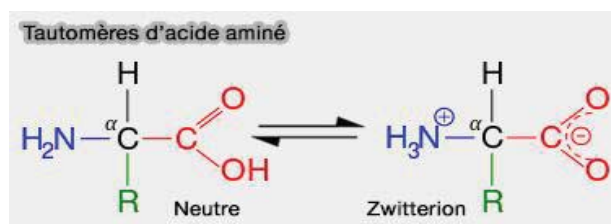


~ Chimie organique ~



- **acide aminé/carboxylate d'ammonium**, qui s'applique aux blocs de construction des protéines.

Cette tautomérisation déplace le proton à plus de deux atomes, produisant un zwitterion plutôt que de déplacer une double liaison :



I.4.2 Stéréo-isomérie

Définition : Les stéréo-isomères sont des composés de même formule moléculaire et de même connectivité (contrairement aux isomères de constitution), mais ils diffèrent par l'arrangement spatial de leurs atomes ou groupes d'atome.

I.4.2.1 Les stéréoisomères de conformation

sont des stéréoisomères qui ne se différencient que par la rotation autour d'une liaison simple (liaison σ), c'est-à-dire sans rupture de liaisons.

La liaison σ possède une symétrie axiale dont l'axe est un axe de rotation. La liaison σ permet donc une libre rotation autour de son axe. Ceci est vrai pour les liaisons σ : C-C, C-O, C-N

La conformation d'une molécule est la forme qu'elle prend dans l'espace selon certains critères (Haworth 1929):

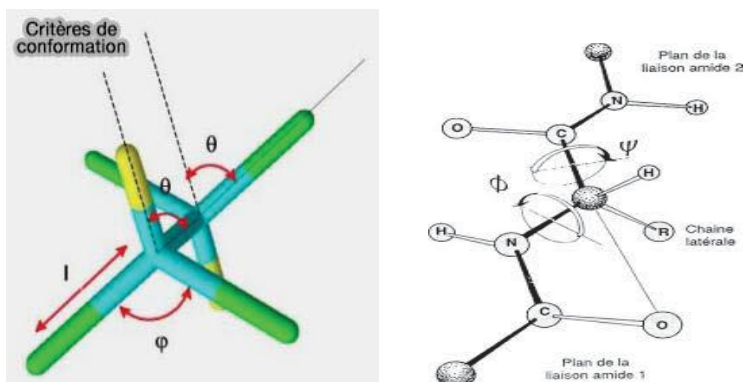
- les longueurs des liaisons l ,
- les angles de flexion φ ,

~ Chimie organique ~

- les angles dièdres de rotation (θ) autour des liaisons simples.

On peut trouver plusieurs définitions pour ces molécules : **conformères** ou **rotamères**.

- Soit, les **conformères** ou **rotamères** représentent les différentes conformations d'une molécule suite de cette rotation.
- Soit, souvent, ce terme définit le stéréo-isomère à la conformation la plus stable, c'est-à-dire celui dont l'énergie potentielle est la plus basse.



Isomérisme de conformation

Les liaisons **C-C** sont des liaisons simples, L'étude de ces différentes conformations est appelée **analyse conformationnelle**.

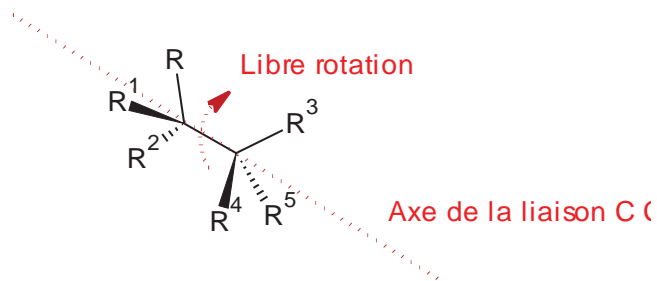
Il y a possibilité de rotations autour de ces liaisons.

En fonction de ces rotations, la molécule adopte différentes conformations. Du fait des interactions interatomiques qui existent,

Toutes les conformations d'un composé ne sont pas identiques.

Pour la représentation des différentes conformations on peut utiliser soit les formules en perspectives soit la projection de Newman.

Perspective :

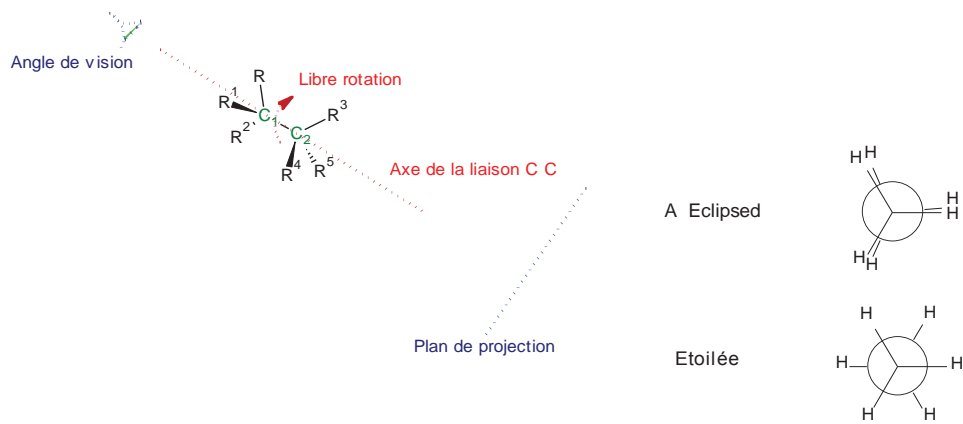


Projection de Newman

La représentation de Newman est en fait une projection de ce que voit un observateur qui regarde une liaison suivant l'axe d'une liaison Carbone-Carbone.

Représentation de Newman Enfin, la représentation de Newman est en fait une projection de ce que voit un observateur qui regarde une liaison suivant l'axe d'une liaison Carbone-Carbone.

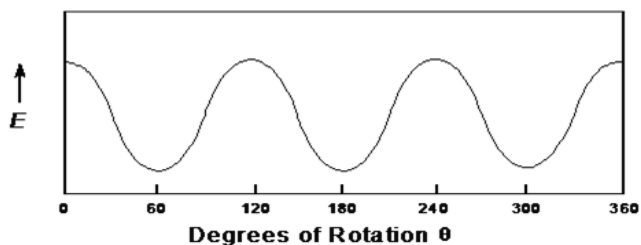
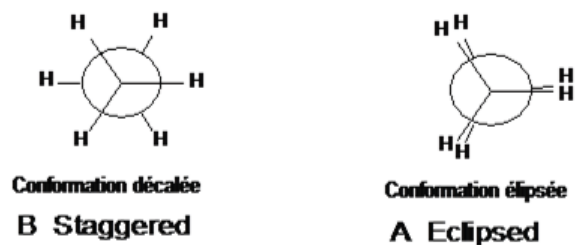
L'atome de derrière est masqué par un gros disque intercalé entre l'atome de devant et celui de derrière ; les liaisons qui « arrivent » à cet atome situé derrière s'arrêtent au bord du disque.



Entre chacune de ces deux conformations il en existe une infinité d'autres. A chacune de ces conformations est associée une énergie.

~ Chimie organique ~

Une molécule adoptera toujours préférentiellement la conformation la plus stable



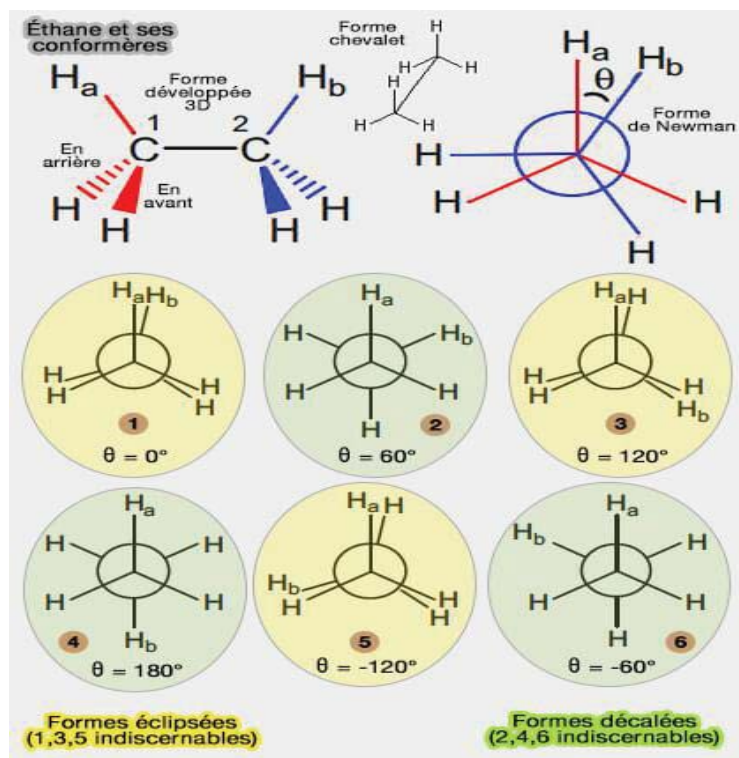
- Les variations d'énergie d'un conformère à l'autre sont faibles. Il y a donc toujours inter conversion et il n'est pas possible d'isoler un conformère d'un autre.

Exemple d'étude : éthane

Dans la figure de l'éthane ci-contre, on laisse *C1* fixe et on fait tourner *C2* de 360° autour de l'axe *C1-C2*.

On passe par 6 configurations achirales, qui possèdent un axe de symétrie, en tournant chaque fois de 60°.

On les représente souvent sur un diagramme en prenant en abscisse l'angle du dièdre formé par les carbones et en ordonnée l'énergie potentielle.



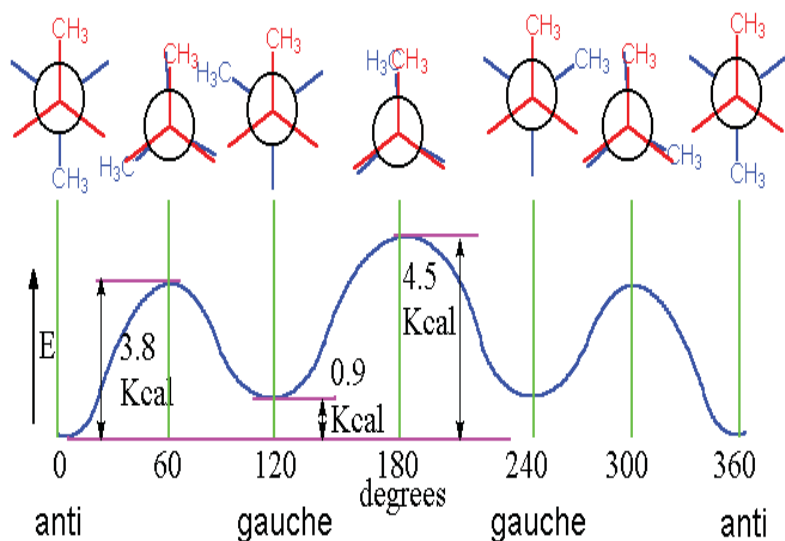
Les conformations 1, 3 et 5 sont dites éclipsées, les éléments sont placés les uns derrière les autres (rotation à 0° - syn -) : pour plus de commodité sur les représentations, on déplace légèrement les atomes, sinon on ne les verrait pas du tout (éclipse).

Les conformations 2, 4 et 6 sont dites décalées, ou gauches, ce qui n'a rien à voir avec la droite ou la gauche, mais qui vient du verbe gauchir, i.e. tordre, ce qui veut dire que les atomes ne sont pas dans un même plan, lorsque les éléments sont en rotation de 60° l'un par rapport à l'autre.

« Les trois formes éclipsées, comme les trois formes décalées, sont indiscernables, donc il n'existe seulement que deux stéréoisomères de l'éthane ».

La conformation décalée est beaucoup plus stable que l'éclipsée, les électrons de liaison sont décalés dans 99% des cas.

~ Chimie organique ~



Exemple d'étude : 1,2-dichloréthane

Par contre lorsque les atomes sont différents, par exemple pour le **1,2-dichloréthane** (H et Cl), on retrouve plusieurs stéréoisomères différents.

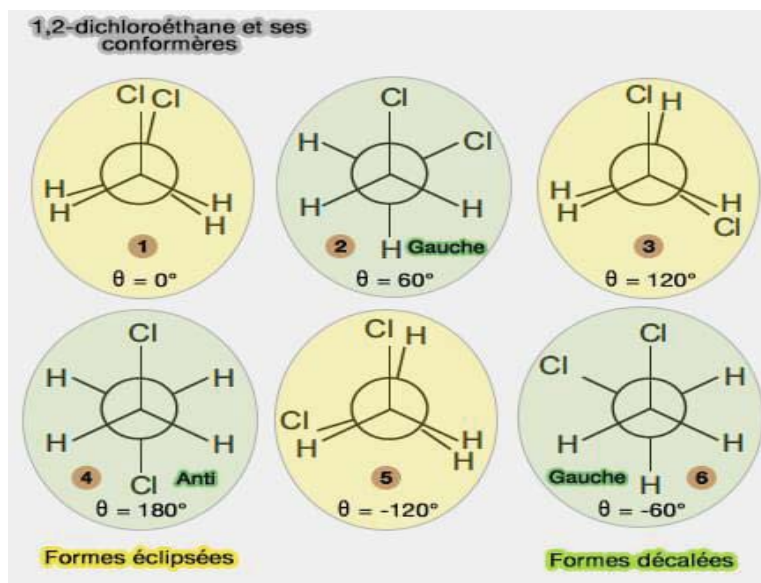
On retrouve les formes décalées :

- deux formes gauche (les Cl - Cl sont à 60°)
- une forme anti, forme décalée spéciale, dans laquelle si les Cl - Cl sont à 180° l'un par rapport à l'autre.

Les formes éclipsées peuvent aussi être appelée pseudo-éclipsées. Pour préciser, deux éclipsés H-H,

- un éclipsé Cl-Cl.

Les énergies sont différentes selon les conformères.



Composé cyclique

Dans les composés cycliques, la fermeture de la chaîne sur elle-même ne permet pas de maintenir l'angle à la valeur optimale de $109^\circ 28''$ pour le carbone tétraédrique (*conformations des cycloalcanes*), et empêche les rotations de 360° autour de chaque carbone.

On parle de tension de cycles (**ring strain**) qui est une combinaison entre :

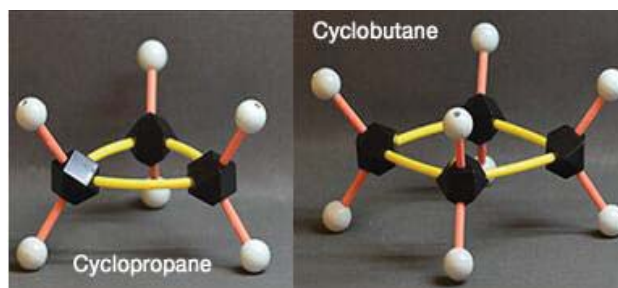
- la **contrainte d'angle** (ou contrainte de Baeyer, du nom du chimiste allemand **Adolf von Baeyer** - 1835-1917 -, prix Nobel en 1905), i.e. recouvrement optimal des orbitales atomiques à $109^\circ 28''$;
- la **contrainte de torsion** (ou tension de Pitzer, du nom du scientifique américain **Kenneth SanbornPitzer** - 1914-1997 -), i.e. contrainte lorsque des atomes séparés par trois liaisons sont placés dans une conformation éclipsée au lieu de la conformation décalée plus stable ;
- la **tension transannulaire** (ou contrainte de van der Waals, du nom du scientifique néerlandais **Johannes Diderik van der Waals** - 1837-1923 -), contrainte résultant de la répulsion de van der Waals lorsque deux

~ Chimie organique ~

substituants dans une molécule se rapprochent l'un de l'autre d'une distance inférieure à la somme de leurs rayons de van der Waals : cette contrainte est liée à l'**encombrement stérique** (disposition et le volume d'une partie d'une molécule par rapport à une autre partie).

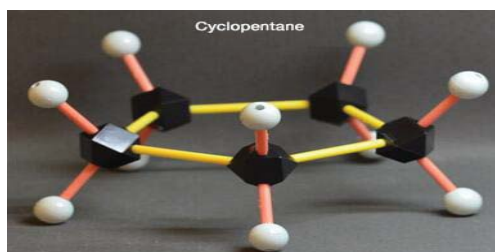
Les cycles à 3 carbones et à 4 carbones se présentent sous une seule conformation par les fortes contraintes angulaires et stériques :

- Le **cyclopropane** (C_3H_6) est très instable (triangle à angle de 60° à comparer 109° classique entre les carbones).
- Le **cyclobutane** (C_4H_8) est sous forme plissée (les 4 carbones ne sont pas dans le même plan).



Les cycles à 5 carbones (**cyclopentane** : C_5H_{10}) ne peuvent que se distordre légèrement.

- Ils prennent une forme "enveloppe" (ou demi-chaise) par diminution des contraintes stériques imposée par la position éclipsée de tous les composants du cycle et les angles de 108° plus proches de l'angle canonique entre les carbones.
- Les 4 carbones sont dans le même plan et le cinquième au dehors, les hydrogènes sont orientés à l'extérieur du cycle.

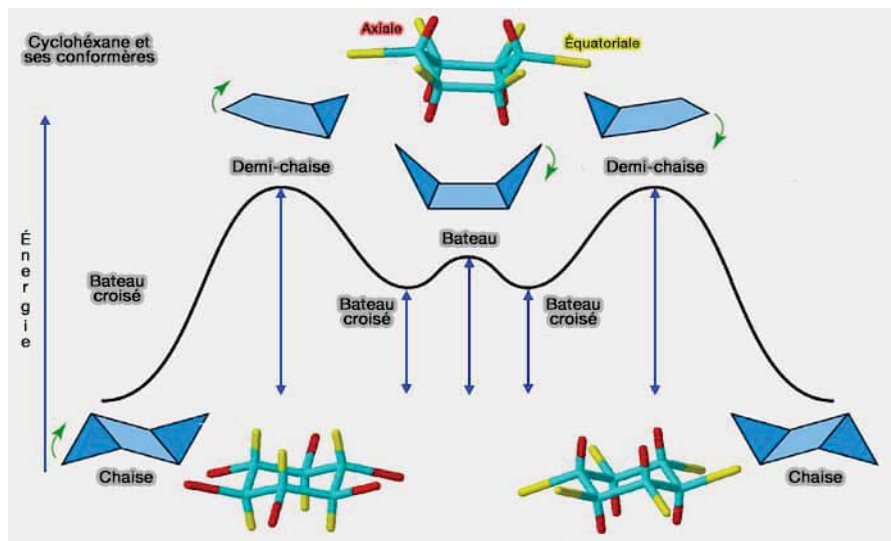


~ Chimie organique ~

Pour les cycles de plus grande taille, les déformations sont possibles pour minimiser les contraintes entre chacun des carbones.

Dans le cas du **cyclohexane** (C_6H_{12}), dont la forme devrait être hexagonale, trois configurations sont remarquables :

- deux formes chaises - chaise et chaise inversée - (tous les substituants sont décalés), les plus stables, qui sont des conformations dites rigides; toutes les autres sont dites flexibles.
- la forme bateau dans laquelle se produit un basculement d'une des branches du cycle qui permet le passage d'une chaise à l'autre



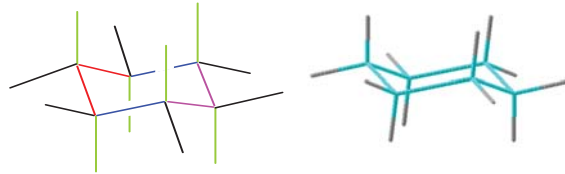
- pour Atteindre les conformères éclipsés, les molécules doivent absorber grâce à des collisions l'énergie cinétique d'autres molécules.

Stéréoisomères de conformation : Le cas du cyclohexane

Conformation Chaise et Bateau



Dessiner un cyclohexane en conformation Chaise avec les atomes d'hydrogène

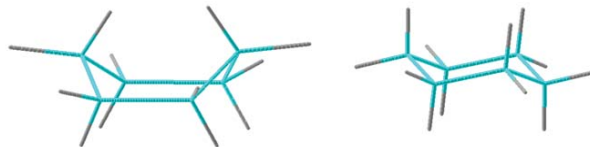
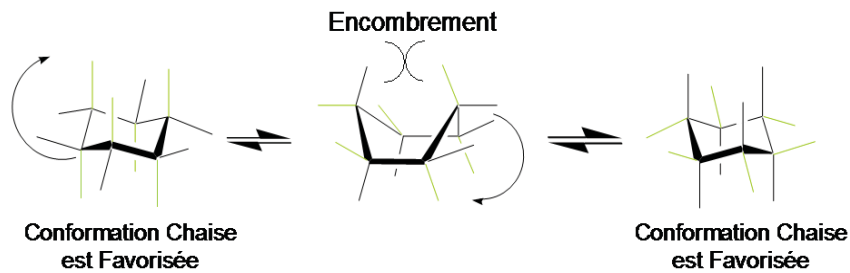


Position Axiale

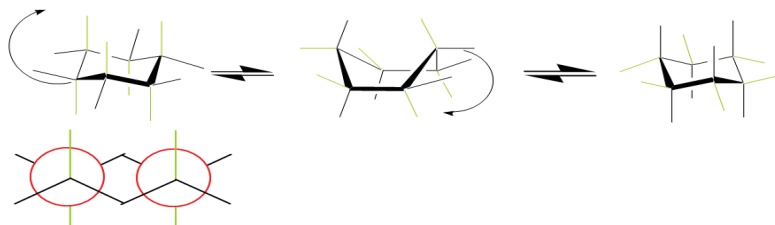
Position équatoriale

Le cas du cyclohexane

Conformation Chaise et Bateau avec les atomes d'hydrogène



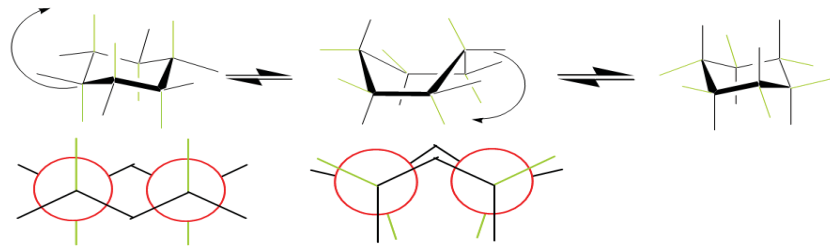
Représentation en Newman



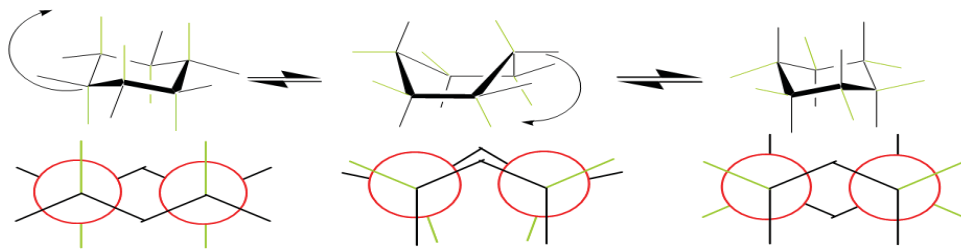
~ Chimie organique ~



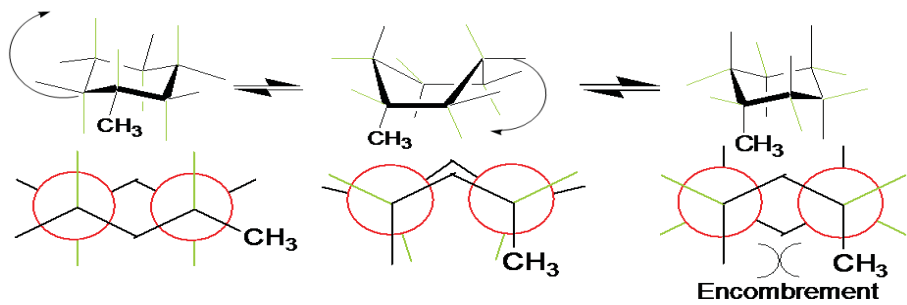
Représentation en Newman



Représentation en Newman



Représentation en Newman avec un groupement



~ Chimie organique ~

Conformation avec un groupement en position axiale peu favorisée (moins stable qu'en position équatoriale)

conformation	désignation	Stabilité relative
	Eclipsée syn	Très instable
	Décalée gauche	stable
	Eclipsée gauche	Peu stable
	Décalée	anti

I.4.2.2 Projection de Fischer

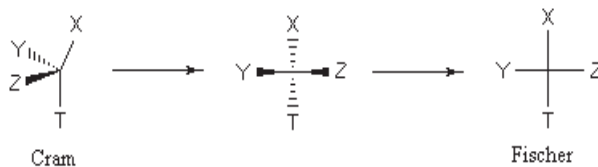
La convention de Fischer est plus utilisée par les biochimistes que par les chimistes. Elle permet une simplification très significative de la nomenclature des monosaccharides.

Le chimiste allemand E. Fischer (prix Nobel 1902) à qui l'on doit notamment la détermination de la stéréochimie complète du glucose, ainsi que le modèle "clé-serrure" (en anglais : *lock-key*) est le créateur d'un mode de représentation très utilisé dans la chimie des sucres. Les conventions sont les suivantes :

Convention de Fischer

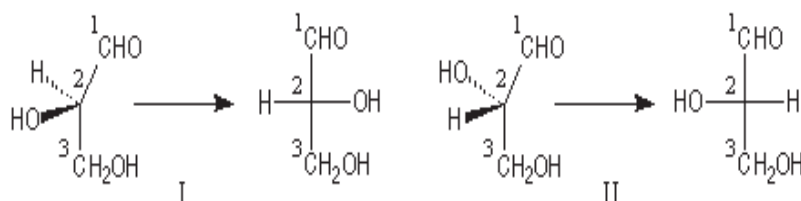
La molécule doit être observée dans une position bien précise:

- le squelette carboné est vertical.
- la fonction la plus oxydée (aldéhyde ou cétone) est orientée vers le haut.
- les liaisons entre carbones s'éloignent de l'observateur (chaîne carbonée vers l'arrière).
- dans cette position, les atomes formant l'alcool secondaire sont liés horizontalement au carbone asymétrique et sont dirigés vers l'observateur.



~ Chimie organique ~

Les oses les plus simples sont le (2*R*)-2-hydroxypropanal (I) et son énantiomère le (2*S*)-2-hydroxypropanal (II). Ils sont représentés ci-dessous en utilisant la représentation de Cram et la projection de Fischer. Ces sucres sont encore appelés *glycéraldéhydes*.



La **nomenclature D, L** de Fischer peut être reliée à ce système de projection.
Configuration absolue

Dans le cas du glycéraldéhyde, c'est la position du groupe -OH de l'alcool secondaire qui détermine l'appartenance de la molécule à une **série de Fischer** : **série D** s'il apparaît à droite du carbone asymétrique, et **série L** s'il apparaît à gauche. Les deux énantiomères du glycéraldéhyde sont appelés **D-(+)-glycéraldéhyde** et **L-(-)-glycéraldéhyde**.

La **formule de Fischer** du glycéraldéhyde est une **projection plane** de ce que voit l'observateur lorsque la molécule est placée dans la position correcte. Une simplification de la projection de Fischer consiste à symboliser les alcools secondaires par un trait horizontal :

I.4.3 Stéréoisoméries de configuration

La stéréochimie, prend en appréciation tous les détails du caractère tridimensionnel des espèces moléculaires. C'est une discipline centrale de la chimie organique. Son importance est considérable dans l'étude :

- Des mécanismes réactionnels,
- Dans la mise au point de nouveaux médicaments,
- Dans la compréhension de processus biologiques,....

Définition de la configuration d'une molécule

La configuration d'une molécule est l'arrangement spatial des atomes qui permettent de distinguer deux stéréo-isomères indépendamment des distinctions dues aux différentes libres rotations autour des liaisons.

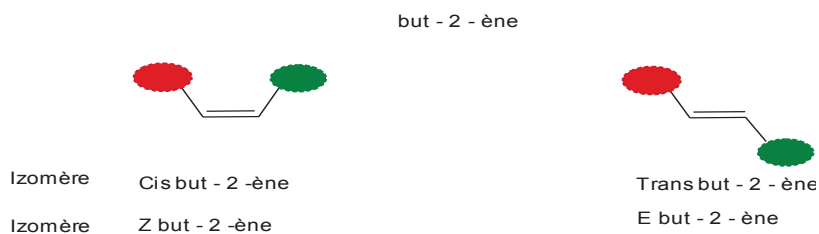
~ Chimie organique ~

Pour passer d'un stéréo-isomère de configuration à un autre, il faut casser des liaisons.

Les descripteurs stéréochimiques Z/E, R/S et de coordination

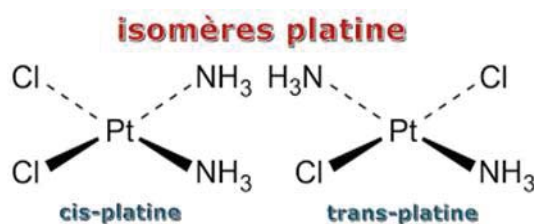
On dit qu'un atome ou un groupe d'atomes est stéréogène s'il est à l'origine d'une stéréo-isomérisation. Ainsi, la permutation de deux de ses substituants d'un atome de carbone asymétrique ou bien encore la permutation de deux substituants peuvent conduire à des stéréoisomères différents : ce sont alors des centres stéréogènes.

Illustration : Les descripteurs stéréochimiques Z/E



Aucune libre rotation n'est possible autour de la double liaison C=C donc si les substituants sont localisés du même côté ou de la double liaison ou bien du côté opposé, ce ne sont pas les mêmes stéréoisomères : la double liaison C=C est stéréogène.

Les descripteurs stéréochimiques de coordination



Les descripteurs stéréochimiques R / S

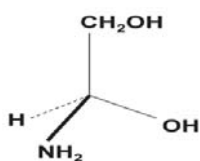


En permutant les positions des groupes OH et H, on obtient deux stéréoisomères différents : l'atome de carbone central est stéréogène.

I.4.3.1 Règles de Cahn, Ingold Prelog

Règle 1

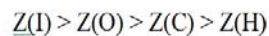
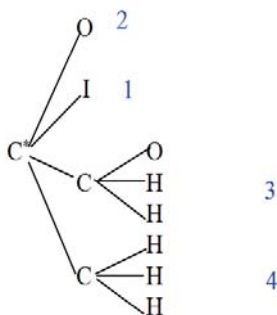
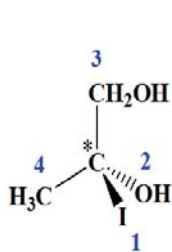
Un atome de numéro atomique (Z) plus élevé a la priorité sur un atome de numéro atomique plus faible



1 2 3 4

Règle 2 :

Quand deux substituants directement liés au centre étudié (substituant de premier rang) ont même priorité, on examine les atomes qui leur sont liés (deuxième rang).

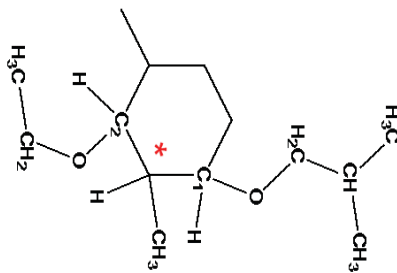


rang : 1 2 3

~ Chimie organique ~

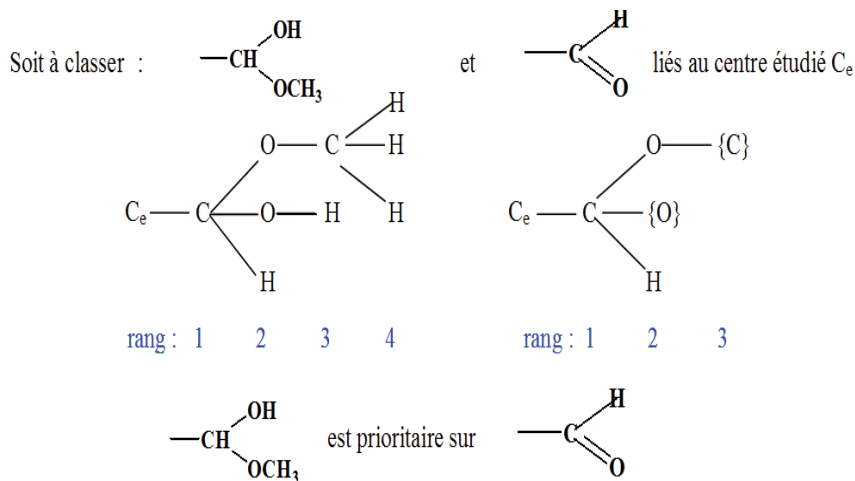
Règle 3 :

Si au rang n°2, on ne peut pas conclure, on choisit la route prioritaire correspondant à l'atome prioritaire. Dans le cas où il n'y aurait pas d'atome prioritaire, on étudie les branches prioritaires jusqu'à la première différence.



Règle 4 :

Les liaisons doubles et triples sont traitées comme si elles étaient saturées. Pour deux atomes doublement liés, on attache à chacun d'eux une réplique de l'autre atome. Pour deux atomes triplement liés, on attache à chacun d'eux deux répliques de l'autre atome



En chimie organique, les règles de priorité de Cahn, Ingold et Prelog (**conventions CIP**), du nom des chimistes **Robert Sidney Cahn** (1899-1981), **Christopher**

~ Chimie organique ~

KelkIngold (1893-1970) et **Vladimir Prelog** (1906-1998), sont un ensemble de lois utilisées pour nommer des stéréoisomères de manière univoque.

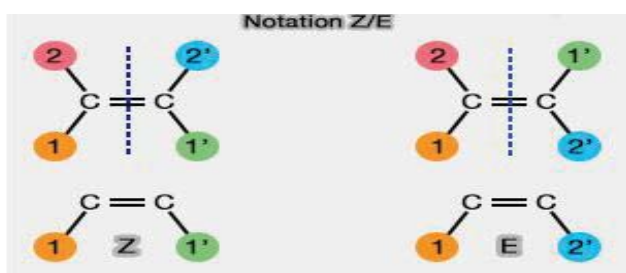
Le but du système CIP est d'assigner :

- une notation **Z / E** à chaque **liaison double**.
- une notation **R / S** à chaque centre stéréogène, en général, un **carbone asymétrique** ;

Pour les règles de la configuration du centre asymétrique ou stéréogène.

Dans la **notation Z / E**, relative à une double liaison, c'est encore plus simple !

- On classe les 2 atomes de chaque côté de la double liaison par la notation (1, 2 et 1', 2').
- On regarde les deux groupes prioritaires :
 - s'ils sont tous les deux du même côté, la double liaison est dite Z (de l'allemand, "Zusammen", ensemble) ;
 - s'ils sont de chaque côté, l'isomère est E (de l'allemand "Entgegen", opposé).



L'isométrie géométrique présentée par les alcènes : Ce type d'isométrie concerne les doubles liaisons « carbone - carbone » éthyléniques. Considérons une molécule qui présente une seule double liaison (alcène).

La double liaison n'autorise pas la rotation autour de l'axe de liaison entre les deux atomes de carbone, de sorte que deux substituants, A et B, présents sur

~ Chimie organique ~

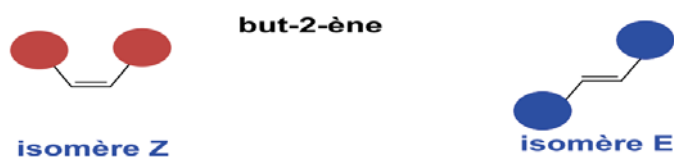
les atomes de carbone doublement liés confèrent à la molécule deux conformations différentes non superposables.



I.4.3.2 Isomère de configuration géométrie planaire : Stéréo-isomères Z-E

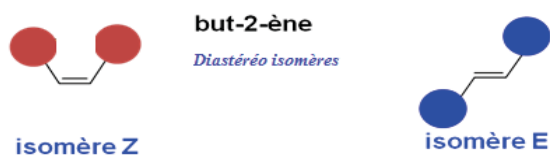
Si les substituants prioritaires sont de part et d'autre de la double liaison, c'est l'isomère E (Entgegen : contraire).

Si les substituants prioritaires sont d'un même côté de la double liaison, c'est l'isomère Z (Zusammen : ensemble)



Si les substituants prioritaires sont de part et d'autre de la double liaison, c'est l'isomère E (Entgegen : contraire)

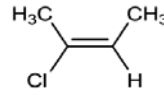
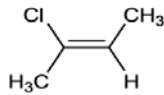
Si les substituants prioritaires sont d'un même côté de la double liaison, c'est l'isomère Z (Zusammen : ensemble)



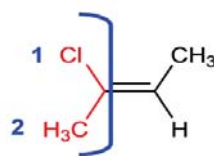
Dans le cas où les deux atomes de carbone possèdent des substituants différents,

~ Chimie organique ~

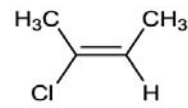
2-chlorobut-2-ène



Il faut identifier le substituant prioritaire sur chaque C en utilisant les règles de Cahn, Ingold, Prelog



2-chlorobut-2-ène

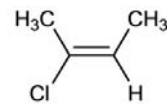


Dans le cas où les deux atomes de carbone possèdent des substituants différents,

Il faut identifier le substituant prioritaire sur chaque C en utilisant les règles de Cahn, Ingold, Prelog



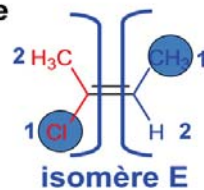
2-chlorobut-2-ène



Dans le cas où les deux atomes de carbone possèdent des substituants différents, il faut identifier le substituant prioritaire sur chaque C en utilisant les règles de Cahn, Ingold, Prelog



2-chlorobut-2-ène



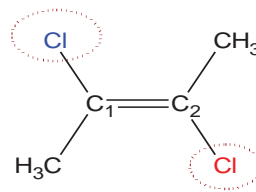
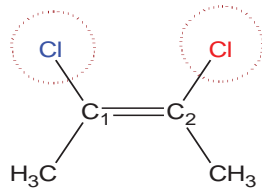
~ Chimie organique ~

Exemples :

le 2,3-dichlorobut-2-ène

Carbone C₁ : Cl prioritaire Cl > CH₃-

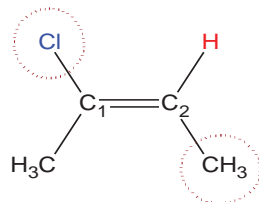
Carbone C₂ : Cl prioritaire Cl > CH₃-



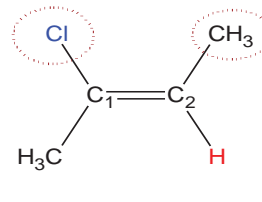
Isomère : **Cis (Z)**

Trans (E)

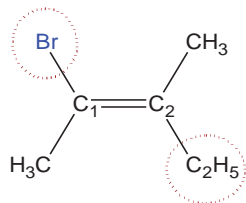
le 2-chlorobut-2-ène



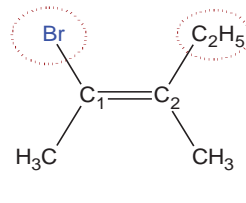
Cis (Z)Trans(E)



le 2-bromo-3méthylpent-2-ène

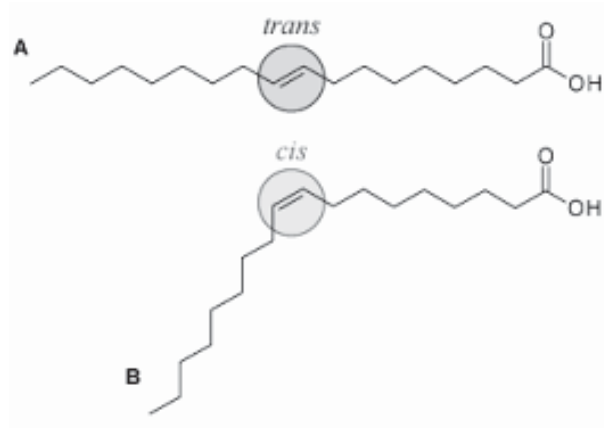


(E)

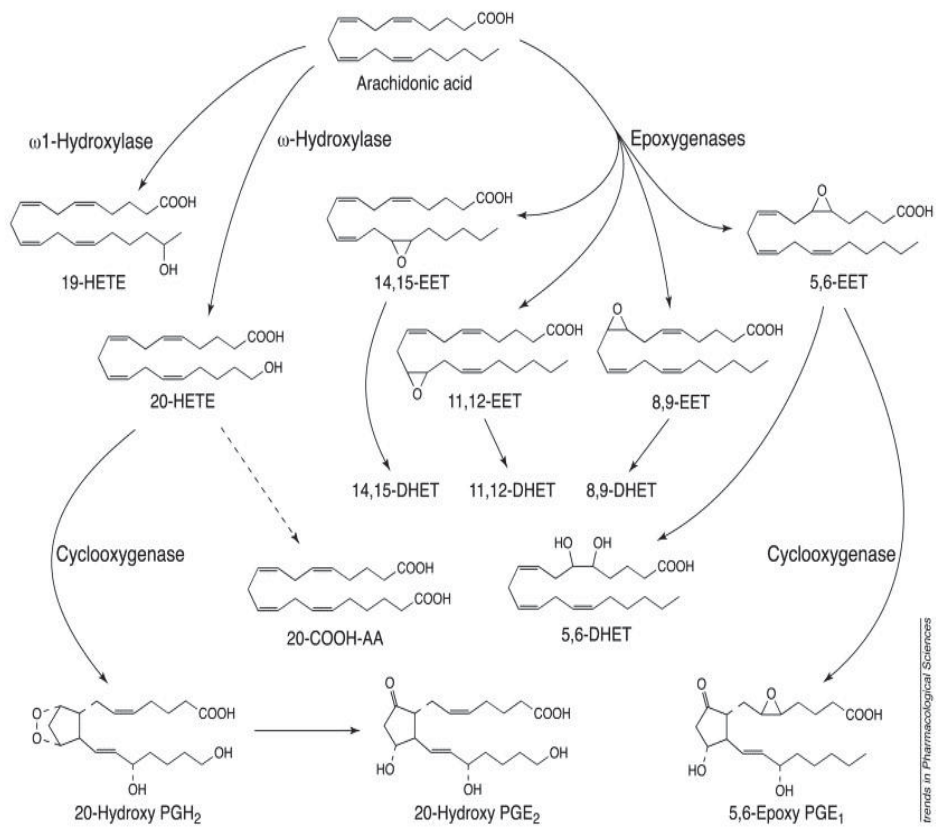


(Z)

Les acide Gras



Métabolisme des acide gras



I.4.3.3 Stéréo-isomérisie cis-trans des cycles

Pour un composé cyclique, les substituants peuvent se trouver d'un même côté du plan moyen du cycle ou de part et d'autre

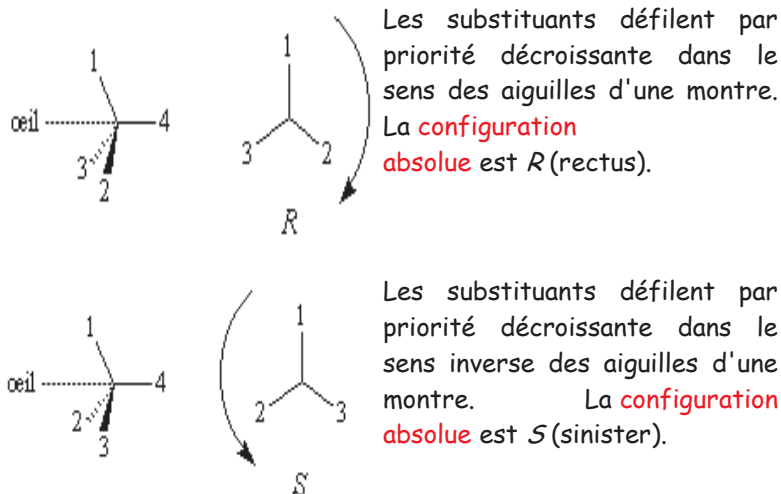
Si les substituants sont d'un même côté du plan moyen du cycle, il s'agit de l'isomère cis

Si les substituants sont de part et d'autre du plan moyen du cycle, c'est l'isomère trans.



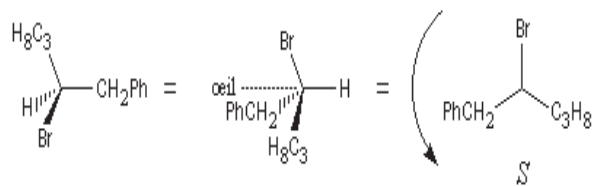
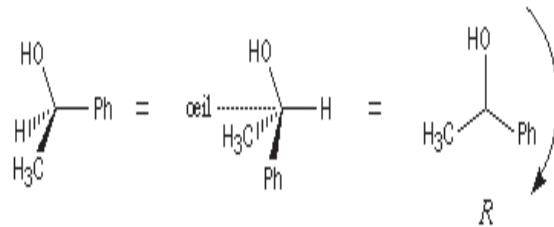
I.4.3.4 Les descripteurs stéréochimiques R/S

On appelle **configuration absolue**, la disposition spatiale des atomes ou des groupes d'atomes **d'une entité moléculaire chirale** ou d'un groupe chiral qui distingue cette entité ou ce groupe de son image dans un miroir. La configuration absolue est décrite par des **stéréo descripteurs conventionnels**.



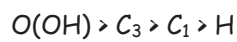
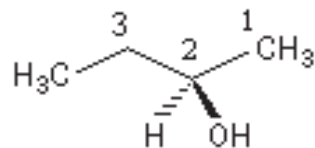
~ Chimie organique ~

Exemples.



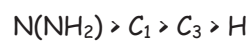
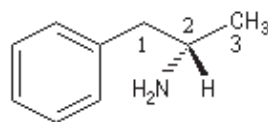
Molécule de (2*R*)-butan-2-ol

Le (2*R*)-butan-2-ol est représentée ci-contre.



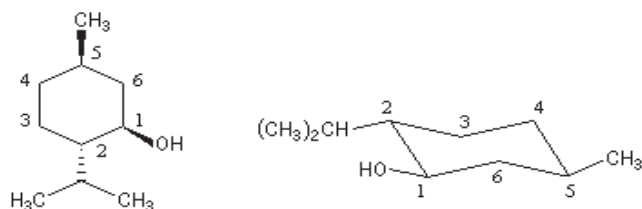
(2*S*)-1-phényl-2-amino propane

Le (2*S*)-1-phényl-2-aminopropane (l'un des deux énantiomères de l'amphétamine) est un composé qui possède une action stimulante sur le système nerveux central.



~ Chimie organique ~

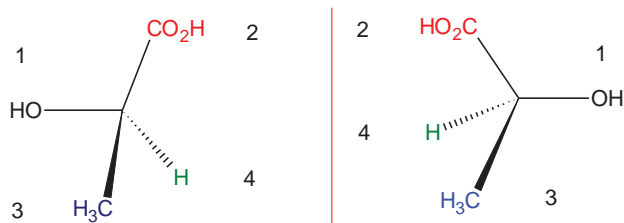
Le (-) menthol est le (1*R*, 2*S*, 5*R*)-5-méthyl-2-isopropylcyclohexanol. Les configurations absolues des atomes asymétriques sont les suivantes :



Atome	C ₁	C ₂	C ₅
	R: OH > C ₂ > C ₆ > H	S: C ₁ > C(iPr) > C ₃ > H	R: C ₆ > C ₄ > C(CH ₃) > H

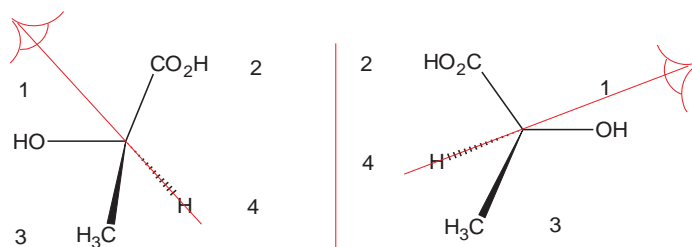
On classe les substituants selon les règles de préséance de Cahn, Ingold et Prelog (N° 1>2>3>4)

Incompétence à ++ niveau



On classe les substituants selon les règles de préséance de Cahn, Ingold et Prelog (N° 1>2>3>4)

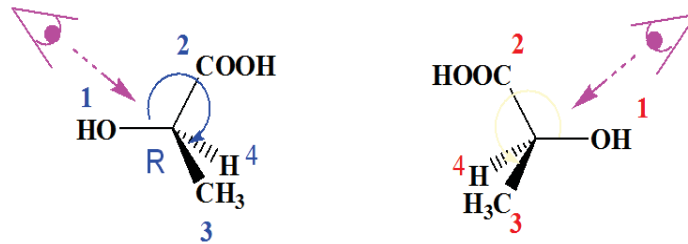
On regarde la molécule suivant l'axe de la liaison C*→(4)



~ Chimie organique ~

On classe les substituants selon les règles de préséance de Cahn, Ingold et Prelog (N° 1>2>3>4)

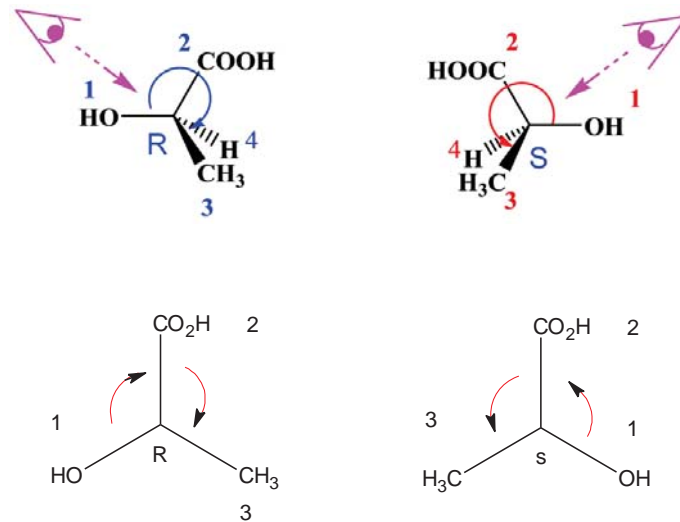
On regarde la molécule suivant l'axe de la liaison C*→(4)



Si la rotation (1) vers (2) vers (3) se fait dans le sens des aiguilles d'une montre, le carbone asymétrique est dit R ("rectus")

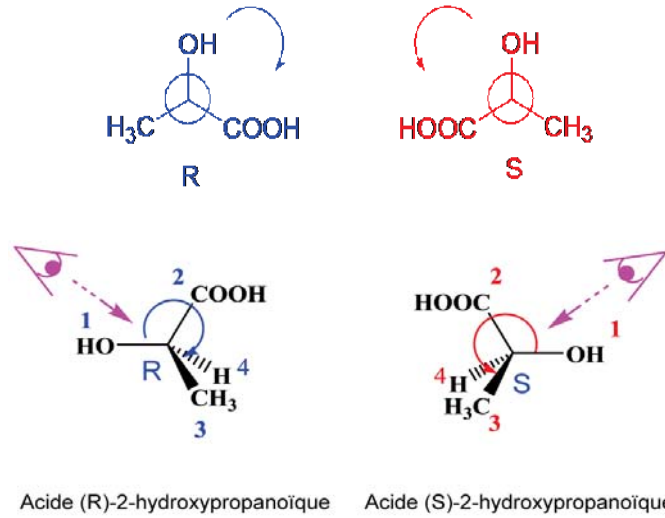
On classe les substituants selon les règles de préséance de Cahn, Ingold et Prelog (N° 1>2>3>4)

On regarde la molécule suivant l'axe de la liaison C*→(4)



Si la rotation (1) vers (2) vers (3) se fait dans le sens inverse des aiguilles d'une montre, le carbone asymétrique est dit S (« sinister »)

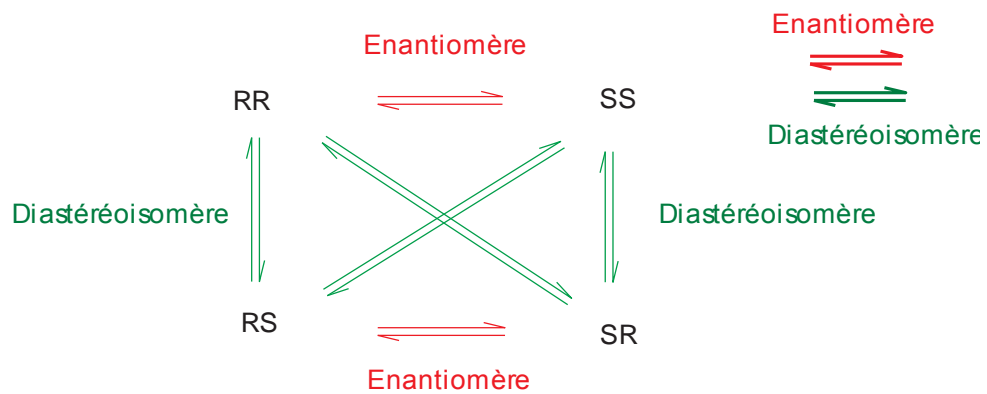
~ Chimie organique ~



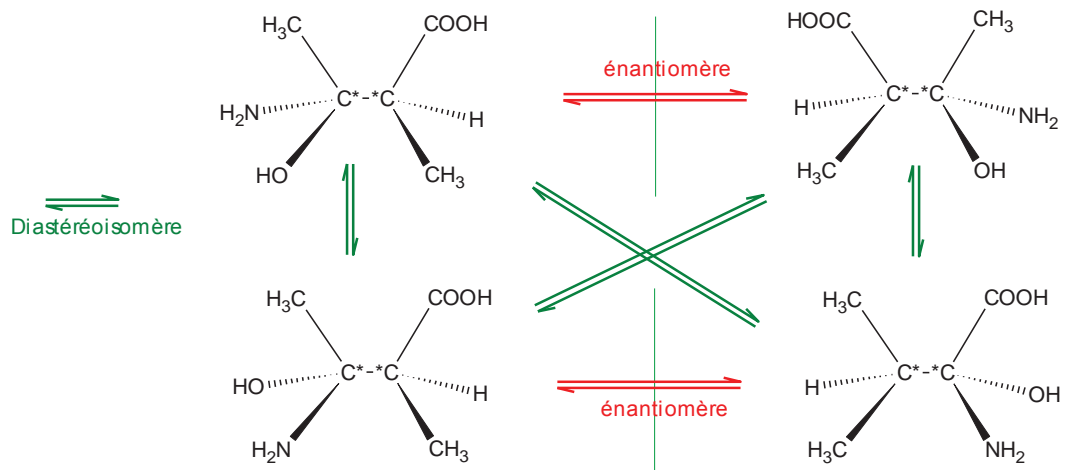
I.4.3.5 Cas des molécules à deux carbones asymétriques

- Cas de deux carbones asymétriques non identiques

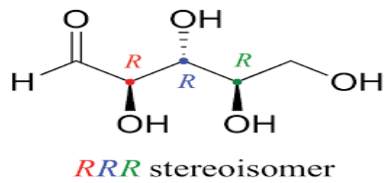
Il existe 2 configurations pour chaque atome de carbone
 Soit 4 stéréoisomères (2^n avec n nombre de C ici égal à 2)



~ Chimie organique ~



Propriété : molécule optiquement inactive

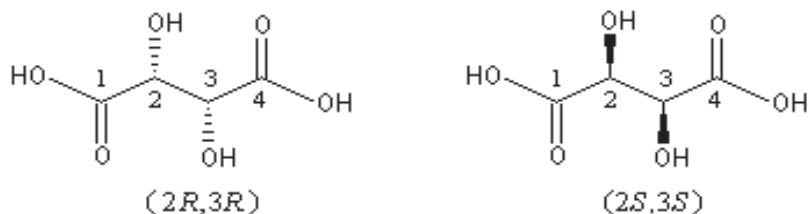


I.4.3.6 Molécules possédant plusieurs centres chiraux

Lorsqu'une molécule possède plusieurs atomes de carbone asymétriques, on donne la **configuration absolue** de chacun d'eux.

Les formules suivantes sont celles des **acides tartriques** ou (2*R*, 3*R*)-2,3-dihydroxybutane-1,4-dioïque et (2*S*, 3*S*)-2,3-dihydroxybutane-1,4-dioïque énantiomères.

~ Chimie organique ~

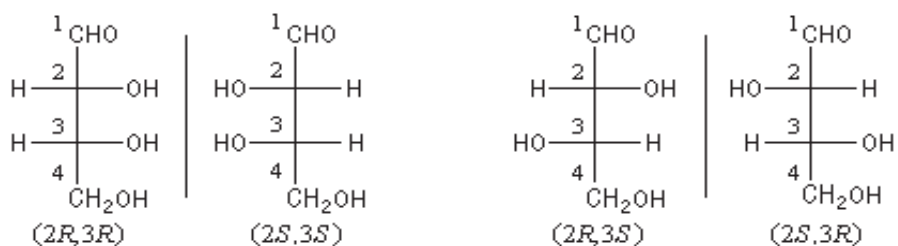


On peut déterminer les configurations absolues rapidement à partir **projections de Fischer** en utilisant la méthode suivante :

Les groupements sont classés suivant les règles séquentielles de Cahn, Ingold et Prelog. Deux cas peuvent se présenter :

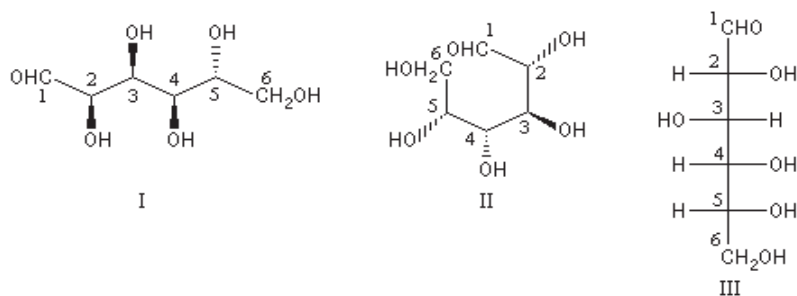
- Si le substituant de plus petite priorité est situé sur la verticale, on regarde le sens dans lequel défilent les trois autres substituants par priorité décroissante.
- Si ce sens est celui des aiguilles d'une montre, la configuration absolue est *R*. Dans le cas inverse, elle est *S* (on peut se rappeler que lorsque le substituant de plus petite priorité est sur la verticale la configuration lue est la véritable configuration) ;
- Si le substituant de plus petite priorité est situé sur l'horizontale, on effectue une permutation avec un substituant sur la verticale, on applique la règle précédente et on inverse la configuration absolue.

La projection de Fischer se prête bien à la représentation et à la classification des stéréoisomères dans la chimie des sucres. Le 2, 3, 4-trihydroxybutanal possède 2 atomes de carbone asymétriques. Il existe deux paires d'énantiomères représentés ci-dessous. Le premier couple est appelé *érythrose*. Le second est appelé *thréose*.

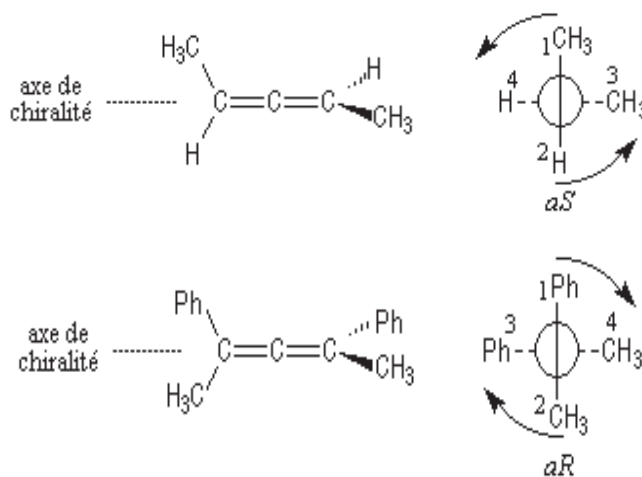


~ Chimie organique ~

Le glucose naturel est le (2*R*, 3*S*, 4*R*, 5*R*)-2, 3, 4, 5, 6 - pentahydroxyhexanal.
On l'appelle aussi D-glucose en utilisant la **nomenclature de Fischer**.



Nomenclature de la chiralité axiale



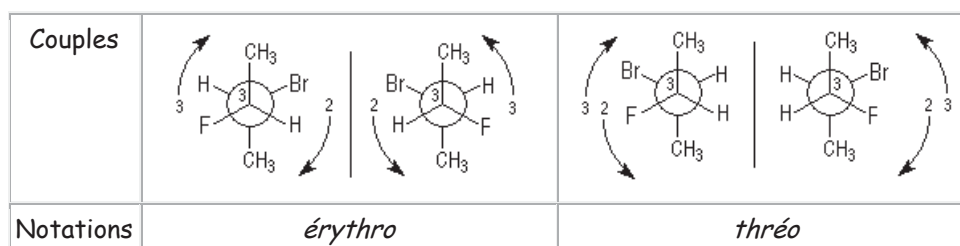
I.4.3.7 Configurations relatives de molécules possédant deux centres chiraux

Stéréo descripteurs érythro et thréo

On s'intéresse aux groupes portés par les atomes asymétriques C₂ et C₃. Les groupes sont classés selon les règles de priorité de Cahn, Ingold et Prelog. La molécule est observée en projection de Newman :

~ Chimie organique ~

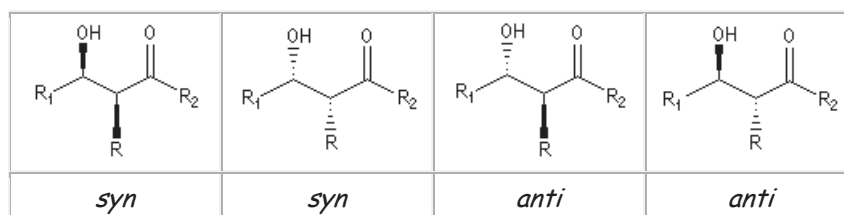
- les groupes défilent dans le même sens la configuration relative est *érythro* ;
- les groupes défilent dans des sens opposés la configuration relative est *thréo*.
- L'exemple suivant concerne les stéréoisomères du **2-bromo-3-fluorobutane**.



I.4.3.8 Stéréo descripteurs *syn* et *anti*

La chaîne carbonée principale dessinée en zig-zag est inscrite dans un plan. Les substituants sont en dessous ou au dessus de ce plan.

- dans le composé *syn*, les substituants -OH et -R sont situés du même côté du plan ;
- dans le composé *anti*, les substituants -OH et -R sont situés de part et d'autre du plan.



I.4.3.8 Nomenclature D, L de Fischer

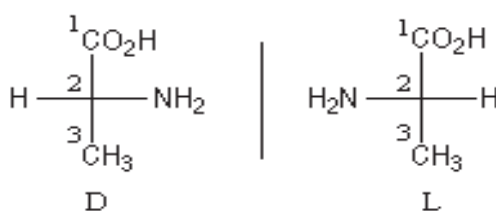
Cas des aminoacides

La molécule est représentée en projection de Fischer. On s'intéresse au groupe amino porté par le *premier atome de carbone asymétrique*.

~ Chimie organique ~

Projection du groupement -NH ₂	à droite	à gauche
Série	D	L

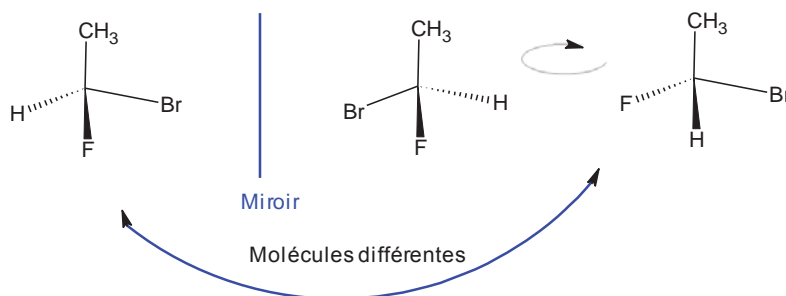
L'**alanine naturelle** est l'acide (2*S*)-2-aminopropanoïque. C'est un aminoacide appartenant à la série L.



Il est préférable d'utiliser les règles de Cahn, Ingold et Prelog plus systématiques mais il faut connaître cette nomenclature en raison de l'abondante littérature existante. Confiance

I.4.3.9 Chiralité

- Un objet est chiral s'il n'est pas superposable à son image dans un miroir
- Une molécule chirale possède un énantiomère, image de celle-ci dans un miroir



Aspects historiques et généralités

- Jean-Baptiste Biot (1774-1862) : a découvert en 1815 que lorsque la lumière polarisée pénètre certaines substances organiques, son plan de polarisation peut

~ Chimie organique ~

dévier de son inclinaison initiale. Il peut tourner dans le sens des aiguilles d'une montre, ou en sens inverse selon la substance traversée.

Loi de Biot $\alpha = \alpha_D^{T^\circ C} . I . C$

$\alpha_D^{T^\circ C}$: pouvoir rotatoire spécifique ($^\circ . \text{dm}^{-1} . \text{g}^{-1} . \text{cm}^3$)

l = épaisseur de substance active traversée (dm)

C = concentration de la substance active dissoute ($\text{g} . \text{cm}^{-3}$)

$T = 20^\circ \text{C}$ en général

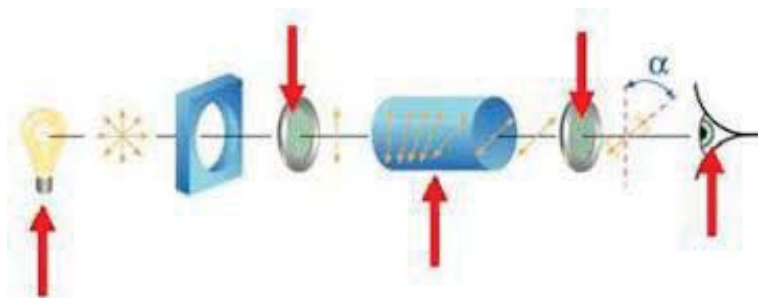


Schéma : Polarimètre

Tout objet, dessin, molécule... qui ne possède pas d'axe de symétrie, ni centre de symétrie, ni plan de symétrie est dit chiral.

Activité optique : La plupart des énantiomères possèdent des propriétés physico-chimiques identiques, à l'exception de leur pouvoir rotatoire. Deux énantiomères purs font dévier le plan de la lumière polarisée d'une valeur égale mais en sens opposé. On dit que ces molécules sont optiquement actives ou douées de Pouvoir rotatoire :

- Quand $\alpha > 0$: l'énantiomère faisant tourner le plan de polarisation de la lumière vers la droite est dit dextrogyre, noté (d) ou (+); (« qui tourne à droite », en latin dextro : droite).
- Quand $\alpha < 0$: celui faisant tourner le plan vers la gauche est dit lévogyre, noté (l) ou (-); (« qui tourne à gauche », en latin laevus : gauche.).

~ Chimie organique ~

- Un mélange racémique est optiquement inactif car il contient les deux énantiomères en quantité équimolaire et a un pouvoir rotatoire nul. Le "racémique" est noté (\pm).

On distingue des énantiomères : Par leur configuration absolue R/S (latin Rectus/Sinister), suivant les règles de Cahn-Ingold-Prelog

- Par leur activité optique (+) et (-) (parfois notée d et l)
- Par leur configuration D et L

On distingue des énantiomères :

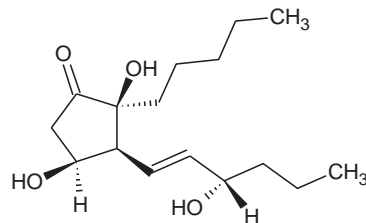
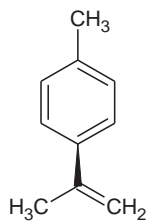
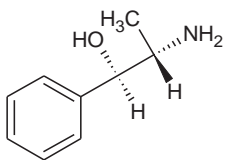
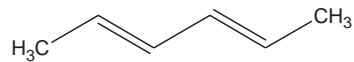
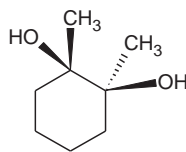
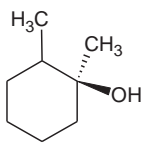
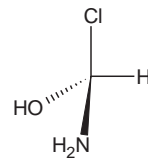
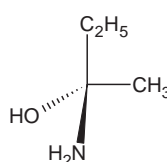
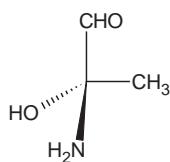
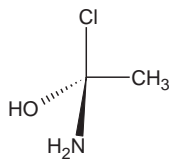
- Par leur configuration absolue R/S (latin Rectus/Sinister), suivant les règles de Cahn-Ingold-Prelog
- Par leur activité optique (+) et (-) (parfois notée d et l)
- Par leur configuration D et L

Attention : D et L n'ont rien à voir avec d et l.

Repérage

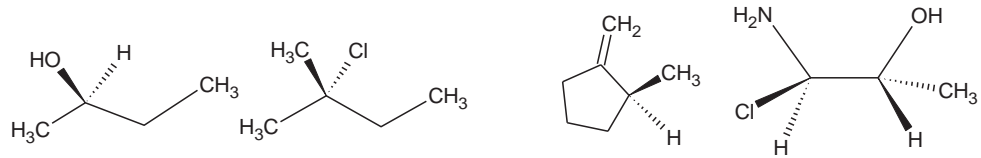
Selon la règle séquentielle du CIP Donnez l'ordre de priorité
Donner la configuration absolue R / S

Br, OH, OCH₃, Cl, NH₂, CO₂CH₃, SH,

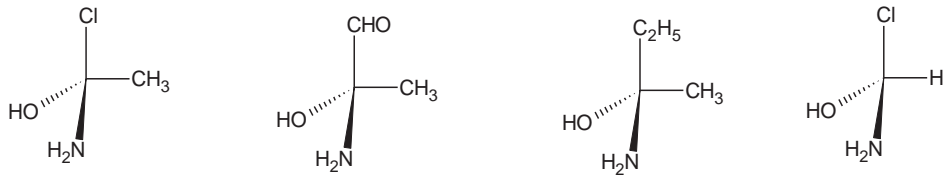


~ Chimie organique ~

Donnez l'énantiomère pour chaque molécule



Donner la coniguration asolue R / S



Annexe

Major Organic Chemistry Functional Groups



Alkane



Alkene



Conjugated
Alkene



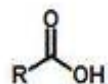
Alkyne



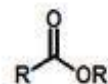
Ketone



Aldehyde



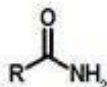
Carboxylic
Acid



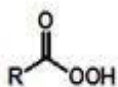
Ester



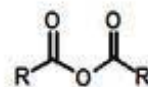
Acid Halide



Amide



Peroxy Acid



Anhydride



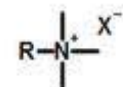
Primary
Amine



Secondary
Amine



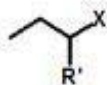
Tertiary
Amine



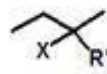
Quaternary
Ammonium Salt



Primary
Alkyl Halide



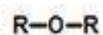
Secondary
Alkyl Halide



Tertiary
Alkyl Halide



Alcohol



Ether

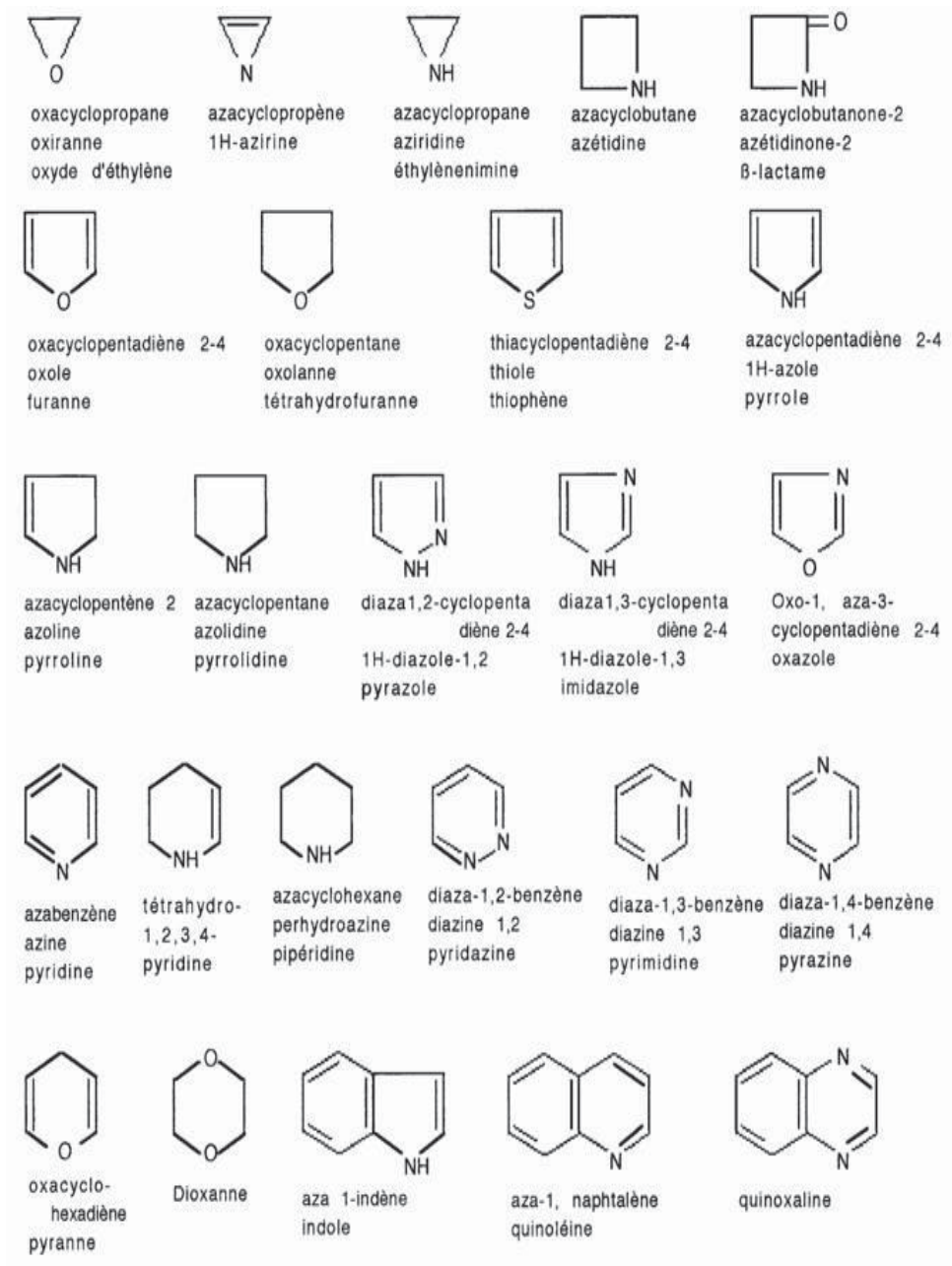


Thiol



Thioether

~ Chimie organique ~



CHAPITRE II:

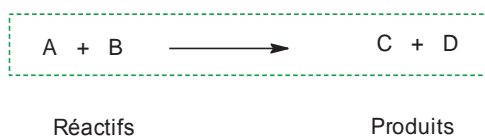
LES MECANISMES REACTIONNELS

II.1 Introduction à la chimie organique

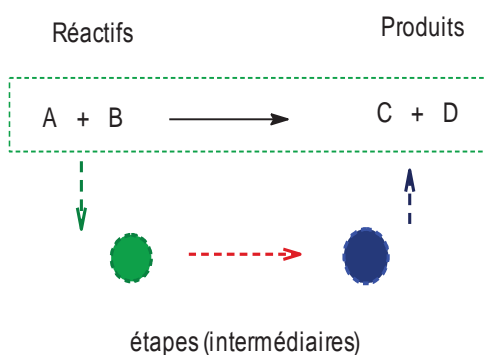
II.1.1 Notion de réaction chimique bilan

L'équation-bilan d'une réaction ne caractérise que l'état initial et l'état final du système thermodynamique chimique de la réaction.

Elle ne donne aucune indication sur « le mécanisme intermédiaire » pendant la réaction Chimique:



Mécanisme réactionnel est l'ensemble des **étapes élémentaires** qui se produisent **effectivement** lors de la transformation des **réactifs** en **produits**.



Le mécanisme met en jeu les réactifs et les produits mais également d'autres **espèces chimiques** très réactives et à courte durée de vie qui se forment au cours de la réaction de sorte qu'elles n'apparaissent pas dans le **bilan global** de la réaction : ce sont des **intermédiaires réactionnels**.

~ Chimie organique ~

La description complète d'un mécanisme réactionnel recouvre les 3 aspects essentiels d'une réaction :

- ***l'aspect thermodynamique et cinétique*** : évolution de l'énergie du système au cours de la transformation, vitesse de la réaction, facteurs dont elle dépend.
- ***l'aspect électronique*** : rôle des e^- lors de la rupture et de la formation des liaisons.
- ***l'aspect géométrique ou stéréochimique*** : modification de la géométrie des molécules au cours de la réaction, facteurs géométriques : taille, place....

II.1.2 Aspects thermodynamique et cinétique

a) Loi des vitesses et loi d'Arrhenius

Pour qu'une réaction ait lieu spontanément il faut :

- d'une part qu'elle s'accompagne d'une diminution de l'énergie du système chimique :

$$(\Delta G = - RT^* \ln K < 0): \text{ ***aspect thermodynamique.*** }$$

- d'autre part que sa vitesse ne soit pas nulle pour être *effectivement* observée : ***aspect cinétique***

On rappelle la **loi des vitesses** pour une réaction générale :



$$v = k \cdot [A]^m \cdot [B]^n \cdot [C]^p$$

Avec m, n et p : ordres partiels de la réaction par rapport à chacun des constituants A, B et C

m + n + p : ordre global de la réaction

~ Chimie organique ~

k : constante de vitesse qui s'écrit $k = A \cdot e^{-E_a/RT}$ où **E_a** est l'énergie d'activation de la réaction,

R = 8.314 (SI) la constante des gaz parfaits, **T** : la température absolue (en K) et **A** : un coefficient. C'est la **loi d'Arrhénius**.

b) **Modèle des collisions**

Collisions efficaces et énergie d'activation d'une réaction : Pour qu'une collision soit efficace, deux conditions doivent être remplies :

- Au moment du choc, les 2 molécules doivent être bien orientées l'une par rapport à l'autre pour que les atomes qui doivent se lier puissent correctement entrer en contact. **Ce critère d'orientation est inclus dans le coefficient A de la loi d'Arrhenius.**
- L'énergie cinétique (donc la vitesse) des molécules doit être suffisante pour que, malgré les forces de répulsion qui se manifestent aux très courtes distances, les orbitales électroniques puissent se recouvrir pour former la liaison.

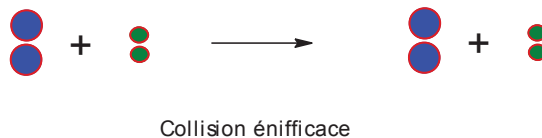
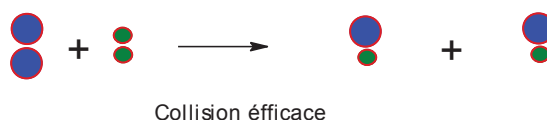


Fig 1 : Types de collision

Au cours d'une collision efficace, le système formé par les molécules initiales va passer par un **état de transition** dans lequel son énergie est supérieure à celle que possédaient initialement ensemble les molécules séparées.

Ce gain d'énergie est **l'énergie d'activation** de la réaction, il peut être vu comme :

~ Chimie organique ~

« La somme des énergies cinétiques minimales nécessaire aux molécules entrant en contact pour provoquer une collision efficace ».

c) Profil énergétique d'une réaction chimique :

Un profil énergétique est une représentation schématique de la variation de l'énergie du système au cours de son évolution, de l'état initial (réactifs) à l'état final (produits):

L'ordonnée correspond à l'énergie potentielle du système en réaction : c'est la somme des diverses formes d'énergie associées à la structure moléculaire et à la nature des liaisons (interactions entre les particules chargées, électrons, noyaux...), ainsi qu'au mouvement de vibration et de rotation à l'intérieur des molécules.

En abscisse, une variable liée à la progression du déroulement de la réaction : cela peut être le temps.

La E est l'énergie échangée avec l'extérieur au cours de la réaction. □ quantité Elle traduit la différence de stabilité des réactifs et des produits. Dans les E □ exemples suivants, <0 , le système a cédé de l'énergie, les réactions sont alors exo-énergétiques.

- **Réaction élémentaire (en une seule étape)**

La collision déclenche à la fois la rupture et la formation des liaisons.

Il existe un maximum d'énergie sur le « chemin réactionnel ». Pour passer de l'état initial à l'état final, le système doit franchir une *barrière d'énergie*, même si il a globalement perdu de l'énergie une fois la réaction effectuée. Ce supplément d'énergie que le système doit acquérir, en plus de son énergie initiale correspond à **l'énergie d'activation** de la réaction.

Cette énergie d'activation provient de la transformation d'une partie de l'énergie cinétique des molécules.

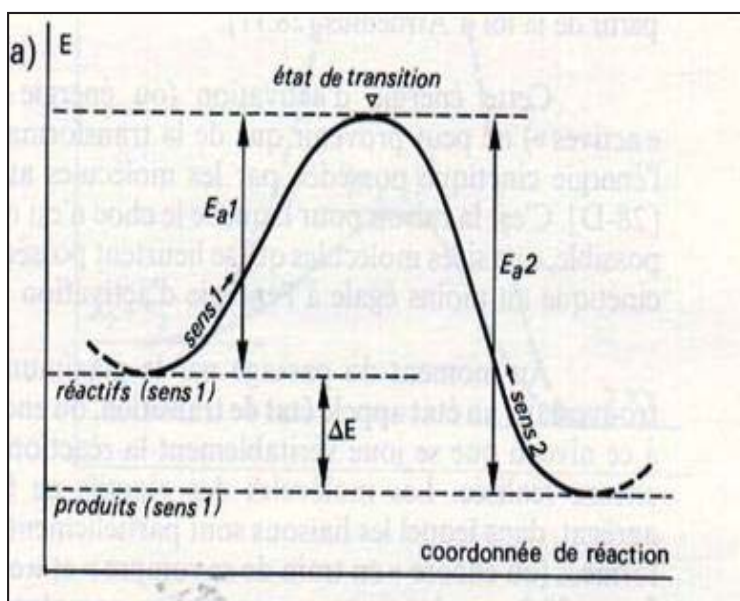


Fig 2 : énergie du système en une seule étape

Au moment du passage par le maximum d'énergie, le système se trouve dans un **état de transition** ou **complexe activé**.

C'est à ce moment que la réaction se produit, les molécules des réactifs ne forment qu'un *agrégat*, dans lequel les liaisons sont « en train de se rompre » et « en train de se former ».

Au cours de la désactivation, (descente du système vers l'état final), le système perd de l'énergie potentielle, qui se retransforme en énergie cinétique pour les molécules des produits. Si cette dernière est supérieure à celle que possédaient initialement les réactifs (cas de la figure précédente), la température augmente : la réaction s'accompagne d'un dégagement de chaleur (exothermique)

Réaction complexe (ici en 2 étapes)

Pour une réaction en 2 étapes, Il existe deux états de transition, et un minimum d'énergie entre les deux maxima. Ce creux correspond à un **intermédiaire de réaction** qui peut être stable ou instable (durée de vie \approx ms). Plus l'intermédiaire

~ Chimie organique ~

est stable (creux profond), plus l'énergie d'activation est faible, et plus il se forme rapidement.

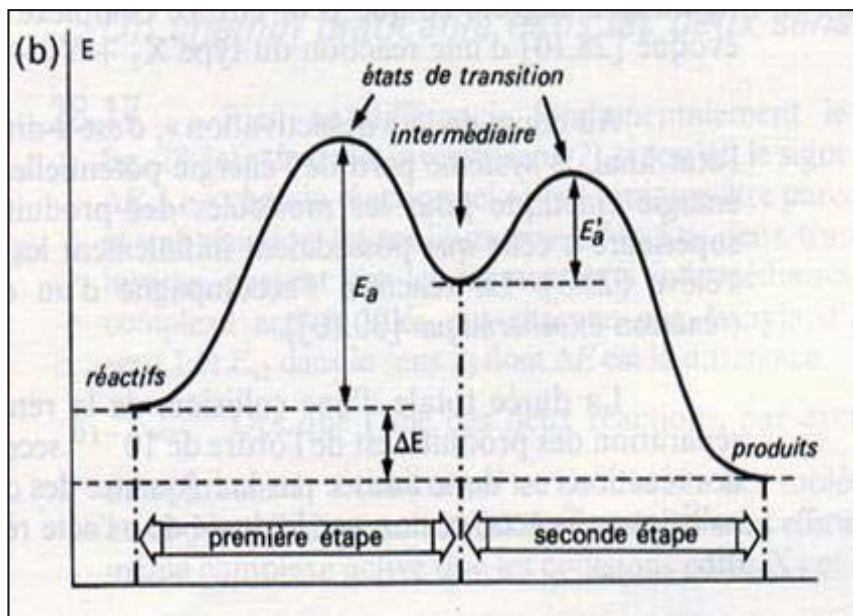


Fig 3 : énergie du système en deux étapes

II.2 Réaction d'addition

II.2.1 Introduction

Une **réaction d'addition** est un type de réaction organique où au moins deux molécules se combinent pour en former une troisième molécule, plus importante.

- **Premier cas** : Addition d'une molécule (a - b) sur un carbonyle

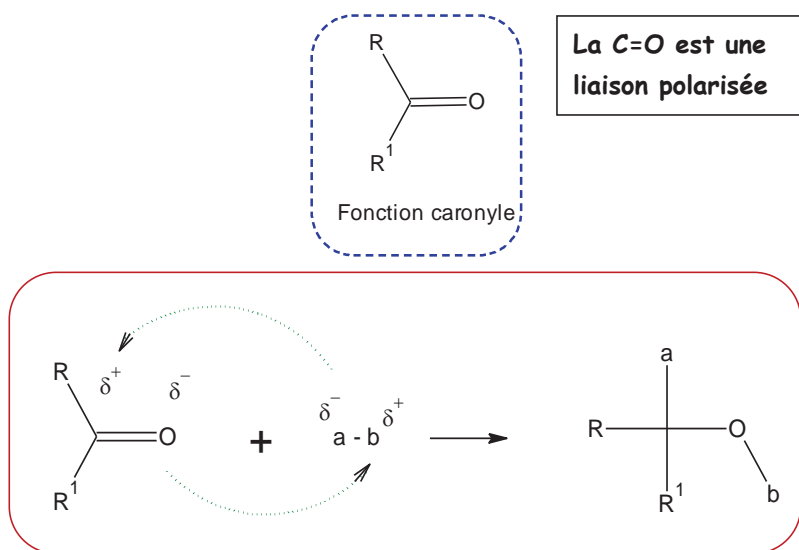


Schéma 1: Bilan global de la réaction

- **Deuxième cas** : Addition d'une molécule (a - b) sur une double liaison

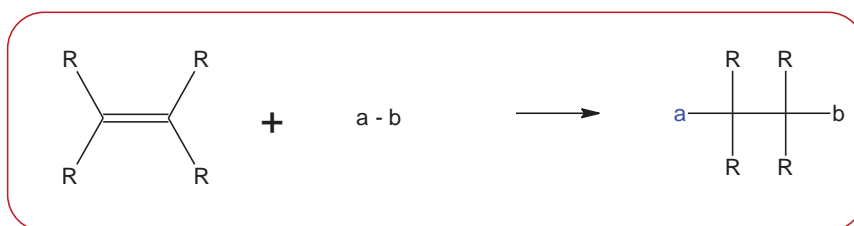


Schéma 2: Bilan global de la réaction

~ Chimie organique ~

Exemple : L'addition de la molécule de di - brome sur la molécule d'éthylène

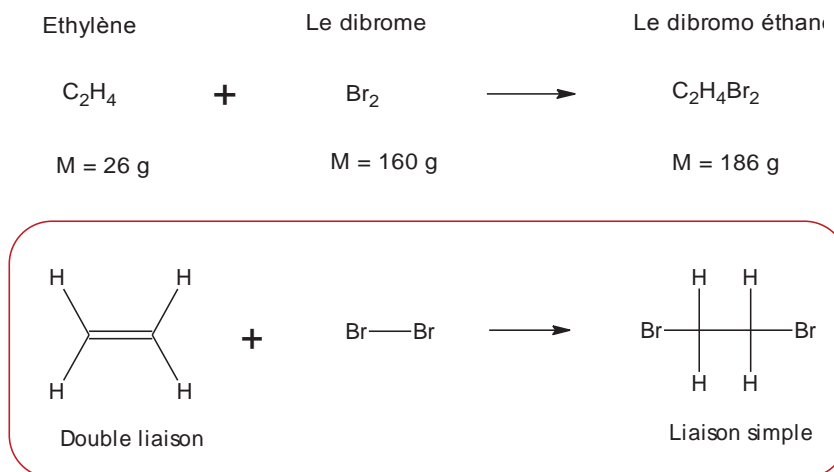


Schéma 3: Bilan global de la réaction

II.2.2 Mécanisme général d'une réaction d'addition nucléophile sur un carbonyle.

L'addition nucléophile sur les groupes carbonyles ($C=O$) conduit à un changement de l'état d'hybridation du carbone sp^2 (trigonal plan) à sp^3 (tétraédrique) du carbone.

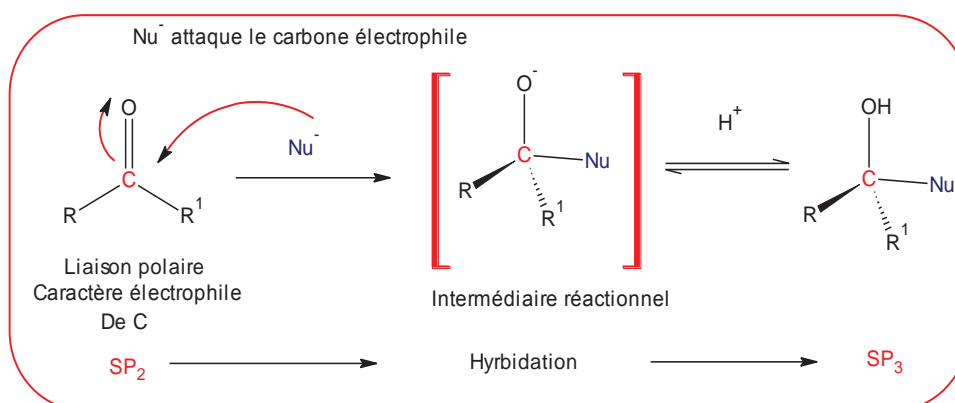


Schéma 4 : mécanisme de la réaction

~ Chimie organique ~

Les réactions d'addition nucléophile que subit le **groupement carbonyle** sont nombreuses, nous n'aborderons que 3 types.

II.2.2.1 Addition d'une molécule d'eau sur un carbonyle

II.2.2.1.1 Addition d'une molécule d'eau sur un carbonyle en milieu acide donne un diol (Catalyse acide)

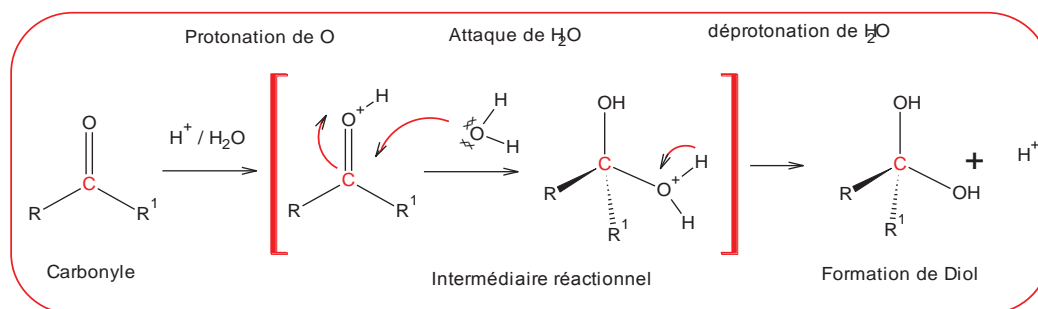


Schéma 5: mécanisme de la réaction

II.2.2.1.2 Addition d'une molécule d'eau sur un carbonyle en milieu basique donne un diol (Catalyse basique).

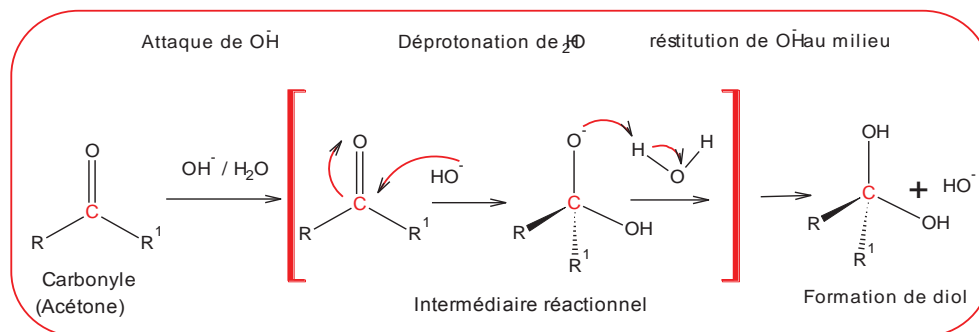


Schéma 6:

II.2.2.2 Addition d'une molécule d'alcool sur un carbonyle donne un hémiacétal.

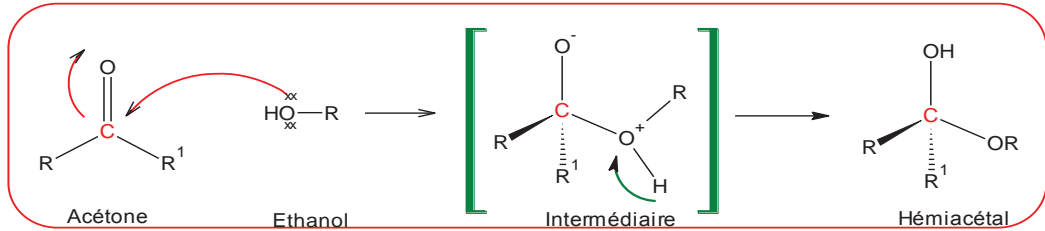


Schéma 7

Exemple : Addition d'un groupement OH sur un carbonyle en intramoléculaire

L'addition intramoléculaire d'un groupement OH sur une fonction carbonyle

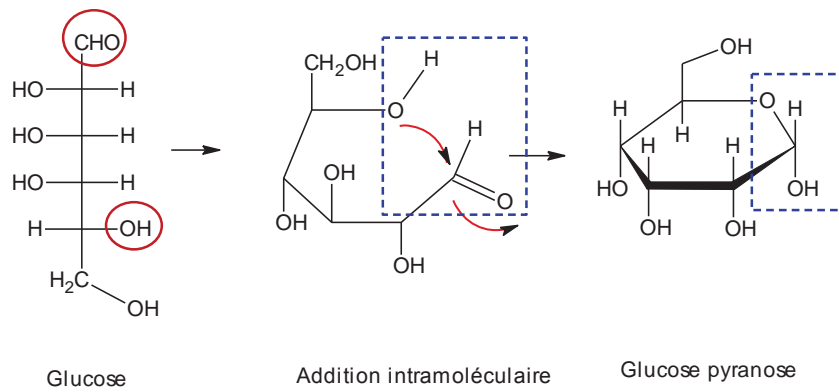


Schéma 8 : addition intramoléculaire

II.2.2.3 Addition d'une amine sur un carbonyle

Donne une imine avec perte d'une molécule d'eau

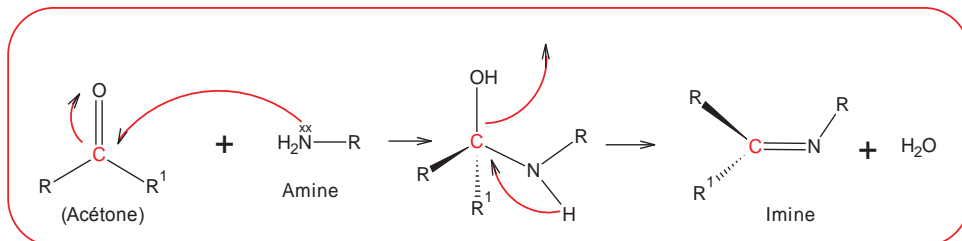


Schéma 9

II.2.2.3.1 Mécanisme de formation d'imine

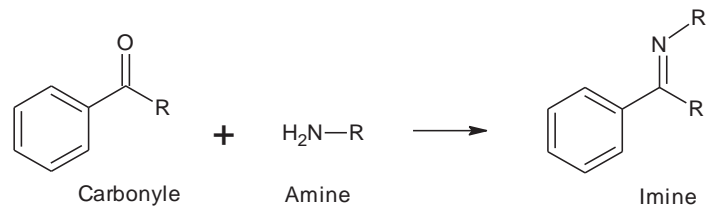
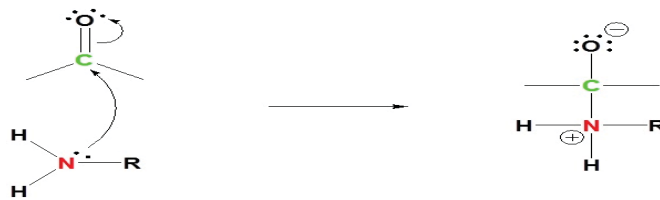


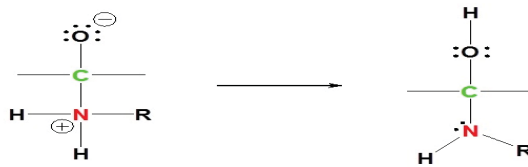
Schéma 10 : addition d'une amine

Mécanisme en 5 étapes

1) attaque nucléophile



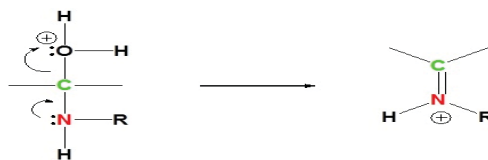
2) transfert de proton



3) Protonation de OH



4) élimination de l'eau



~ Chimie organique ~

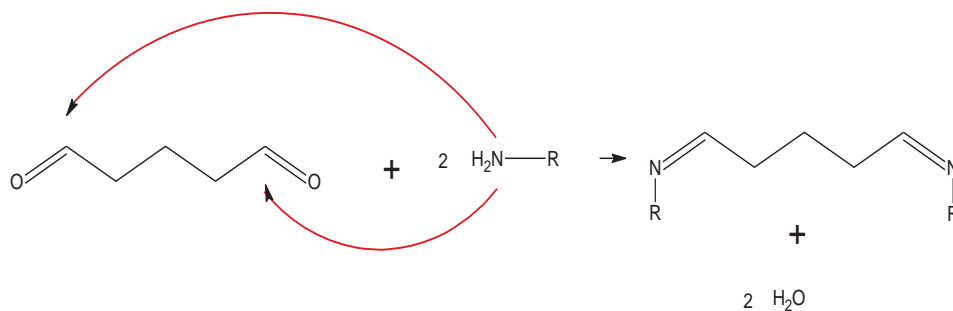


Schéma 13 : Addition d'une amine sur un aldéhyde

II.2.2 Addition électrophile

L'addition électrophile correspond à la réaction d'un alcène (C=C) sur un site électrophile.

II.2.3.1 Réactions d'hydratation de la double liaison: En deux étapes

Formation de carbocation réaction lente puis approche de (OH⁻ des deux cotés du plan réaction rapide.

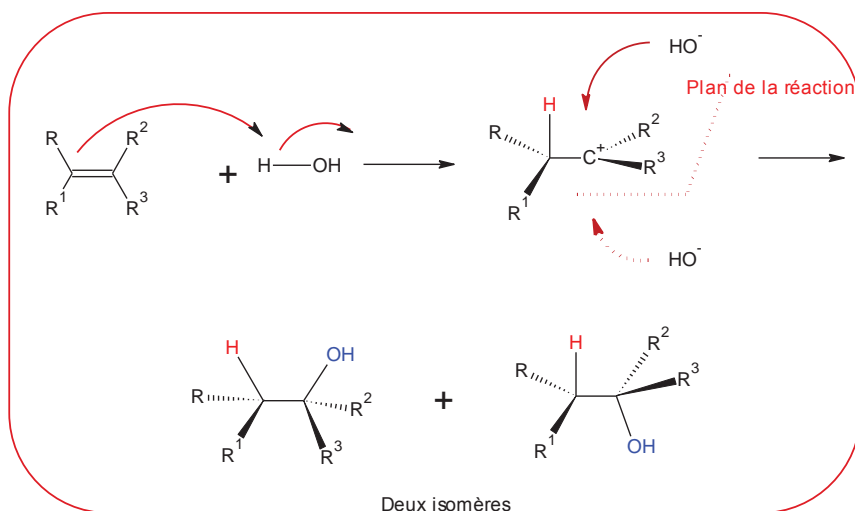


Schéma 14: mécanisme de la réaction

II.2.3.2 Réactions d'hydrohalogénéation de la double liaison:

Formation de carbocation réaction lente puis approche de OH^- réaction rapide.

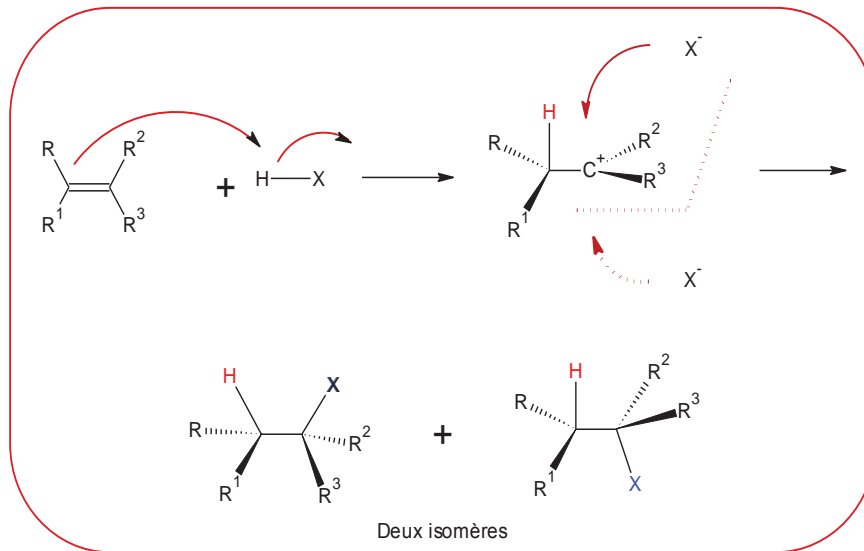


Schéma 15: mécanisme de la réaction

II.2.3.3 Réactions de di halogénéation de la double liaison:

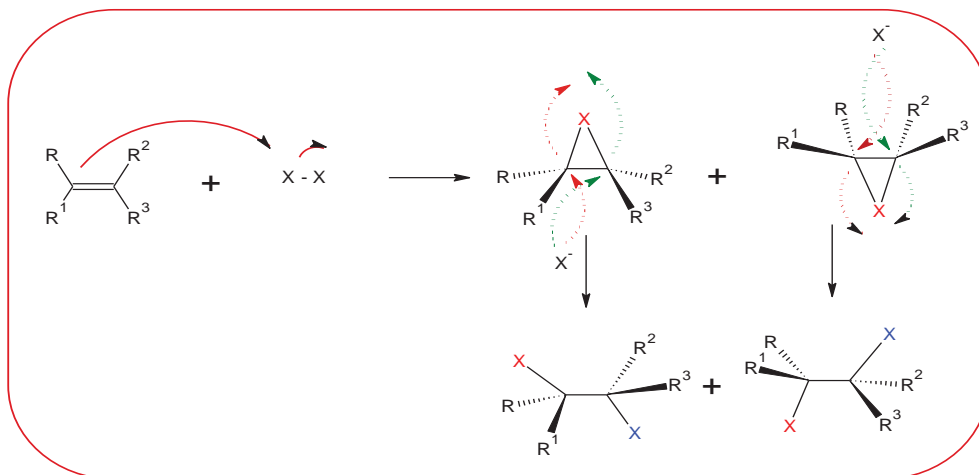
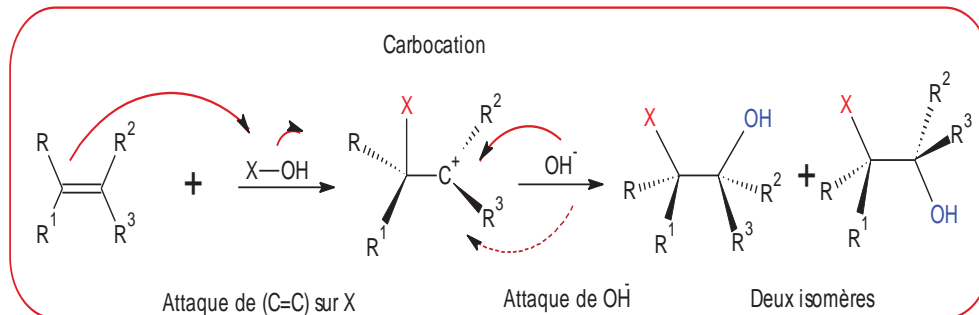


Schéma 16: mécanisme de la di halogénéation

II.2.3.4 Réactions d'addition d'acides hypo halogéné sur la double liaison



Cette réaction a lieu en 2 étapes : Une étape lente qui correspond à l'attaque de l'alcène (nucléophile) sur le site électrophile du réactif (X-OH) : ce qui conduit à la formation d'un intermédiaire réactionnel instable: **un carbocation plan**.

Une étape rapide qui correspond à l'attaque du nucléophile D⁻ sur le carbocation formé.

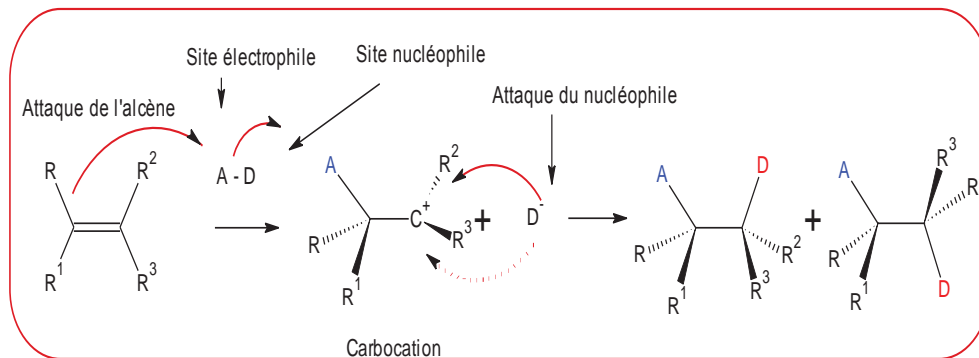


Schéma 17: mécanisme de la réaction

Régiosélectivité et Stéréo sélectivité : La réaction d'hydratation d'un alcène dissymétrique est régiosélective.

Elle se fait préférentiellement avec fixation de H sur le carbone le moins substitué, de manière à former le carbocation le plus stable : les effets

~ Chimie organique ~

inductifs donateurs des groupements CH_3 stabilisent le carbocation (**Règle de Markovnikov**).

Règle de Markovnikov: lors de l'addition électrophile ionique d'un composé $\text{A}^{\delta+}-\text{D}^{\delta-}$ sur un alcène dissymétrique, D se fixe sur le carbone le plus substitué (le moins hydrogéné).

II.2.3.5 Réaction d'addition et de Transposition

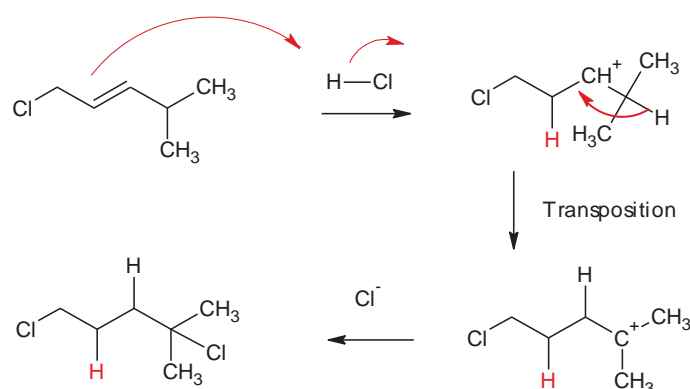


Schéma 18 : Addition et transposition

II.2.3.6 Applications : Addition électrophile « DES HYDRACIDES HX » sur la double liaison

Ce mécanisme se déroule en 2 étapes. L'hydracide H-X est polarisé δ^+ sur H et δ^- sur l'halogène X. Ainsi, la double liaison capte tout d'abord l'atome d'hydrogène, ce qui forme un carbocation (le plus stable, c'est-à-dire le plus substitué). Ensuite, c'est au tour de l'halogène de s'additionner sur le carbone déficient pour former le dérivé mono halogéné correspondant :

II.2.3.6.1 Addition de HBr sur le (Z) butène-2

La réaction se fait en deux étapes : Formation du carbocation puis attaque du nucléophile

En solution le HBr se dissocie:



~ Chimie organique ~

La double liaison comme nucléophile accroche le H^+ , Formation du carbocation dans un deuxième temps le Br^- .

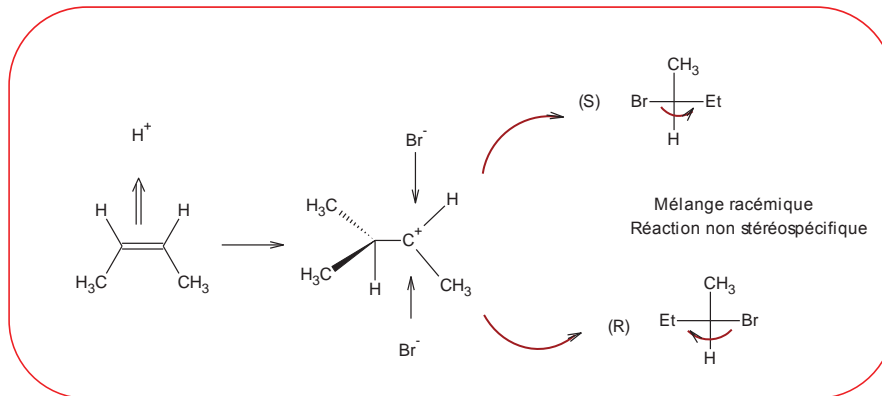


Schéma 19

II.2.3.6.2 Addition de HBr sur un alcène dissymétrique le 2-méthyl -1-butène

Une réaction d'addition sur un alcène ou un alcyne dissymétrique donne toujours très majoritairement le produit saturé le plus substitué. C'est la « **règle de MARKOVNIKOV** » (1871) On l'interprète maintenant à l'aide des règles de stabilité des carbocations.

Exemple 1 : Addition d'une molécule d'eau sur le (E)-3,4-diméthylhex-3-ène

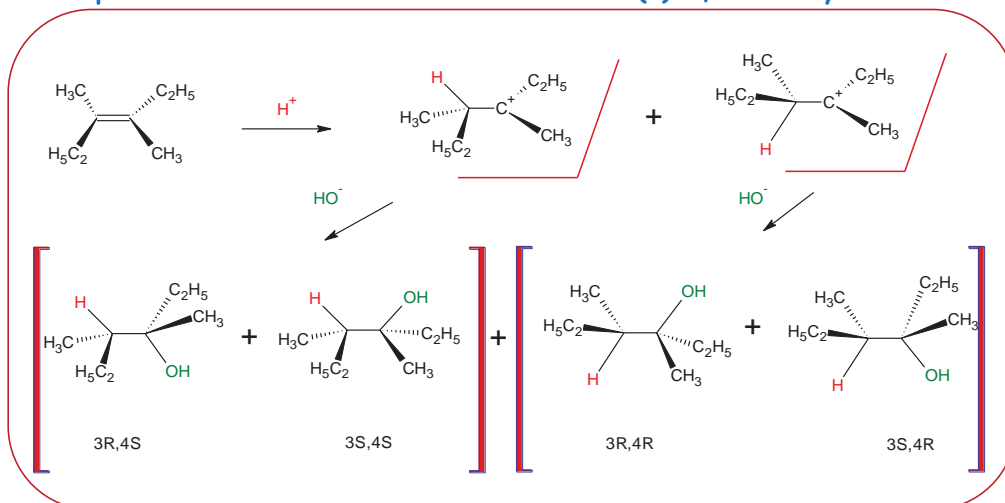


Schéma 19

Exemple 2 : Bromation stéréo sélective du but-2-ène :

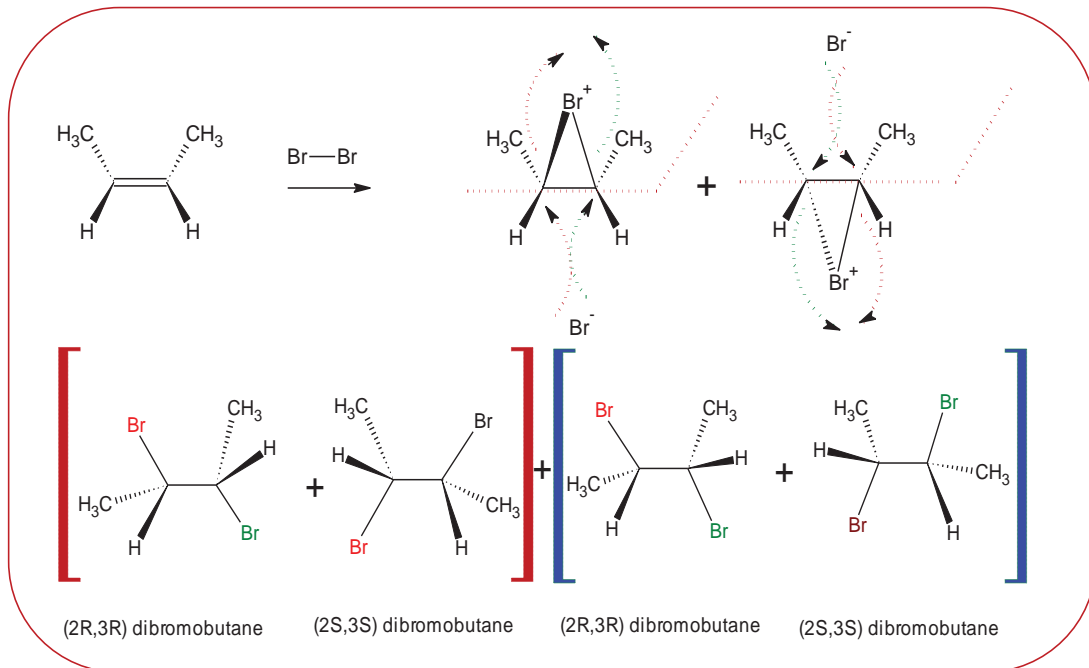


Schéma 20 : Bromation stéréo sélective du but-2-ène :

Repérage :

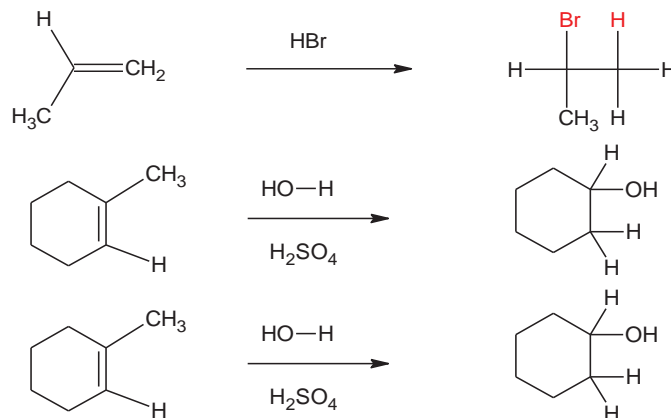
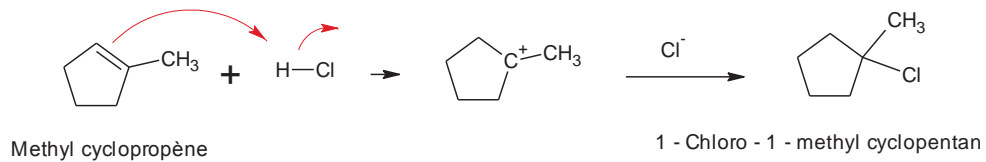


Schéma 21

II.3 Réaction de substitution

II.3.1 Substitution nucléophile mono-moléculaire (SN 1)

II.3.1.1 Aspect cinétique :

La loi de la vitesse est $V = k [RX]$

La vitesse ne dépend que de la concentration de l'halogénoalcane

II.3.1.2 Le mécanisme SN1 :

En générale : Le mécanisme SN1 se produit en deux étapes :

Etape 1 : Etape lente

- Départ du **nucléofuge**
- Formation du **carbocation plan** et **stable**

Le carbocation est stabilisé par les effets électroniques donneurs des substituants.

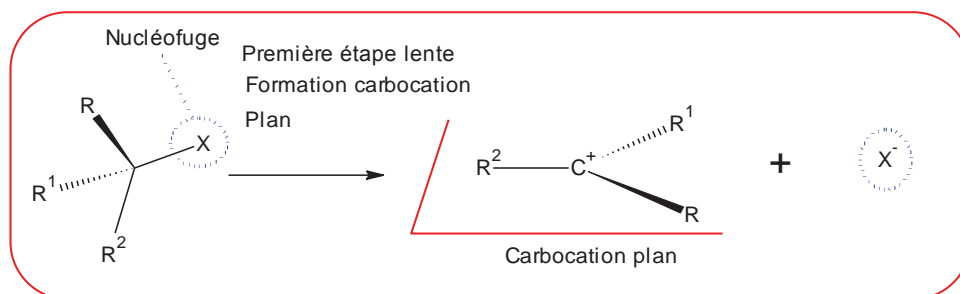


Schéma 22 : Formation du **carbocation plan** et **stable**

Etape 2 : rapide

Attaque du nucléophile des deux cotés du plan.

~ Chimie organique ~

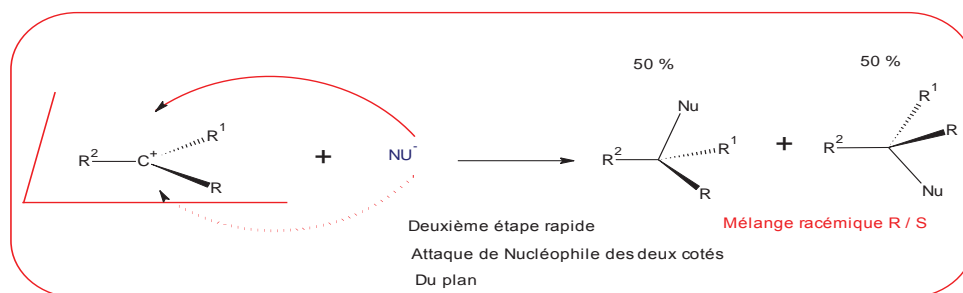


Schéma 23

Résultat : mélange racémique 50% (R) et 50% (S) : La SN1 est une réaction non stéréospécifique

II.3.1.2.1 Stabilité du carbocation : Analyse d'exemple

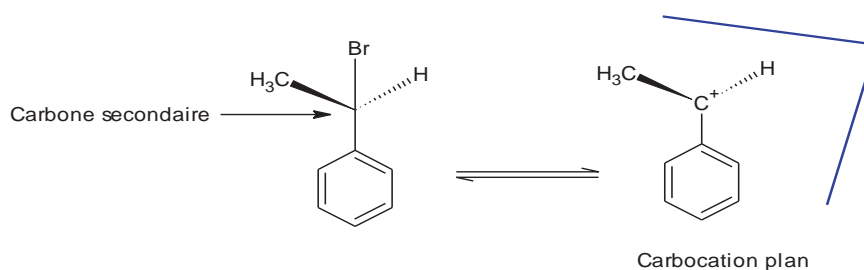


Schéma 24 : Stabilité du carbocation

Effet mésomère donneur du phényl stabilise le carbocation

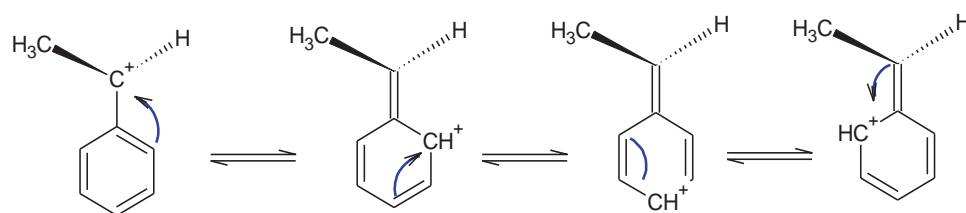


Schéma 25 : Effet mésomère donneur du phényl

II.3.1.2.2 Aspect stéréochimie

La réaction donne un mélange de configuration R / S. Elle n'est pas stéréosélective

II.3.1.2.3 Aspect énergétique

The energy diagram of the S_N1 nucleophilic substitution reaction

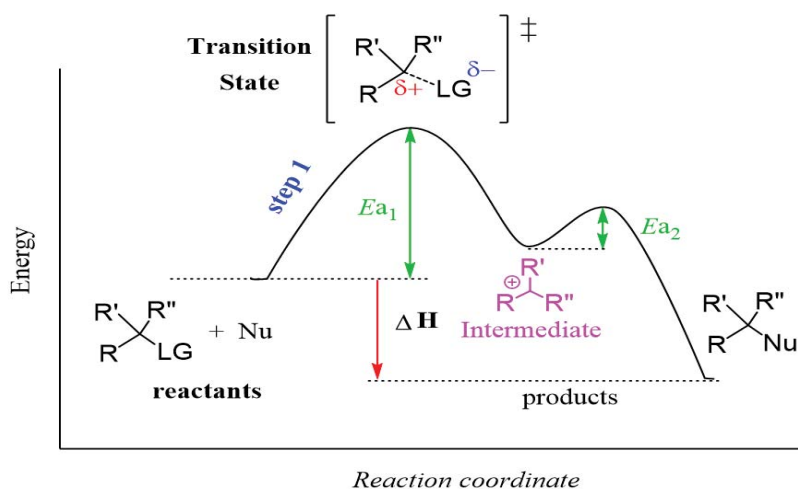


Fig 3 :

II.3.1.3 Exemples application:

Le mécanisme de S_N1, substitution nucléophile mono-moléculaire (d'où le 1) est un mécanisme en deux étapes.

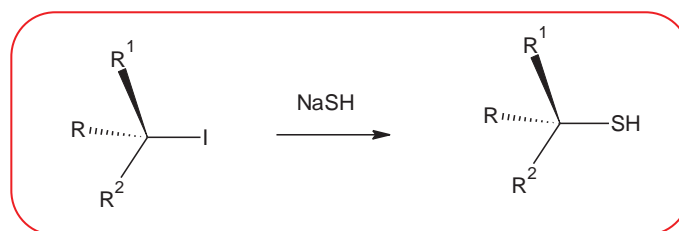


Schéma 25 Substitution de I par SH

~ Chimie organique ~

Etape N° 1 : Etape cinétiquement déterminante, formation du carbocation plan

La première étape consiste au départ du **nucleofuge** pour former un **cationcarbénium**, qui appartient à la classe des **carbocations**, est ici relativement **stable** et son intervention en tant qu'intermédiaire réactionnel est admise compte tenu des résultats expérimentaux qui font apparaître une loi cinétique indépendante de la concentration et de la nature de l'espèce nucléophile.

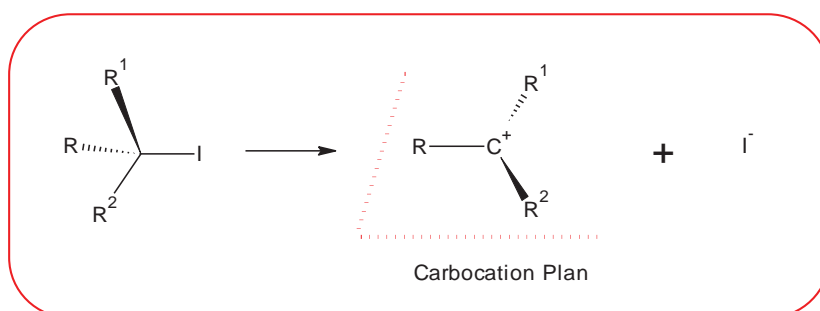


Schéma 26 : Formation de carbocation

Etape N° 2 : Approche du nucléophile SH^- de part et d'autre du planformation, d'un mélange racémique 50 % (R) et 50 % (S).

Comme le cation intermédiaire est plan, il peut y avoir attaque du nucléophile des deux côtés de ce plan et formation de deux produits si l'atome de carbone est asymétrique.

Ainsi, si le substrat initial possède un centre **stéréo génique** unique sur l'atome de carbone qui porte le groupe partant, il y aura formation des deux énantiomères.

~ Chimie organique ~

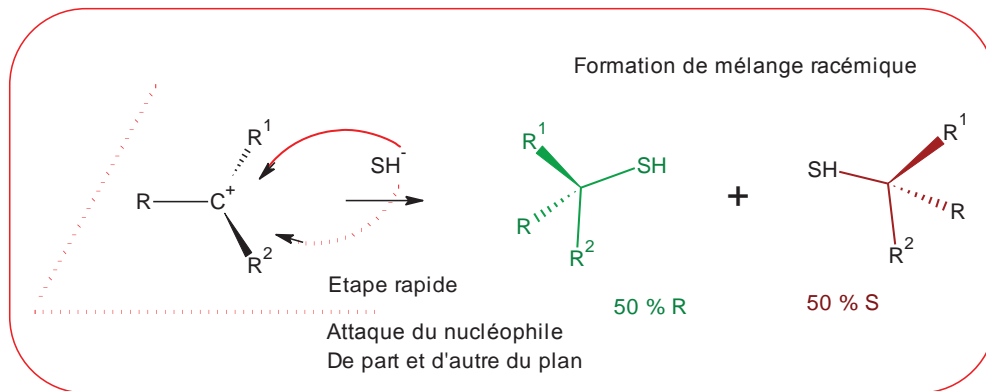


Schéma 27

La réaction n'est donc pas stéréo sélective donc pas stéréospécifique

Exemple : Carbone stéréogène

Étape N° 1 :

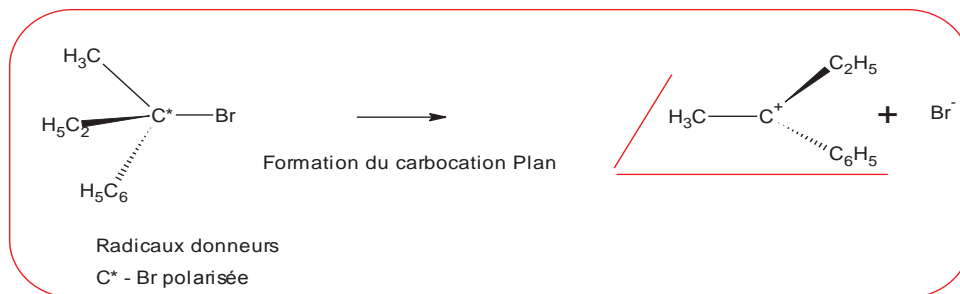


Schéma 28 : formation carbocation plan

Étape N° 2 :

~ Chimie organique ~

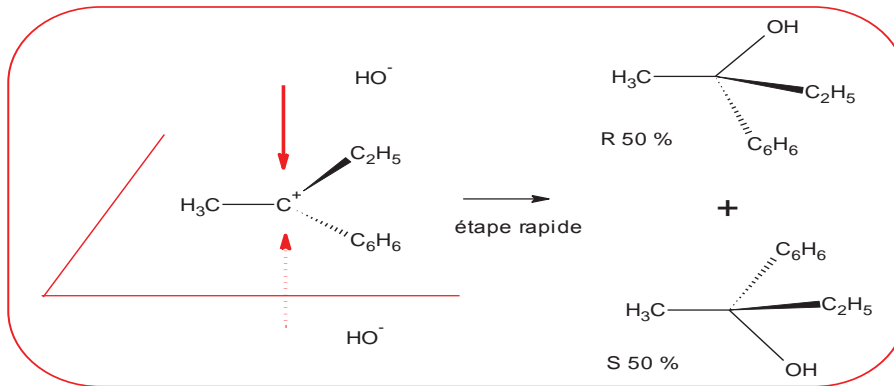


Schéma 29 : Approche de OH^-

Etape 1

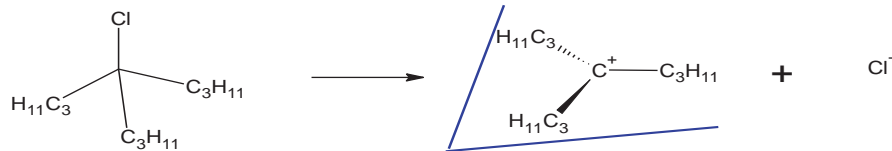


Schéma 30

Etape 2

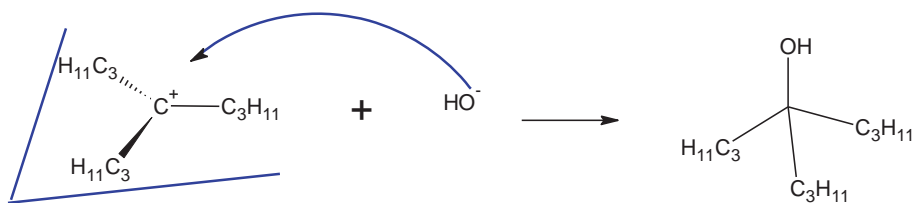


Schéma 31

Exemple 3 : Méthanolyse du (S) 1 - Bromo - 1 - phényl éthane

~ Chimie organique ~

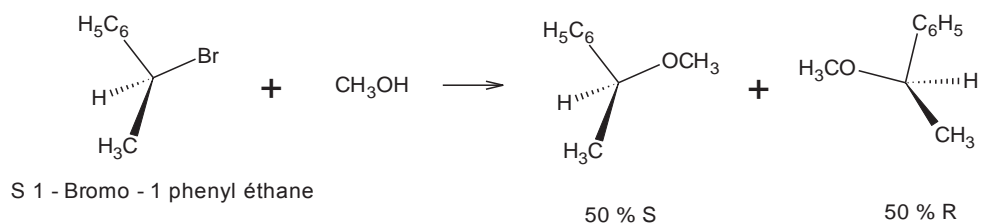


Schéma 32

II.3.1.4 Substitution et réarrangement

Le carbocation formé lors de la première étape d'une SN1 peut soit réagir tel quel avec le nucléophile, soit se réarranger pour conduire à un carbocation isomère plus stable. Les proportions des produits "normaux" et "réarrangés" résultent des valeurs relatives des constantes de vitesse des deux processus.

Exemple 1:

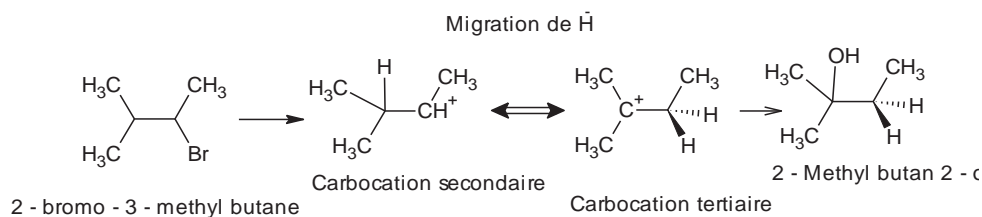


Schéma 33

Exemple 2:

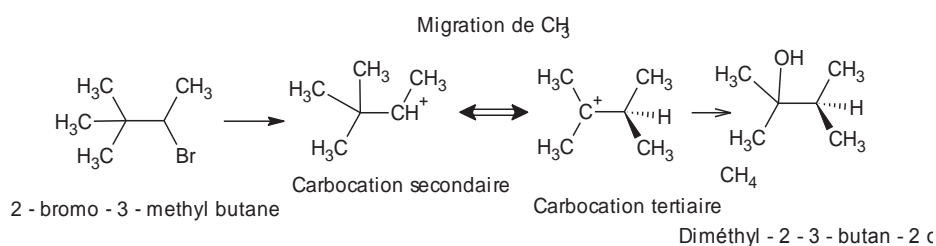


Schéma 34

II.3.2 Substitution Nucléophile Biomoléculaire SN2

En règle générale

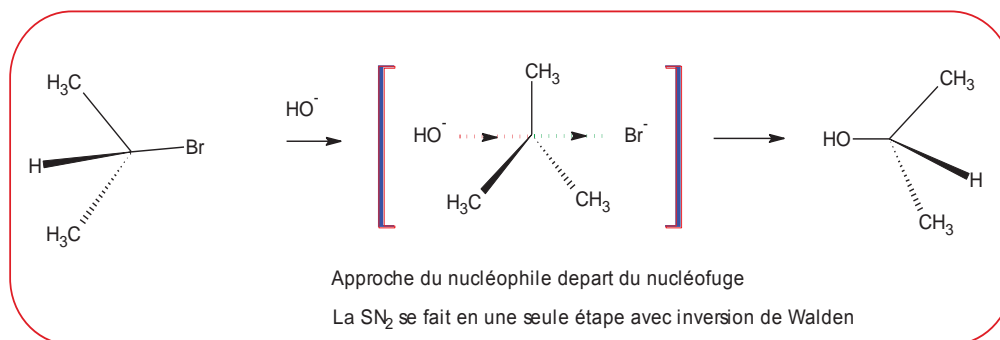


Schéma 35

II.3.2.1 Aspect stéréochimique

Pour discuter des résultats stéréochimiques, envisageons un exemple où l'atome de carbone fonctionnel est stéréogène et de configuration parfaitement déterminée :

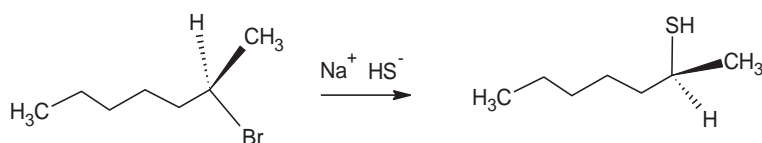


Schéma 36

Le (2R)-2-bromooctane conduit exclusivement au (2S)-2-sulfanyloctane ou octane-2-thiol. De même, le (2S)-2-bromooctane conduit exclusivement au (2R)-2-sulfanyloctane. Cette réaction est dite stéréospécifique.

Comme le montre le bilan précédent, la réaction se déroule avec inversion de la configuration relative du centre stéréogène (**inversion pyramidale de Walden**).

Par ailleurs, un stéréo-isomère est obtenu majoritairement au cours de cette transformation, on dit que la réaction est dite **stéréo sélective**.

~ Chimie organique ~

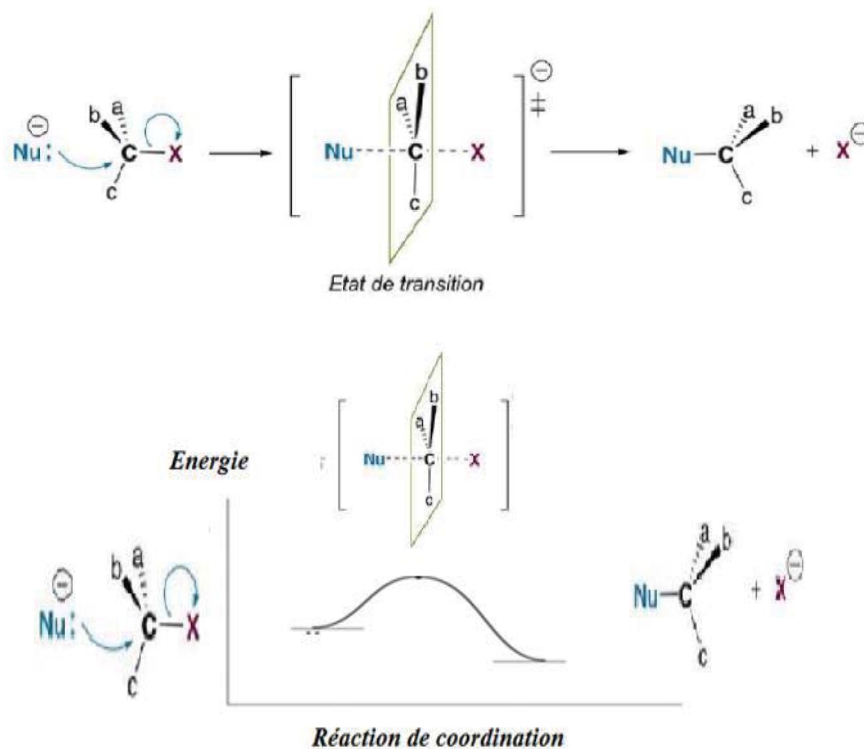


Schéma 4 : SN2 en une seule étape

- **Le nucléophile** : La réactivité de la SN2 croît avec la nucléophilie du réactif : Dans les **solvants polaires aprotiques**, les anions sont moins solvatés et leur nucléophilie est l'inverse de celle observée en solvants polaires protiques :

Dans H₂O : I⁻ > Br⁻ > Cl⁻ > F⁻

Dans DMF : F⁻ > Cl⁻ > Br⁻ > I⁻

- Les nucléophiles chargés (anions : RO⁻, HO⁻, CN⁻, X⁻ ...) sont plus forts que les nucléophiles neutres (NH₃, H₂O, ROH...).
- Les petits nucléophiles sont plus réactifs que les anions volumineux : moins d'encombrement stérique.

II.3.2.2 Le solvant :

~ Chimie organique ~

Un solvant polaire protique diminue la vitesse de la SN2 en solvantant le nucléophile par liaison hydrogène, diminuant ainsi sa nucléophilie.

Par contre, un solvant **polaire aprotique** favorise la SN2 en solvantant le cation associé au nucléophile mais pas celui-ci : la charge positive étant à l'intérieur de la molécule de solvant et par conséquent, moins accessible pour solvater le nucléophile. Ce dernier restera alors libre dans le milieu, par conséquence très réactif.

II.3.2.3 Type Sn2'

Substitution nucléophile au carbone saturé: réactions SN2

Les réactions SN2 sont un type particulier de substitution nucléophile où le taux est déterminé à la fois par le nucléophile et le substrat. Ils ont généralement un substrat libre (primaire ou secondaire), un nucléophile fort et un bon groupe partant. Il y a aussi généralement une inversion de la stéréochimie au niveau du carbone où la substitution a lieu.

Exemple :

Réaction **SN2** ordinaire

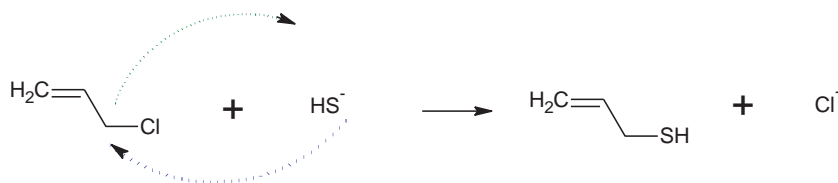


Schéma 37

Réaction **SN2'** Substitution pour les systèmes allyliques

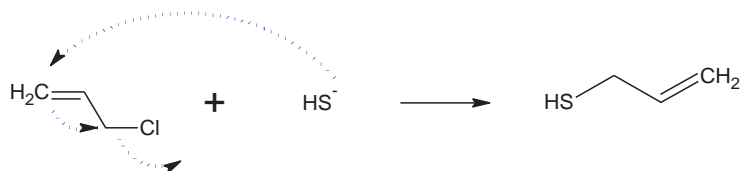


Schéma 38

~ Chimie organique ~

- Type SN2' : Substitution pour les systèmes allyliques

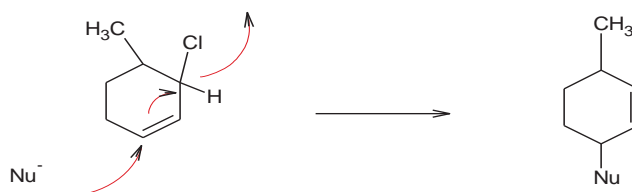


Schéma 39

- Allylique : Lors de ces réactions il se forme un carbocation, qui va se réarranger grâce à la double liaison, on va donc obtenir un mélange de deux composés.

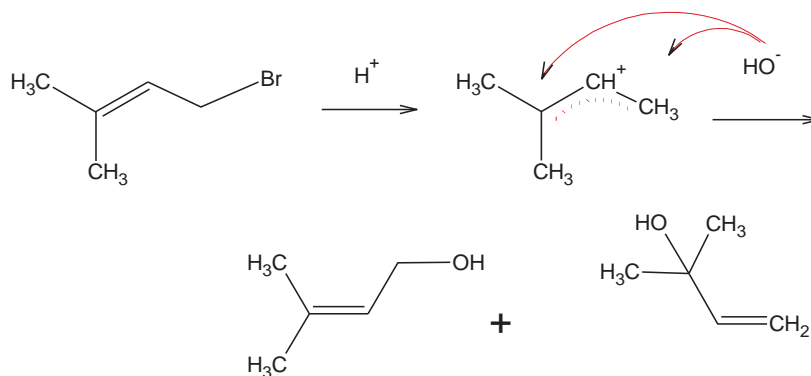
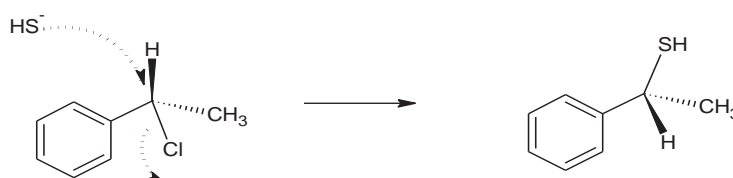


Schéma 40

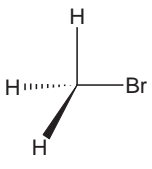
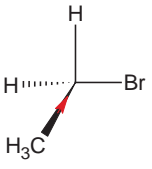
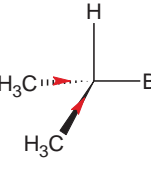
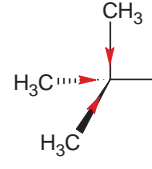


Showing inversion of configuration

Schéma 41

Mécanisme : Le mécanisme limite proposé fait apparaître une suite d'étapes élémentaires. Considérons par exemple la transformation suivante :

~ Chimie organique ~

			
0	0	12	1200000

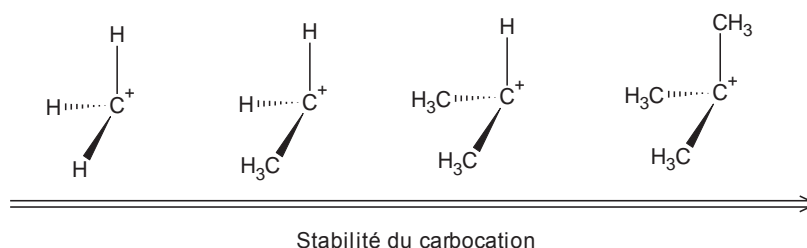


Tableau 2 : Les effets donneurs stabilisent le carbocation

II.3.3 Compétition entre les voies SN1 et SN2

Lors de la détermination de l'utilisation ou non d'une voie SN1 ou SN2, il est important de se rappeler les bases de chaque réaction et comment elles se produisent.

La SN2 se produit principalement sur les atomes de carbone primaires qui favorisent l'attaque arrière. Les réactions SN2 sont préférées quand il y a un **bon groupe nucléophile** et un **bon groupe partant**.

Les voies SN1 utilisent un mécanisme dissociatif pour former un carbocation intermédiaire. Les carbocations se forment plus facilement sur les carbones tertiaires car ils sont plus stables.

Par conséquent, lors du choix de SN1 ou SN2, il est souvent utile de regarder à quel point le centre réactif est substitué car un carbone tertiaire sera trop entravé pour permettre au groupe partant de partir dans un SN2. Parce qu'un carbone primaire créerait un carbocation instable, SN2 sera favorisé sur SN1 dans ce cas.

Le type de solvant utilisé est très important dans la compétition entre les réactions SN1 et SN2.

~ Chimie organique ~

Les solvants polaires protiques préfèrent le clivage hétérolytique qui est caractéristique des réactions SN1 car cela forme un carbocation.

Les solvants aprotiques sont utilisés dans les réactions SN2 car ils sont de bons nucléophiles et favorisent l'attaque postérieure.

Les produits de ces deux voies peuvent également fournir une incitation dans laquelle la réaction se produit. Les produits d'une réaction SN1 sont racémiques, alors que dans une réaction SN2, les produits se forment mon inversion sans intermédiaire, c'est-à-dire que cette réaction est bimoléculaire. Des exemples de réactions SN1 et SN2 sont présentés ci-dessous. **Tableau 2**

Résumé de l'effet de la structure du substrat et des conditions de réaction sur la voie des réactions de substitution		
	S N 2	S N 1
Substrat	primaire, secondaire, méthyle	secondaire, tertiaire, benzylique, allylique
Nucléophile	Plus nucléophile	Moins nucléophile
Solvant	DMSO ou acétone	H ₂ O ou ROH

Analyse d'exemples :

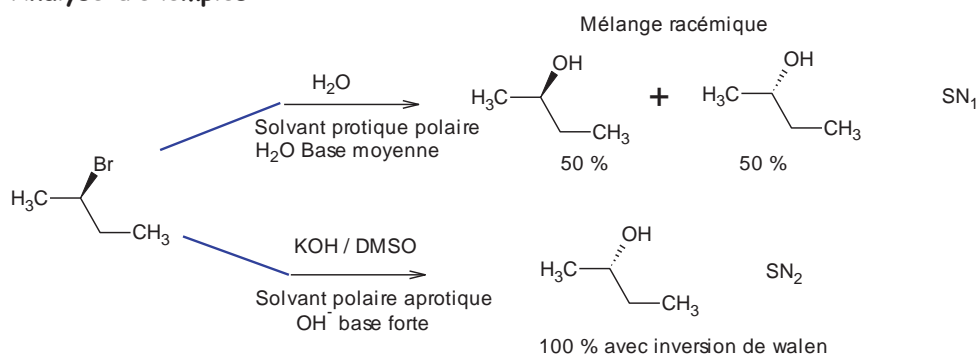


Schéma 42

~ Chimie organique ~

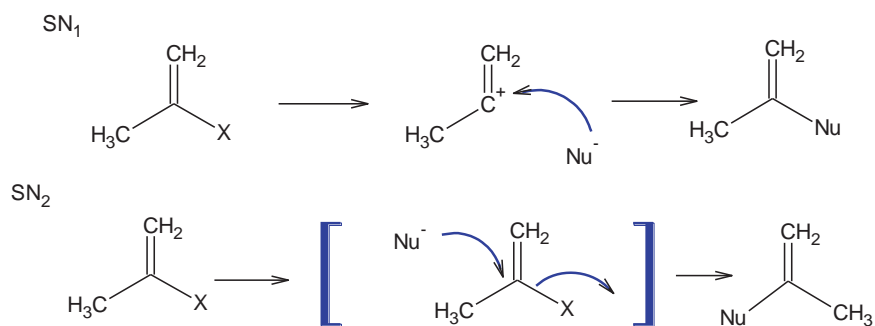


Schéma 43

SN1 vs SN2		
	S _N 1	S _N 2
Mécanisme	Deux étapes	Une étape
Cinétique	Ordre 1	Ordre 2
Nucléophilicité du réactif	Pas important	Très important (affecte la v)
Structure de l'atome de carbone saturé	Résonance stabilisante tert >> sec > prim	Très sensible aux effets stériques prim > sec >> tert
Effet du solvant	Favorisé par les solvants polaire protiques	Favorisé par les solvants aprotique polaire
Stéréochimie	Racémisation	Inversion
Conditions de réaction	Acide ou neutre	Basique ou neutre

Tableau 3

II.3.4 réaction de substitution électrophile sur un cycle benzénique

II.3.4.1 Acide et base de Lewis:

~ Chimie organique ~

Entité moléculaire, ou l'espèce chimique correspondante, qui accepte un doublet d'électrons.

Un **acide de Lewis** est donc capable de s'associer avec une autre entité moléculaire, dite **base de Lewis**, pour former un adduit par mise en commun du doublet de la base. On peut citer comme exemple le trifluorure de bore.

Quelques molécules types :

Acide de Lewis : Toute molécule possédant une case quantique vide sera appelée acide de Lewis. Exemples AlCl_3 , BF_3 ...

Acide de Lewis
Case quantique Vide

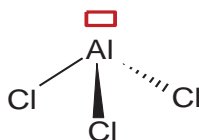


Schéma 44

Base de Lewis : Toute molécule possédant un doublet libre. Exemples

Base de Lewis
Doublet libre

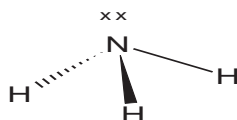


Schéma 45

Complexe base de Lewis / Acide de Lewis

Liaison de coordination

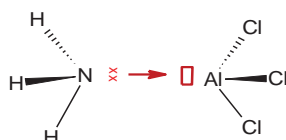


Schéma 46

Acides et bases de Lewis courants

		H ₂					He
LiH	BeH ₂	BH ₃	CH ₄	NH ₃	H ₂ O	HF	Ne
NaH	MgH ₂	AlH ₃	SiH ₄	PH ₃	H ₂ S	HCl	Ar
KH	CaH ₂	GaH ₃	GeH ₄	AsH ₃	H ₂ Se	HBr	Kr
RbH	SrH ₂	InH ₃	SnH ₄	SbH ₃	H ₂ Te	HI	Xe
CsH	BaH ₂						

Acide de Lewis
 Base de Lewis
 Complexe acide/base de Lewis

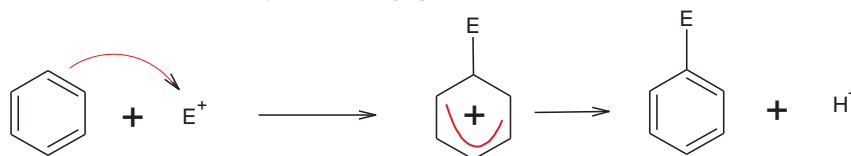
Tableau 4

Ici l'électrophile est noté E.

II.3.4.2 Le mécanisme général de la réaction de substitution électrophile sur un cycle benzénique

La première étape est lente, alors que la seconde étape, l'intermédiaire réactionnel est appelé **complexe de Wheeland**.

La seconde étape est rapide, on regagne l'aromaticité.



Complexe de Wheelande

Schéma 47

II.3.4.2.1 Nitration d'un cycle benzénique

La réaction de nitration permet d'introduire le groupement NO₂ sur un cycle aromatique. Pour cela on utilise un mélange HNO₃ + H₂SO₄, ce qui permet de former l'entité électrophile NO₂⁺.

~ Chimie organique ~

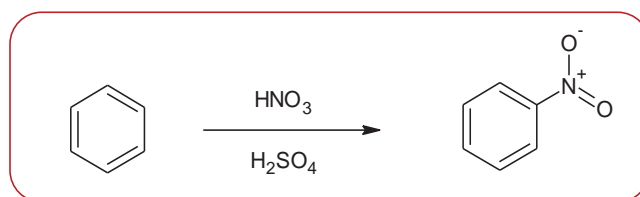
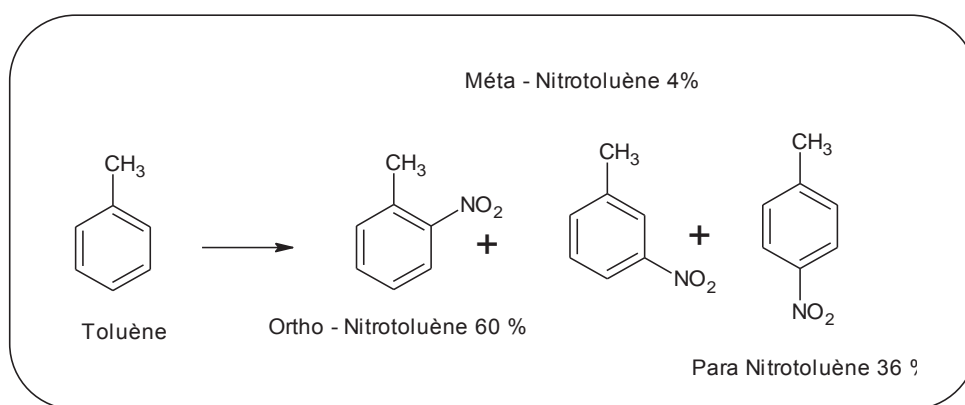


Schéma 48: Nitration

II.3.4.2.2 Nitration du toluène



II.3.4.2.3 Sulfonation d'un cycle benzénique

Pour faire une sulfonation, on a besoin de former l'entité électrophile HSO_3^+ , obtenue par le mélange de H_2SO_4 et de SO_3 .

Cette réaction est réversible (H_2O , H^+ catalytique, 100°C). L'utilité d'une telle réaction réversible est détaillée plus loin.

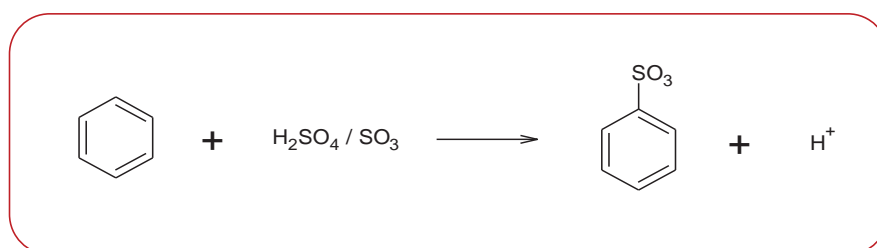


Schéma 49: La sulfonation

II.3.4.2.4 Alkylation sur un noyau aromatique

La réaction d'alkylation sur un noyau aromatique est plus connue sous le nom de **réaction de Friedel et Crafts**.

Cette réaction présente quelques désavantages. D'une part, lors de cette réaction l'entité électrophile formée est un carbocation, qui peut donc se réarranger afin d'augmenter sa stabilité. C'est le cas ci-dessous, le carbocation primaire se réarrange en un carbocation tertiaire. D'autre part, il est très difficile de s'arrêter à la monoalkylation et bien souvent la réaction conduit à un mélange de produits polyalkylés.

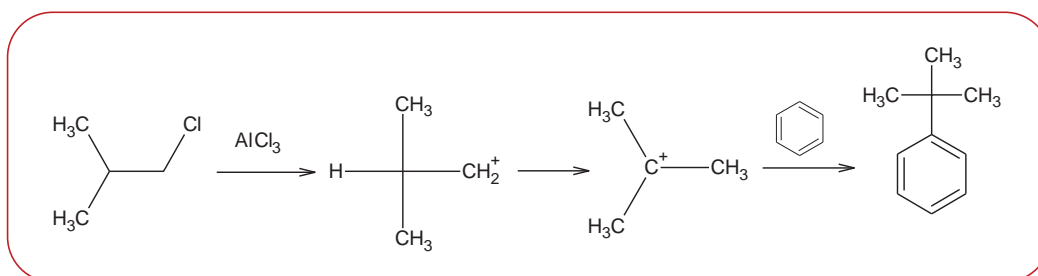


Schéma 50: L'alkylation d'un cycle benzénique

Exemple :

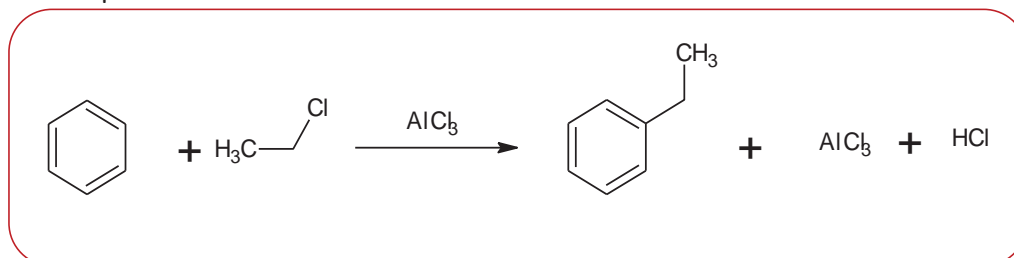
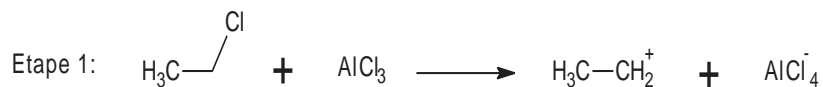


Schéma 51



Action de l'acide de Lewis

Schéma 52

~ Chimie organique ~

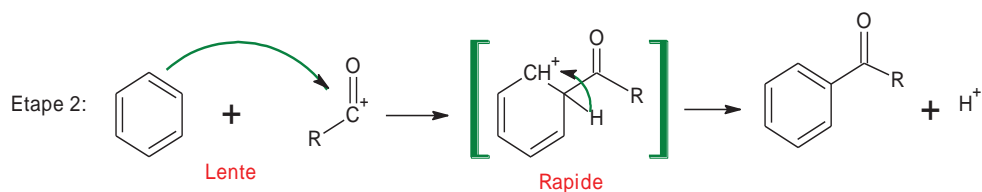


Schéma 57

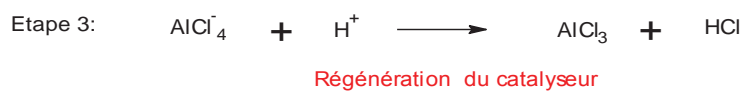


Schéma 58

II.3.4.2.6 Bromation du benzène

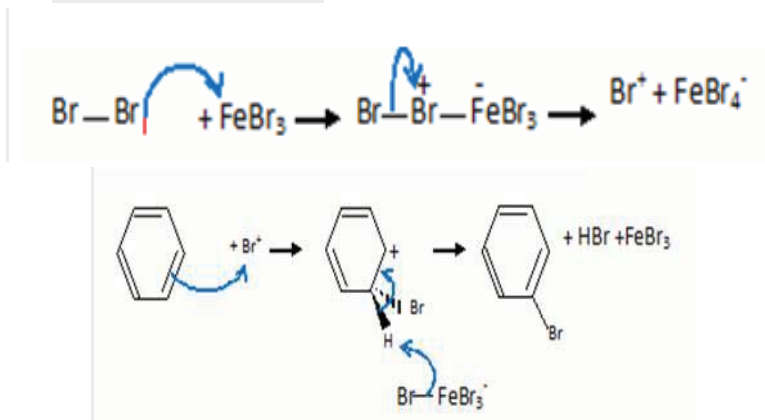


Schéma 59

Elle est réalisable sans catalyseur par union directe des réactifs. A la température ordinaire, en milieu aqueux, on obtient directement le tribromophénol.

Cette réaction témoigne de la grande réactivité du phénol si on la compare à celle du benzène. Rappelons qu'avec le benzène un acide de Lewis comme AlCl_3 est nécessaire et à froid, la réaction s'arrête au stade de la monobromation.

~ Chimie organique ~

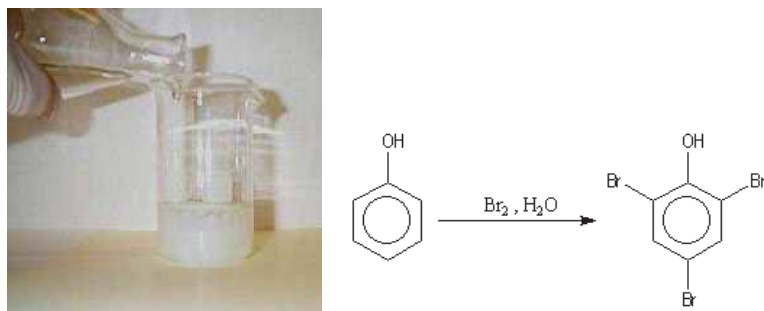


Schéma 60

Le bécher contient une solution d'eau de brome dans laquelle on verse progressivement une solution aqueuse de phénol. On obtient immédiatement un abondant précipité blanc de 2,4,6-tribromophénol.

Exemple: réaction de substitution électrophile aromatique

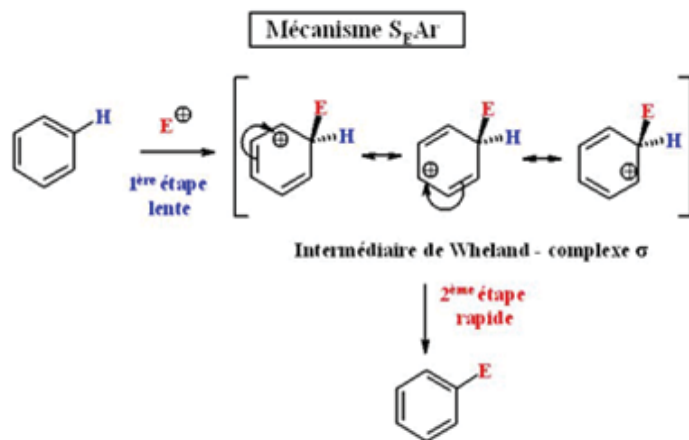


Schéma 61

II.3.4.3 Mécanisme général de la réaction de Friedel et Crafts

L'acide de Lewis est introduit en quantité catalytique car comme on le voit il est régénéré au cours de la réaction. Cet acide permet de générer le carbocation. Ici on a pris le cas de AlCl₃ mais il existe bon nombre d'autres acides de Lewis qui permettent eux aussi de faire des réactions de Friedel et Crafts.

~ Chimie organique ~

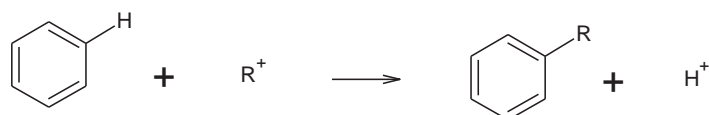
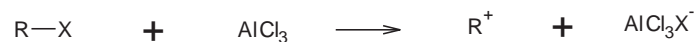


Schéma 62

II.3.4.3.1 L'halogénéation

Les halogènes ne sont pas assez électrophiles pour pouvoir "rompre" l'aromaticité. On rajoute donc dans le milieu un acide de Lewis (FeCl₃, AlCl₃, ...) qui rend l'halogène plus électrophile.

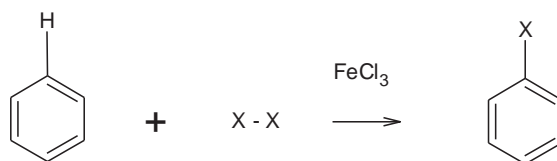


Schéma 63

II.3.4.3.2 L'acylation

Cette réaction permet d'introduire un groupement acyle. Dans toutes ces réactions, on introduit un composé en quantité catalytique (AlCl₃).

Ici c'est différent, on doit introduire AlCl₃ en **quantité stœchiométrique** car il va se complexer avec le produit formé et ne réagira plus. D'où l'obligation d'introduire une quantité stœchiométrique.

L'avantage de cette réaction p/r à l'alkylation du même nom est qu'elle ne conduit donc pas à des mélanges de produits polyacylés. De plus comme elle ne présente pas d'intermédiaire réactionnel de type carbocation, il n'y a pas de réarrangement possible.

~ Chimie organique ~

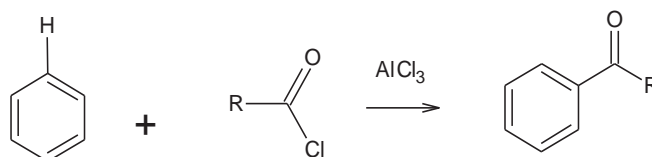


Schéma 64

II.3.4.5 Les poly substitutions

La poly substitution respecte les **règles de Holleman**, ces règles sont empiriques. D'après ces règles, on sait que lorsque l'on désire substituer un groupement R sur un noyau aromatique contenant déjà des groupements, ce sont ces derniers qui définissent l'orientation de R.

II.3.4.5.1 Groupements ortho et para directeurs :

Activants forts : -NH₂, -NHR, -NR₂, -OH, -OR;

Activants faibles : Alkyl, phényle;

Désactivants faibles : -F, -Cl, -Br, -I.

Les halogènes sont des désactivants faibles, car ils présentent un effet inductif attracteur fort qui est compensé par un effet mésomère donneur moyen. Donc au global ils désactivent le cycle aromatique mais orientent les substitutions comme des groupements activants.

II.3.4.5.2 Groupements méta directeurs

Désactivants forts : -NO₂, -CF₃, -NR₃⁺, -COOH, -COOR, -COR (cétone), -SO₃H, -CN.

Que signifient les termes "activant" et "désactivant" ?

Un groupement activant est un groupement qui apporte des électrons au cycle aromatique par effet inductif/mésomère donneur

Un groupement désactivant est un groupement qui prend des électrons au cycle aromatique par effet inductif/mésomère accepteur.

~ Chimie organique ~

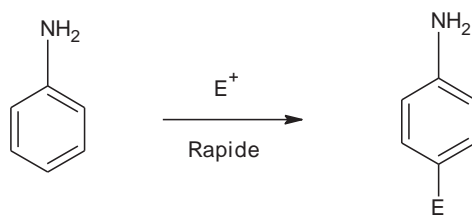


Schéma 65

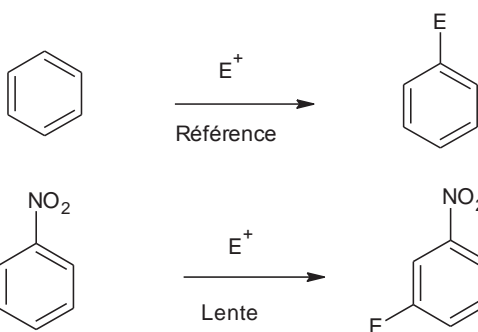


Schéma 66

Les règles d'HOLLEMAN Effets d'activation et d'orientation dans la substitution électrophile aromatique

Règles d'HOLLEMAN

Un groupement donneur d'électrons est activant, ortho- et para-orienteur, l'orientation para étant en général favorisée.

Un groupement attracteur d'électrons est désactivant, méta-orienteur.

Les halogènes sont désactivants, ortho- et para-orienteurs

L'aromaticité

Pour qu'un composé soit dit aromatique, il faut :

- Qu'il possède $4n + 2$ électrons π (π) ($n=0, 1, 2, \dots$). C'est la **règle de Hückel** ;
- Que tous les électrons π soient dans un même plan.

~ Chimie organique ~

Si ces deux conditions sont respectées alors le composé est **aromatique**. Si un composé ne possède que $4n$ électrons π alors on dit qu'il est **anti-aromatique**. Il existe donc trois catégories de composés :

- Les aromatiques qui possèdent $4n + 2$ électrons π ;
- Les anti-aromatiques qui ne possèdent que $4n$ électrons π ;
- Les composés **non aromatiques** qui ne sont ni anti-aromatiques, ni aromatiques.

Avant de voir plus en détail la réactivité des composés aromatiques, nous allons apprendre à les reconnaître.

Il faut voir l'aromaticité comme une **énergie de stabilisation**. Si un composé a la possibilité, par une forme tautomère, de devenir aromatique alors c'est cette forme qui sera privilégiée car c'est celle qui donne la plus grande stabilité.

Tautomérie

1. Une cétone existe sous deux formes, la forme **cétone** (la plus abondante) et la forme **énol** (forme minoritaire). On a alors un équilibre entre les deux formes même si cet équilibre est fortement déplacé dans le sens de la forme cétone.

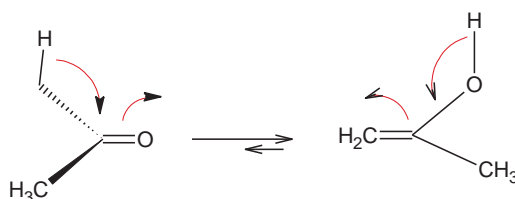


Schéma 67

2. Sur le second cas (voir ci-dessous), on a toujours une cétone, mais la forme majoritaire est la forme énol car dans ce cas on forme un dérivé aromatique donc il y a stabilisation par formation de l'aromaticité, la forme cétone est quasi-inexistante.

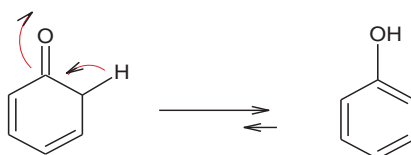


Schéma 68

II.3.4.5.3 Les composés non-aromatiques

Ce composé n'est pas aromatique, c'est un triène (trois doubles liaisons) conjugué qui possède $4n+2$ électrons π mais qui malheureusement ne sont pas dans un même plan.

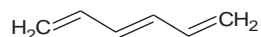


Schéma 69

II.3.4.5.4 Les composés anti-aromatiques

Tous les composés représentés ci-dessous sont anti-aromatiques, ils possèdent tous $4n$ électrons π .

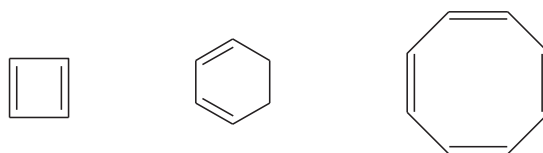


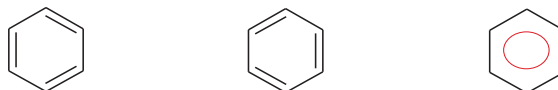
Schéma 70

II.3.4.5.5 Les composés aromatiques en général

Le chef de file des composés aromatiques n'est autre que le benzène. Il possède bien $4n+2$ électrons π avec $n=1$ et de plus tous ses électrons π sont bien dans un même plan. Pour représenter le benzène il existe plusieurs notations.

La première est la notation de **kékulé**, cette notation permet de représenter les électrons π à l'aide de double-liaisons. Il existe donc deux formes tautomères pour le benzène de kékulé, tout dépend de la position des insaturations.

Une autre notation consiste à représenter les électrons π à l'aide d'un 'cercle', ce qui met peut-être mieux en évidence le fait que les électrons π sont délocalisés sur tous les carbones.



Schéma

II.4 Réaction d'élimination

II.4.1 Introduction générale

Une réaction d'élimination permet de créer une double liaison sur un alcane substitué par un groupe partant (Cl^- , RO^- , ...).

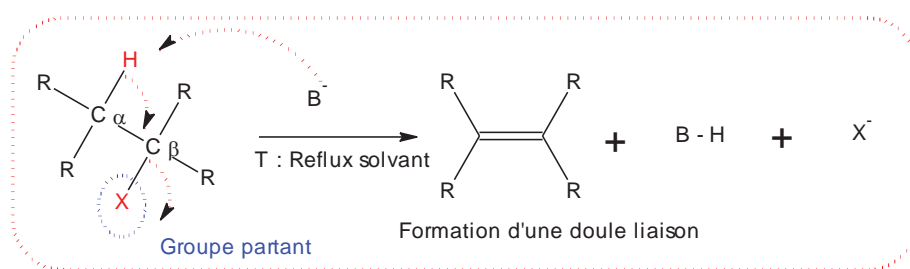


Schéma 72: Profil générale d'une élimination

La réaction d'élimination est favorisée par :

- Une élévation de température (Reflux du solvant)
- Une base virulente (OH^- , RO^- , H^- , NH_2^- ...)

Schéma d'une expérience

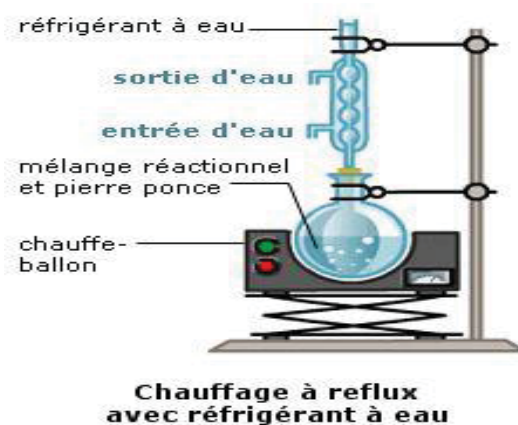


Fig 5

II.4.2 Elimination d'ordre 1 : notée E1

II.4.2.1 Vitesses de la réaction :

La réaction est d'ordre 1 : $V = k [RX]$

La vitesse de la réaction est proportionnelle à la concentration du substrat.

La vitesse de la réaction ne dépend pas de la concentration de la base

II.4.2.2 Mécanisme de la réaction :

La réaction d'élimination se déroule en deux étapes

- **Première étape** : Lente avec formation d'un carbocation plan

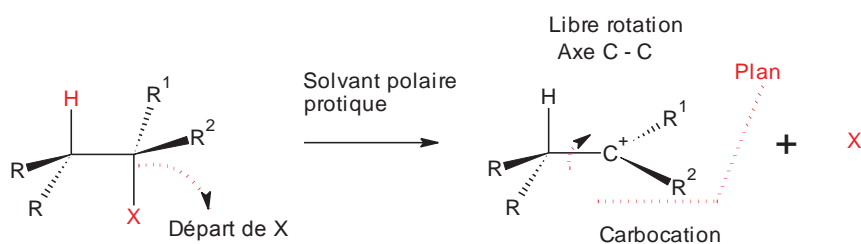
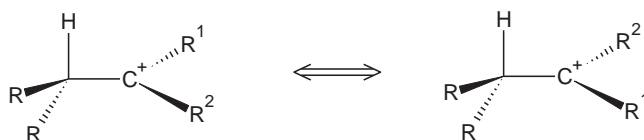


Schéma 73

Suite à la libre rotation



- **Deuxième étape** : Rapide, la base arrache le proton en β de X induisant la formation de la double liaison.

~ Chimie organique ~

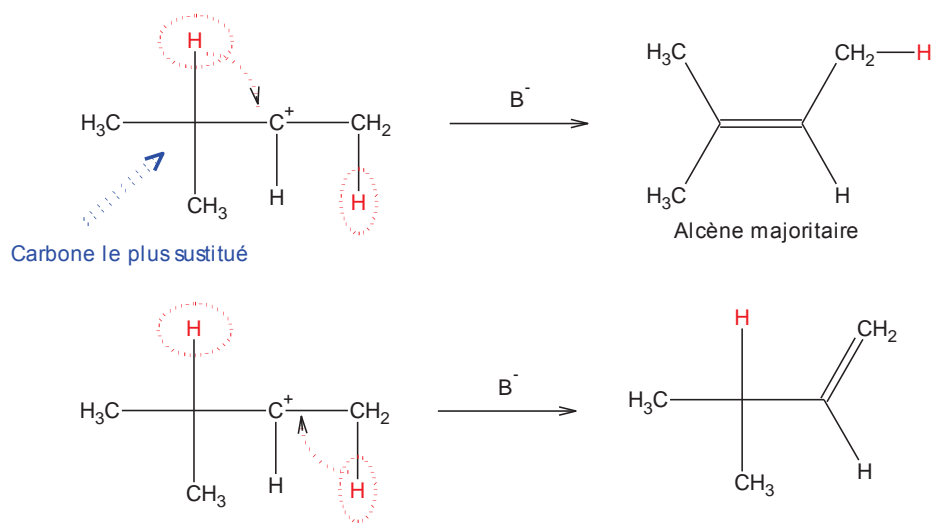


Schéma 77

II.4.2.4 Facteurs influençant la E1 :

II.4.2.4.1 Le substrat

La présence de groupes donneurs stabilise le carbocation : favorisent la E1.

La présence de groupes volumineux encombrant gêne l'approche de B^- : Favorise la E1.

Groupement alkyles donneurs

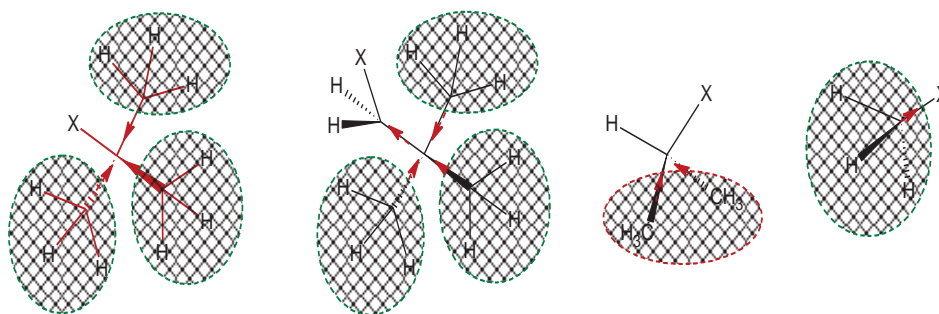


Schéma 78

Groupement cycle aromatique et une double liaison sont mésomères donneurs

~ Chimie organique ~

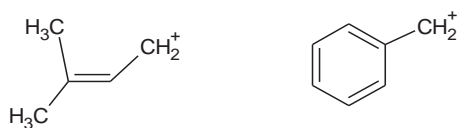
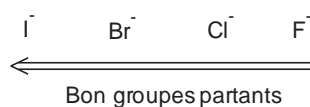


Schéma 79

II.4.2.4.2 Le nucleofuge :

Plus la liaison C-X est polarisable (et plus longue) et plus sa rupture est facile. La longueur de liaison croît quand le volume de X augmente.



II.4.2.4.3 La base :

La base faible favorise la E1

Les bases faibles : NH₃, RNH₂, ROH...

II.4.2.4.4 Le Solvant :

Le solvant polaire protique augmente la vitesse de réaction. Il polarise davantage la liaison C - X. Il facilite le départ de X⁻ par conséquent la formation du carbocation.

II.4.2.4.5 La température :

La température portée à reflux du solvant avantage la réaction d'élimination.

Repérage :

Déshydrobromation du 2-bromo-3-méthylpentane conduisant au 3-méthylpent -2 - ène

Le 2-bromo-3-méthylpentane existe sous quatre configurations stéréoisomères formant deux couples d'énantiomères (RR,SS et RS, SR)

Le 3-méthylpent -2 - ène existe sous deux configurations diastéréo isomères Z et E :

Les composés RR et SS conduisent uniquement à l'alcène E,
Ceux du couple RS et SR donnent uniquement l'alcène Z,

La réaction est stéréospécifique

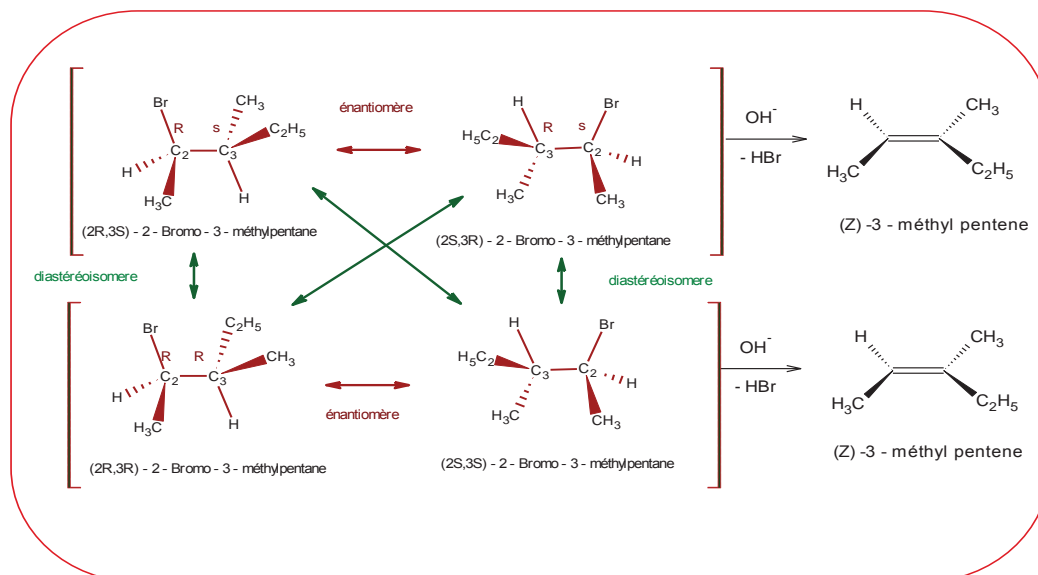


Schéma 80

II.4.3 Elimination d'ordre 2: notée E2

II.4.3.1 Une cinétique globale d'ordre 2 :

D'ordres partiels 1 par rapport au dérivé halogéné RX et 1 par rapport à la base B⁻.

$$\text{La vitesse a pour expression : } v = k[\text{RX}][\text{B}^-]$$

II.4.3.2 Mécanisme de la réaction E2

Dans la réaction d'élimination d'ordre 2 la transition se fait en une seule étape. La base attaque le proton H en même temps que la liaison C - X se polarise. La base s'approche dans la position anti planaire avec X.

~ Chimie organique ~

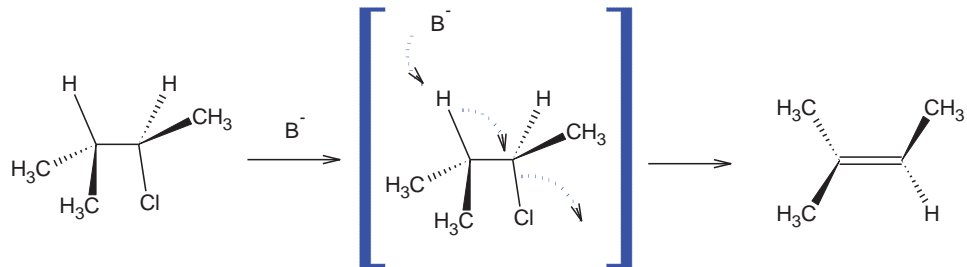


Schéma 81

- **Stéréochimie** : La réaction est stéréospécifique. L'approche anti planaire de B⁻ par rapport à X⁻ conduit à un isomère Z ou E à 100 %.

Application

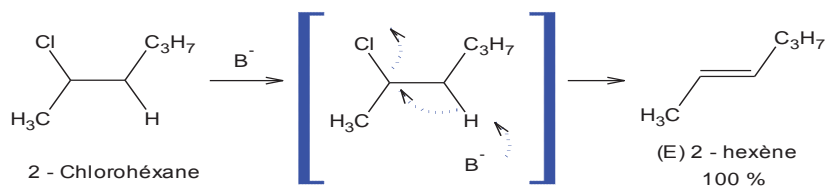


Schéma 82

Seul l'isomère est obtenu. La E2 est stéréospécifique à 100 %.

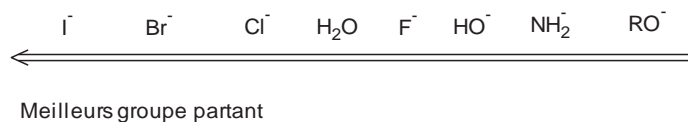
II.4.3.3 Facteurs influençant le mécanisme E2

II.4.3.3.1 Le substrat:

Le substituant le moins encombrant avantage l'E2

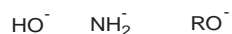
II.4.3.3.2 Le nucleofuge:

Plus la liaison est polarisée (le groupe partant favorable) plus la E2 est favorisée.



II.4.3.3.3 La base

La base forte et concentrée favorise la E2.



II.4.3.3.4 Le solvant

un solvant **polaire aprotique** accélère le mécanisme E2, en solvatant le cation associé à la base forte: la charge positive étant à l'intérieur de la molécule de solvant et par conséquent, moins accessible pour solvater la base. Cette dernière restera alors libre dans le milieu, donc très réactive.

Repérage

Application N° 1 : Interprétez les mécanismes suivants et concluez

Cas d'une deshydrohalogénéation

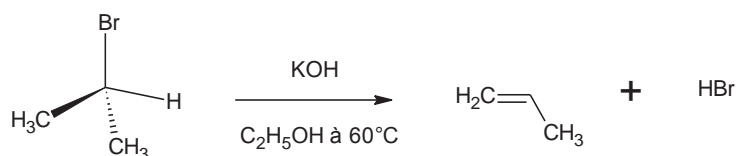


Schéma 83

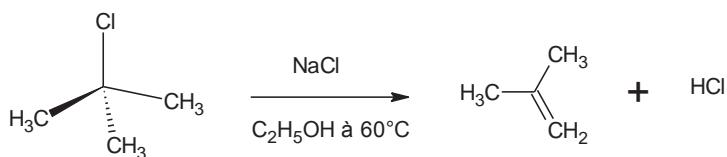


Schéma 83

Solution

Le chauffage à reflux d'un halogénoalcane R-X en présence d'une base forte KOH, NaOH conduit à la formation d'un alcène par une réaction d'élimination d'une molécule d'hydracide HX.

~ Chimie organique ~

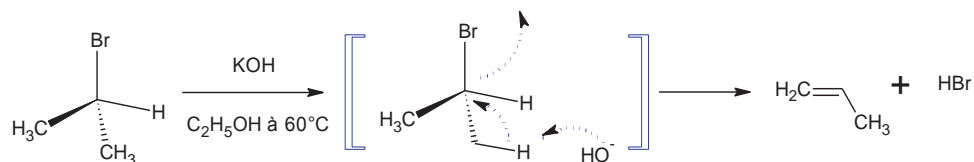


Schéma 84

Application N° 2 : élimination 1,2 ou β -élimination

Un dérivé halogéné conduit dans les mêmes conditions à un dérivé éthylénique. Ainsi,

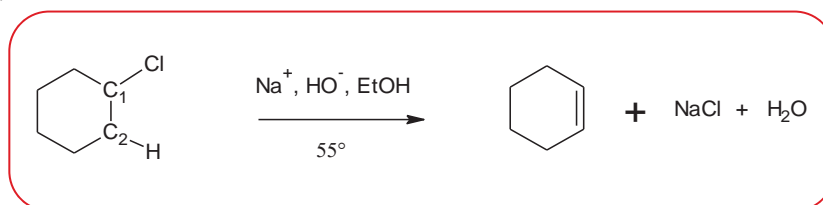
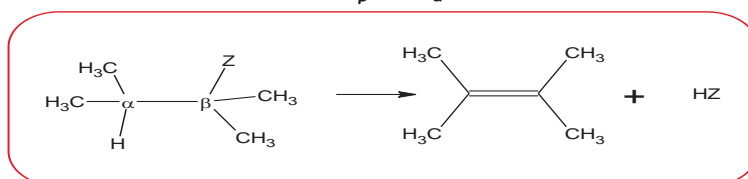
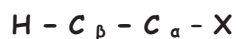


Schéma 85 : Rendement 100 %

La réaction est appelée élimination 1,2 ou β -élimination, les atomes H et X éliminés étant portés par deux atomes de carbone voisins.



Avec Z : $-X$, $-OH$, $-H_2O$, $-H_3N^+$, $-NR_2$, $-NR_3^+$, $-OCOR$

Schéma 86

Retenons le bilan d'une telle réaction,

~ Chimie organique ~

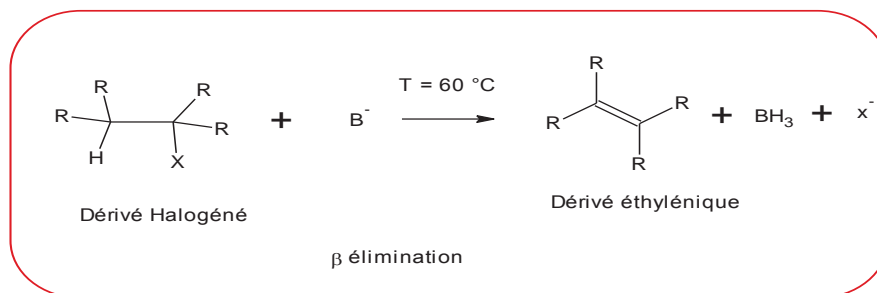


Schéma 87

Application N° 3: Régiosélectivité

La déshydrobromation du bromo -2- méthyl - 2 - butane en milieu EtOK / EtOH à 70 °C Conduit à un mélange d'alcène suivant le schéma :

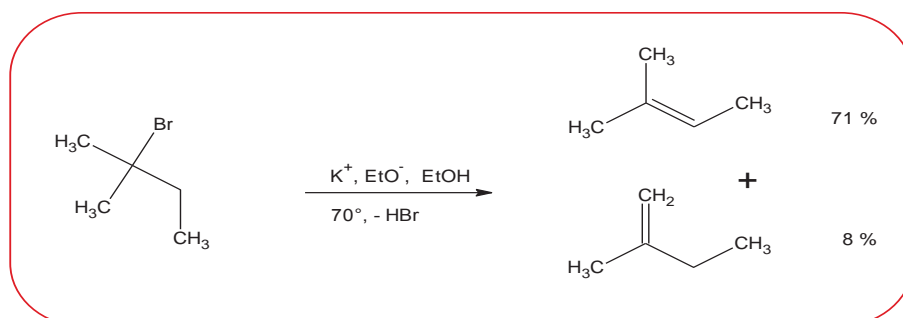


Schéma 88

Des deux alcènes qui peuvent être formés par déshydrobromation, l'alcène en plus grande proportion est l'alcène le plus substitué : trois groupes alkyles sur les deux atomes de la double liaison contre deux (cf. forme développée).

Application N° 3: Régiosélectivité

Un autre exemple, sur la réaction suivante :

~ Chimie organique ~

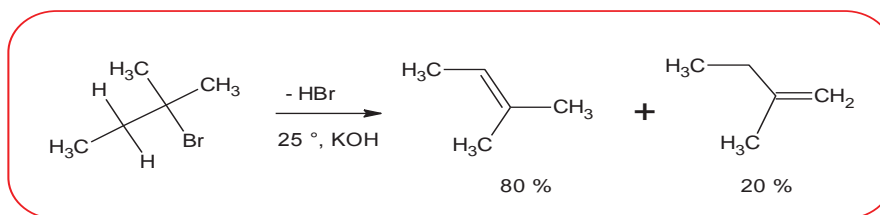


Schéma 89

Dans un solvant constitué de 80 % d'eau et de 20 % d'éthanol, à 25°C , il se forme 60 % de produit de substitution et 40 % d'alcènes dont les pourcentages relatifs sont indiqués ci-dessus. L'alcène obtenu majoritairement est bien le plus substitué.

Application N° 4:

La déshydrogénation réalisée sur un dérivé halogène (pouvant éventuellement renfermer d'autres groupes fonctionnels) conduit de façon majoritaire au dérivé éthylénique le plus stable.

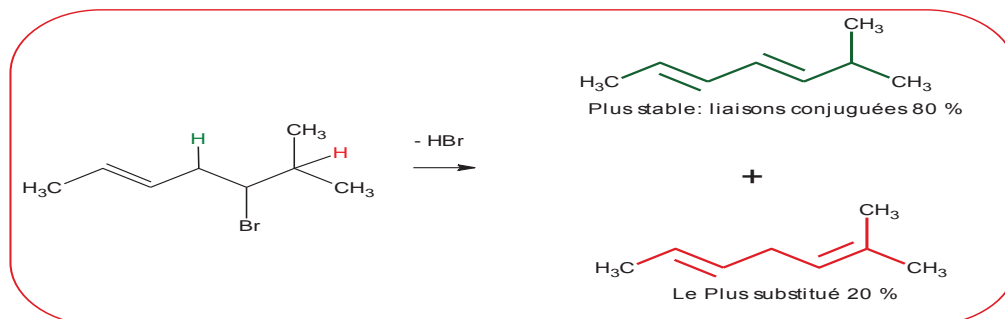


Schéma 90

La réaction de **deshydrohalogénéation** d'un dérivé halogéné est Régiosélectivité car l'un des isomères de constitution produits prédomine lorsque plusieurs peuvent se former. La Régiosélectivité est partielle car, en général, la prédominance de l'un de ces isomères n'est pas totale.

Stéréosélectivité de ces réactions

La déshydrobromation du 2-bromopentane fournit deux stéréoisomères, (Z) et (E), du pent-2-ène. L'alcène (E) est obtenu en plus grande proportion que l'alcène (Z) : la réaction est donc stéréosélective puisqu'elle conduit préférentiellement à l'un des deux stéréoisomères possibles.

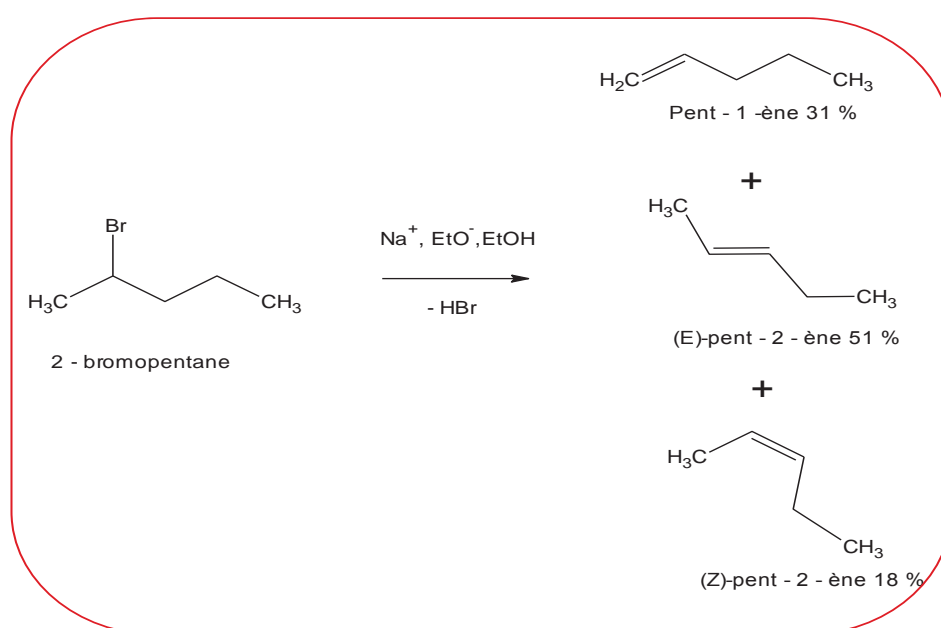


Schéma 91

L'alcène (E) étant plus stable que l'alcène (Z), le stéréoisomère majoritaire peut être prévu par la règle de Zaitsev généralisée.

Application N° 5:

Constatations expérimentales

De nombreuses études expérimentales ont mis en évidence l'existence, dans l'état de transition d'une élimination E2, d'une coplanarité de cinq atomes.

~ Chimie organique ~

La position antiperiplanaires de H et X est préférable pour la réaction, et ceci a été montré sur des molécules cycliques. Prenons par exemple deux composés à six carbones,

Traités par de l'éthanoate de sodium, à 80 °C, dans l'éthanol :

A	78 % de 3 - menthène 22 % de 2 - menthène
B	100 % 2 - menthène

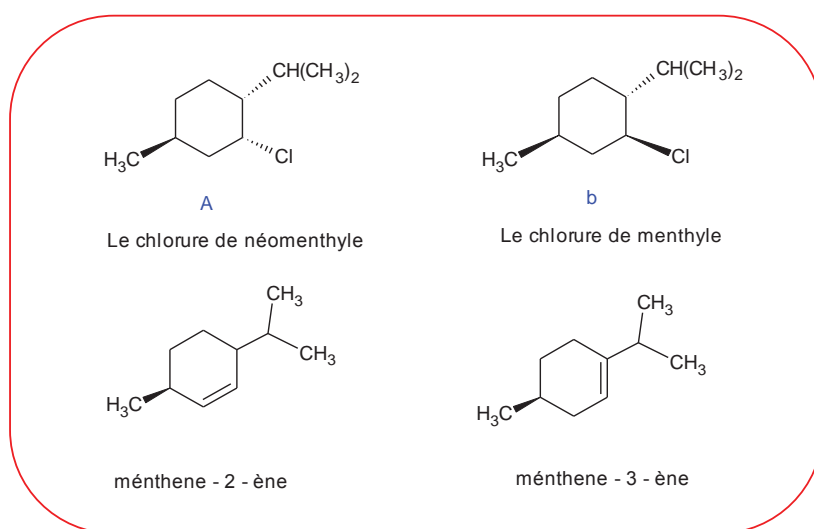


Schéma 92

On peut expliquer ces résultats comme suit.

Pour (A), il y a deux atomes d'hydrogène portés par les carbones C₂ et C₄, qui sont en position axiale, avec Cl axial. La base EtO peut attaquer les deux H en donnant deux alcènes dont le majoritaire est le plus substitué (règle de Zaitsev).

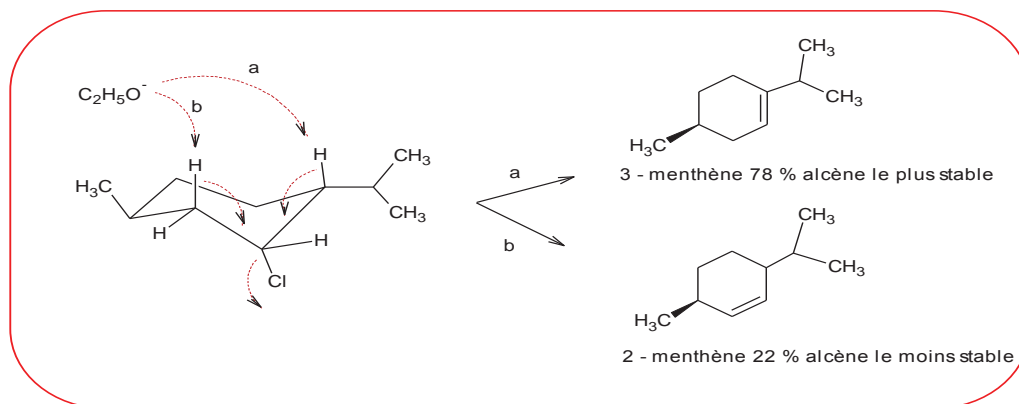


Schéma 93

Pour (B), la conformation la plus stable du chlorure de menthyle correspond aux trois substituants volumineux (donc Cl) en position équatoriale. Pour que -Cl soit porté e par une liaison axiale, il faut que les deux autres substituants volumineux (-CH₃ et -CH(CH₃)₂) soient eux aussi axiaux, ce qui correspond `a une conformation de haute énergie et beaucoup moins stable.

II.4.4 Compétition SN1, SN2, E1 et E2

Basons-nous sur la classe du substrat pour commencer la réflexion:

Nous avons trois classes :

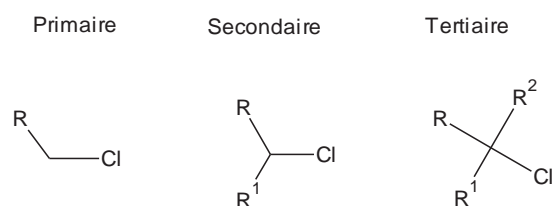


Schéma 94

II.4.4.1 Classe primaire : Favorise la SN2 et la E2

La SN1 et la E1 passent par un carbocation comme premier étape, alors que le Carbocation R⁺ est instable pour cela.

~ Chimie organique ~

Analyse d'exemple

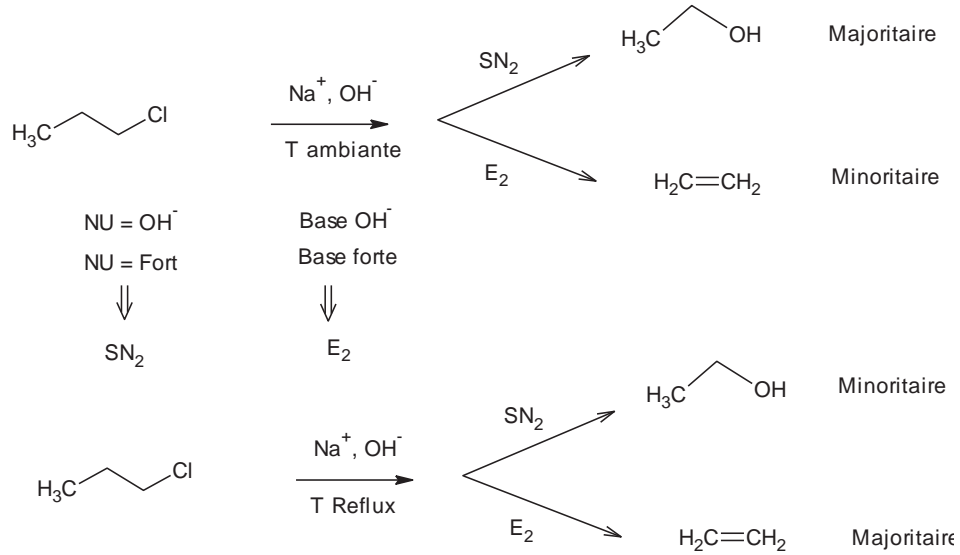
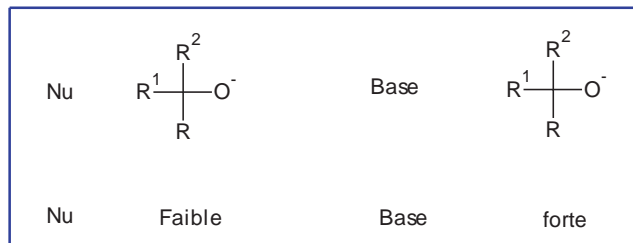
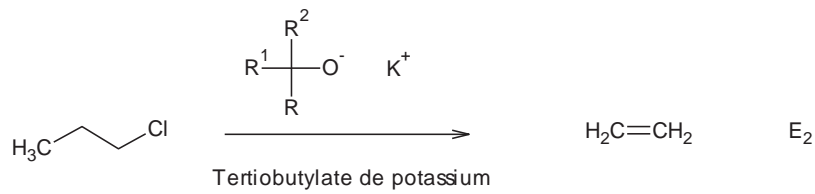


Schéma 95



\Downarrow
 SN_2 défavorisée

\Downarrow
 E_2 favorisée

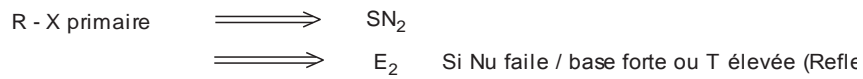


Schéma 96

II.4.4.2 Classe tertiaire : Favorise la SN1 / E2 et E1

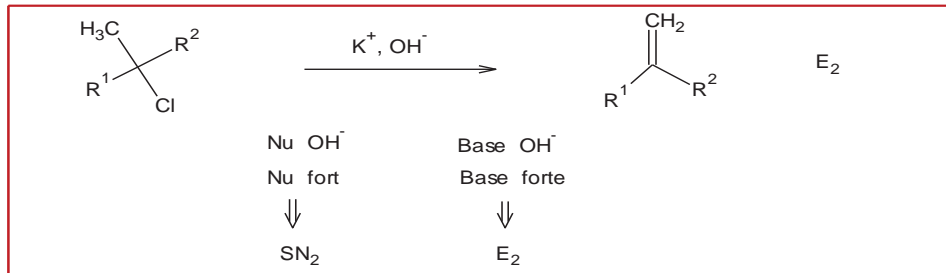


Schéma 97

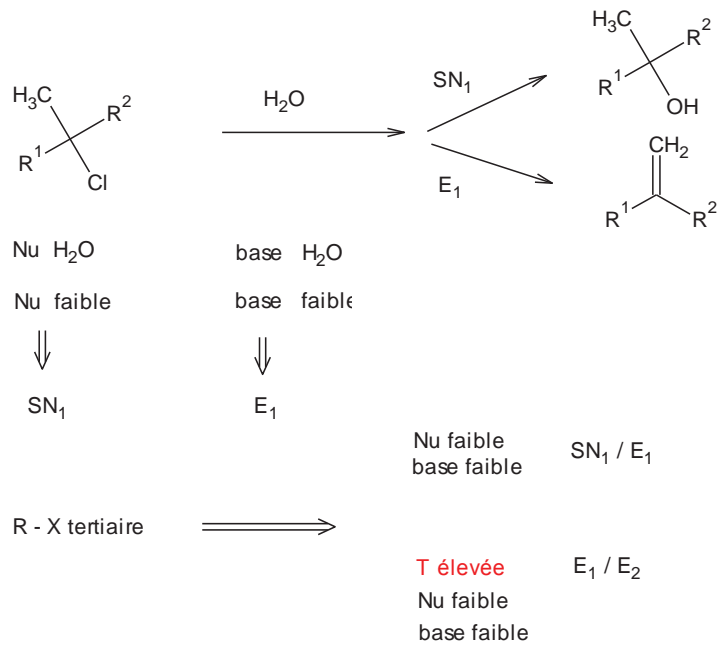


Schéma 98

~ Chimie organique ~

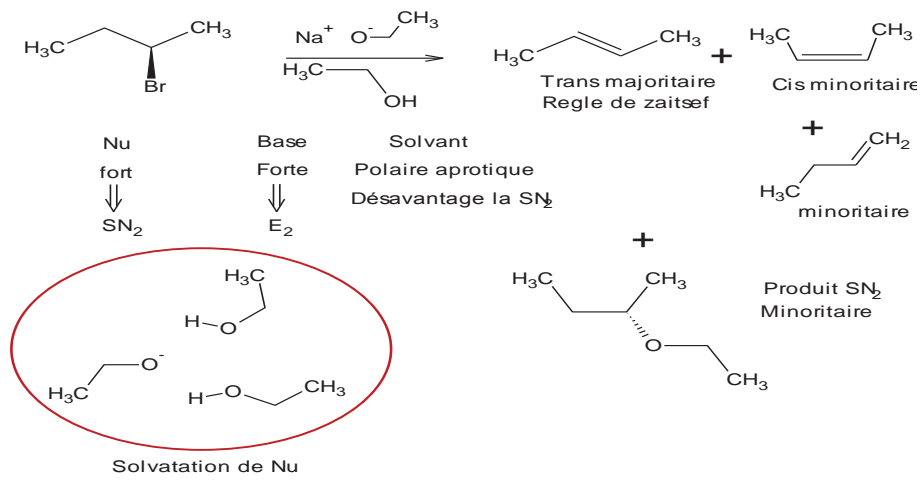


Schéma 102

Si on veut favoriser la E2 on augmente la température

Si on veut favorise la SN2 on utilise un solvant polaire aprotique

II.4.4.4 Cas d'une E1

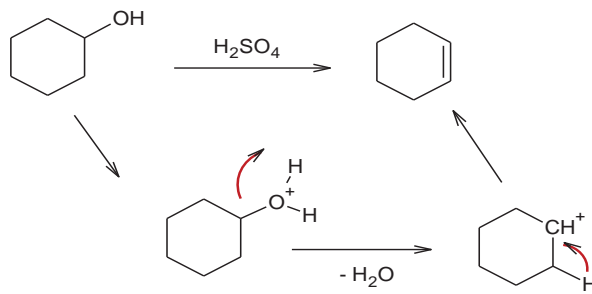


Schéma 103

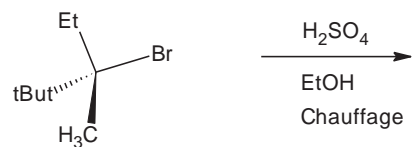
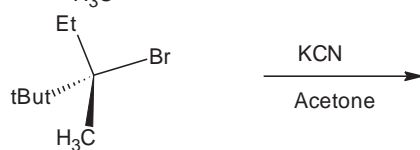
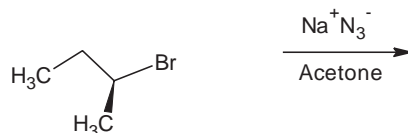
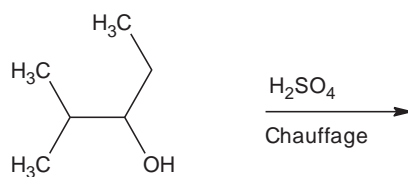
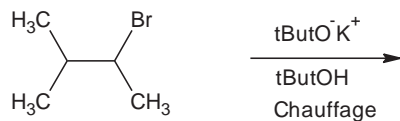
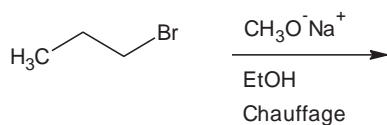
En résumé :

- Regarder bien la structure du dérivé halogéné
- Etudier la force du nucléophile
- Etudier la force de la base
- L'influence du solvant

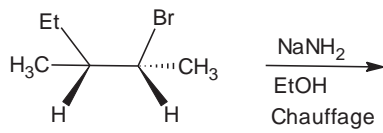
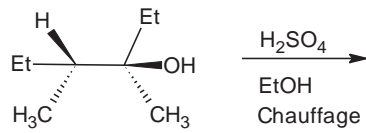
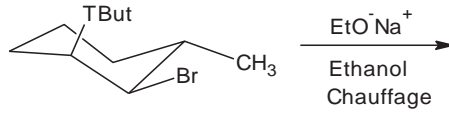
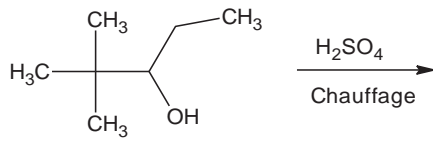
II.4.4.5 EXERCICES

Pour chaque réaction dire quelle est la réaction majoritaire SN1, SN2, E1, E2. les mécanismes pour chaque produit. Justifiez et détaillez

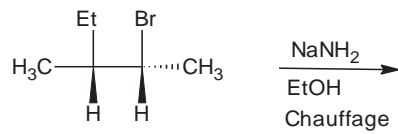
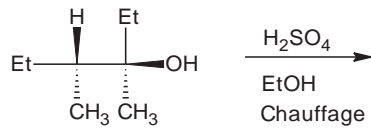
Dire si les réactions sont des E1 ou des E2 et donner le ou les produits obtenus. Indiquer si les doubles liaisons sont Z ou E.



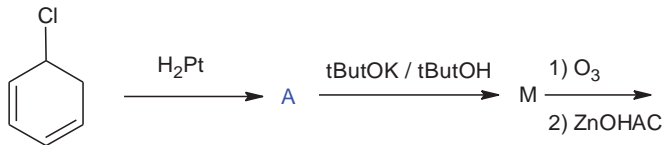
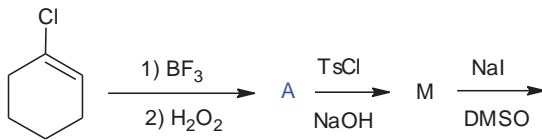
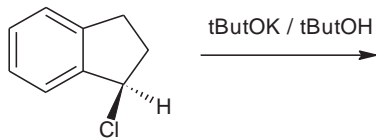
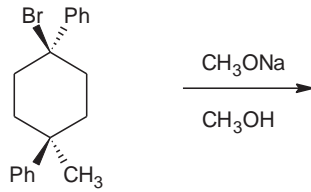
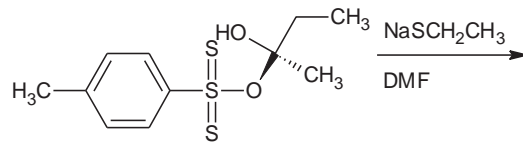
~ Chimie organique ~



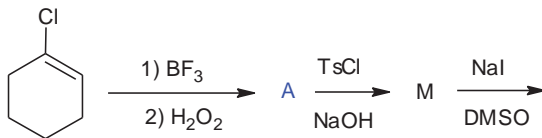
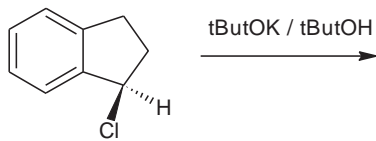
Indiquez quel sera le produit majoritaire des réactions suivantes. Détaillez les mécanismes réactionnels.



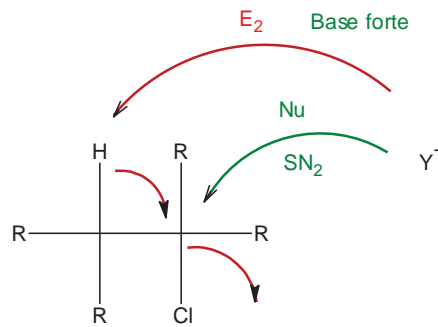
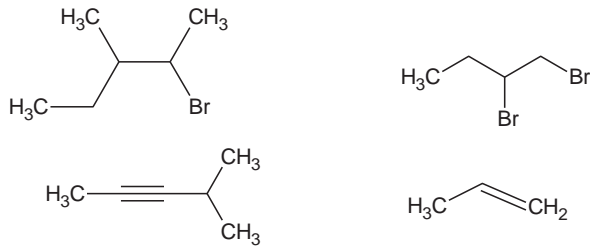
~ Chimie organique ~



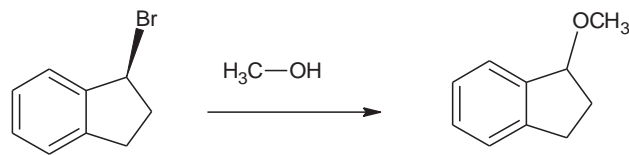
Retro synthèse et synthèse. Vous pouvez utiliser toutes les réactions, solvants et produits contenant un carbone que vous voulez.



~ Chimie organique ~



Exercice : La réaction suivante donne lieu à une réaction de substitution nucléophile :



- 1) préciser l'ordre (SN1, SN2), Justifier votre réponse
- 2) Donnez le mécanisme de cette réaction

Table des matières

CHAPITRE I

NOMENCLATURE, EFFETS ELECTRONIQUES ET ISOMERIE

I.1 NOMENCLATURE EN CHIMIE ORGANIQUE.....	1
I.1.1 MOLECULE ORGANIQUE: UNE MOLECULE ORGANIQUE EST CONSTITUEE.....	1
I.1.1.1 CONVENTIONS D'ECRITURE DES FORMULES.....	1
I.1.1.2 CLASSE DES ATOMES DE CARBONES.....	1
I.1.2 NOMENCLATURE DES HYDROCARBURES DE BASE.....	2
I.1.2.1 LES ALCANES DE FORMULE GENERALE METAUX SE FERA.....	2
I.1.2.2 LES ALCENES DE FORMULE GENERALE :.....	3
I.1.2.3 LES ALCYNES DE FORMULE GENERALE :.....	3
I.1.3 HYDROCARBURES SATURES RAMIFIES ACYCLIQUES (LES PARAFFINES).....	4
I.1.3.1 NUMEROTATION DE LA CHAINE.....	4
I.1.3.2 INDICES ET SIGNES.....	5
I.1.3.3 RAMIFICATIONS MULTIPLES.....	6
I.1.4 HYDROCARBURES INSATURES ACYCLIQUES.....	9
I.1.4.1 HYDROCARBURES A DOUBLES LIAISONS.....	9
I.1.4.2 HYDROCARBURE A TRIPLE LIAISON.....	9
I.1.5 HYDROCARBURES CYCLIQUES SATURES.....	10
I.1.6 PRINCIPAUX RADICAUX RAMIFIES.....	11
I.1.7 POLY AROMATIQUES CONDENSES.....	12
I.1.8 LES FONCTIONS CHIMIQUES.....	12
I.1.8.1 LES HALOGENES.....	13
I.1.8.2 LES ALCOOLS.....	13
I.1.8.3 ETHERS: R – O – R' ALKOXYALCANE.....	14
I.1.8.4 ETHER CYCLIQUE.....	14
I.1.8.5 LES ALDEHYDES.....	15
I.1.8.6 LES CETONES :.....	15
I.1.8.7 ACIDE CARBOXYLIQUE.....	16
I.1.8.8 ESTERS RCOOR' :.....	17
I.1.8.9 ANHYDRIDE D'ACIDE :.....	17
I.1.8.10 LES NITRILES: FORMULE GENERALE :.....	17
I.1.8.11 LES AMINES :.....	18
I.1.8.12 LES AMIDES : SUFFIXE : AMIDE ; CARBOXAMIDE.....	18
I.1.8.13 LES HETERO – COMPOSES.....	19
I.1.8.14 NOMMER UN ALKYL-ALCANE DONT LA FORMULE EST DONNEE.....	20
I.1.8.15 LES MERCAPTANS.....	22
I.1.8.16 GROUPE FONCTIONNELS PRINCIPAUX.....	24
I.2 EFFETS ELECTRONIQUES DANS LES MOLECULES ORGANIQUES.....	25
I.2.1 EFFETS INDUCTIFS:.....	25

~ Chimie organique ~

I.2.2 EFFETS INDUCTEUR ATTRACTEUR – I	27
I.2.3 EFFET INDUCTEUR DONNEUR + I	28
I.2.4 INFLUENCE DE L’EFFET INDUCTIF SUR L’ACIDITE DES ACIDES CARBOXYLIQUES :	29
I.2.4.1 EFFET INDUCTIF DONNEUR (+I) : R-COOH	29
I.2.4.2 EFFET INDUCTIF ATTRACTEUR (-I) : Y-CH ₂ -COOH	30
I.2.4.3 INFLUENCE DU NOMBRE D’ATOMES ELECTRONEGATIFS :	30
I.2.5 CONJUGAISON, RESONANCE ET MESOMERIE	31
I.2.5 EFFET MESOMERE : DEFINITION ET CLASSIFICATION :	32
I.2.5.1 DEFINITION	32
I.2.5.2 CLASSEMENT DES EFFETS MESOMERES	33
I.2.5.3 ECRITURE DES FORMES MESOMERES :	34
I.2.6 TAUTOMERIE : CONTRAIREMENT A LA MESOMERIE, LA TAUTOMERIE EST UN EQUILIBRE ENTRE DEUX ISOMERES AYANT UNE EXISTENCE PROPRE.	36
I.2.7 RESONANCE ET STABILISATION :	36
I.2.8 AROMATICITE DE LA MOLECULE DE BENZENE:	37
I.3 CABANIONS, CARBOCATIONS ET RADICAUX	40
I.3.1 DEFINITION	40
I.3.2 UN CARBANION EST UN ANION DONT LA CHARGE NEGATIVE EST PORTEE PAR UN ATOME DE CARBONE :	40
I.3.3 UN CARBOCATION EST UN CATION DONT LA CHARGE POSITIVE EST PORTEE PAR UN ATOME DE CARBONE :	41
I.3.4 TRANSPOSITION POSSIBLE	42
I.3.5 TAUTOMERIE	42
I.3.6 LES RADICAUX	42
I.3.7 STABILITE DES INTERMEDIAIRES REACTIONNELS	43
I.3.8 NOTION DE NUCLEOPHILIE	44
I.3.8.1 LA REACTIVITE DU NUCLEOPHILE :	44
I.3.8.2 SOLVANTS ET NUCLEOPHILIE	45
I.3.8.2.1 SOLVANTS PROTIQUE	46
I.3.9.3 REPERAGE :	49
I.4 ISOMERIE	52
I.4.1 ISOMERIE DE CONSTITUTION (OU STRUCTURALE)	53
I.4.1.1 ISOMERES DE CHAINE (SQUELETTE) :	53
I.4.1.2 ISOMERES DE POSITION :	54
I.4.1.3 ISOMERES DE FONCTION	56
I.4.1.4 CAS PARTICULIER:EFFET MESOMERE	57
I.4.2 STEREO-ISOMERIE	59
I.4.2.1 LES STEREOISOMERES DE CONFORMATION	59
I.4.2.2 PROJECTION DE FISCHER	70
I.4.3 STEREOISOMERIES DE CONFIGURATION	71
I.4.3.1 REGLES DE CAHN, INGOLD PRELOG	73
I.4.3.2 ISOMERE DE CONFIGURATION GEOMETRIE PLANAIRE : STEREO-ISOMERES Z-E	76
I.4.3.3 STEREO-ISOMERIE CIS-TRANS DES CYCLES	80
I.4.3.4 LES DESCRIPTEURS STEREOCHIMIQUES R/S	80

~ Chimie organique ~

I.4.3.5 CAS DES MOLECULES A DEUX CARBONES ASYMETRIQUES	84
I.4.3.6 MOLECULES POSSEDANT PLUSIEURS CENTRES CHIRAUX	85
I.4.3.7 CONFIGURATIONS RELATIVES DE MOLECULES POSSEDANT DEUX CENTRES CHIRAUX	87
I.4.3.8 NOMENCLATURE D, L DE FISCHER	88
I.4.3.9 CHIRALITE	89

**CHAPITRE II:
LES MECANISMES REACTIONNELS**

II.1 INTRODUCTION A LA CHIMIE ORGANIQUE	95
II.1.1 NOTION DE REACTION CHIMIQUE BILAN	95
II.1.2 ASPECTS THERMODYNAMIQUE ET CINETIQUE	96
II.2 REACTION D'ADDITION	101
II.2.1 INTRODUCTION	101
II.2.2 MECANISME GENERAL D'UNE REACTION D'ADDITION NUCLEOPHILE SUR UN CARBONYLE.	102
II.2.2.1 ADDITION D'UNE MOLECULE D'EAU SUR UN CARBONYLE	103
II.2.2.2 ADDITION D'UNE MOLECULE D'ALCOOL SUR UN CARBONYLE DONNE UN HEMIACETAL.	104
II.2.2.3 ADDITION D'UNE AMINE SUR UN CARBONYLE	104
II.2.2 ADDITION ELECTROPHILE	107
II.2.3.1 REACTIONS D'HYDRATATION DE LA DOUBLE LIAISON: EN DEUX ETAPES	107
II.2.3.2 REACTIONS D'HYDRO HALOGENATION DE LA DOUBLE LIAISON:	108
II.2.3.3 REACTIONS DE DI HALOGENATION DE LA DOUBLE LIAISON:	108
II.2.3.4 REACTIONS D'ADDITION D'ACIDES HYPO HALOGENE SUR LA DOUBLE LIAISON	109
II.2.3.5 REACTION D'ADDITION ET DE TRANSPOSITION	110
II.2.3.6 APPLICATIONS : ADDITION ELECTROPHILE « DES HYDRACIDES HX » SUR LA DOUBLE LIAISON	110
II.3 REACTION DE SUBSTITUTION	113
II.3.1 SUBSTITUTION NUCLEOPHILE MONO-MOLECULAIRE (SN 1)	113
II.3.1.1 ASPECT CINETIQUE :	113
II.3.1.2 LE MECANISME SN1 :	113
II.3.1.3 EXEMPLES APPLICATION:	115
II.3.1.4 SUBSTITUTION ET REARRANGEMENT	119
II.3.2 SUBSTITUTION NUCLEOPHILE BIOMOLECULAIRE SN2	119
II.3.2.1 ASPECT STEREOCHIMIQUE	120
II.3.2.2 LE SOLVANT :	121
II.3.2.3 TYPE SN2'	122
SUBSTITUTION NUCLEOPHILE AU CARBONE SATURE: REACTIONS SN2	122
II.3.3 COMPETITION ENTRE LES VOIES SN1 ET SN2	124
II.3.4 REACTION DE SUBSTITUTION ELECTROPHILE SUR UN CYCLE BENZENIQUE	126
II.3.4.1 ACIDE ET BASE DE LEWIS:	126
II.3.4.2 LE MECANISME GENERAL DE LA REACTION DE SUBSTITUTION ELECTROPHILE SUR UN CYCLE BENZENIQUE	128

~ Chimie organique ~

II.3.4.3 MECANISME GENERAL DE LA REACTION DE FRIEDEL ET CRAFTS.....	133
II.3.4.5 LES POLY SUBSTITUTIONS.....	135
II.4 REACTION D'ELIMINATION.....	139
II.4.1 INTRODUCTION GENERALE	139
II.4.2 ELIMINATION D'ORDRE 1 : NOTEE E1	140
II.4.2.1 VITESSES DE LA REACTION :	140
II.4.2.2 MECANISME DE LA REACTION :	140
II.4.2.3 REGLE DE ZAITSEV :	141
II.4.2.4 FACTEURS INFLUENÇANT LA E1 :	142
II.4.3 ELIMINATION D'ORDRE 2: NOTEE E2	144
II.4.3.1 UNE CINETIQUE GLOBALE D'ORDRE 2 :	144
II.4.3.2 MECANISME DE LA REACTION E2	144
II.4.3.3 FACTEURS INFLUENÇANT LE MECANISME E2.....	145
II.4.3.3.1 LE SUBSTRAT:	145
II.4.4 COMPETITION SN1, SN2, E1 ET E2.....	152
II.4.4.1 CLASSE PRIMAIRE : FAVORISE LA SN2 ET LA E2.....	152
II.4.4.2 CLASSE TERTIAIRE : FAVORISE LA SN1 / E2 ET E2	154
II.4.4.3 CLASSE SECONDAIRE : SN1, SN2, E1, E2	155
II.4.4.4 CAS D'UNE E1	156
II.4.4.5 EXERCICES.....	157