

Université Mohamed Seddik Ben Yahia - Jijel
Faculté Des Sciences Exactes Et Informatique
Département de chimie



*Cours de Chimie Organique 01
(Chimie Organique Générale)*

Destiné aux étudiants de 2^{ème} année Licence
Domaine : Sciences de la Matière « SM »
Filière : Chimie

Par
Dr. HARROUCHE Kamel

2017

Avant-propos

Ce fascicule pédagogique est destiné en premier lieu aux étudiants de deuxième année Licence du domaine Sciences de la Matière, filière Chimie. Il correspond au programme du module Chimie Organique 1 (chimie organique générale). Cependant il peut être utile pour les étudiants dans d'autres spécialités en particulier, Biologie et Pharmacie.

Ce manuel est structuré en quatre chapitres qui traitent les notions fondamentales de la chimie organique avec des exercices en fin de chaque chapitre.

Le premier chapitre est consacré à la nomenclature des composés organiques (les alcanes, les alcènes, les alcynes et les différents composés portant des groupements fonctionnels) suivant les règles de l'IUPAC et de quelques appellations usuelles.

Le deuxième chapitre traite l'isomérisation des molécules organiques en partant d'isomérisation plane (isomérisation de constitution et la tautomérisation) à la stéréoisomérisation conformationnelle et la stéréoisomérisation configurationnelle (isomérisation optique et isomérisation géométrique).

Le troisième chapitre aborde une initiation aux effets électroniques (effets inductifs et effets mésomères) et leur influence sur la force d'acidité et de la basicité des molécules.

Le quatrième chapitre constitue une initiation à l'étude des mécanismes de quelques réactions de base en chimie organique à savoir : Les réactions de substitution, les réactions d'élimination et les réactions d'addition.

Dr. Kamel HARROUCHE

Sommaire

Introduction générale	1
Chapitre I. Nomenclature	3
I.1. Les Alcanes	3
I.1.1. Les Alcanes ramifiés	4
I.1.2. Les Cycloalcanes	5
I.1.3. Les Alcanes bicycliques avec un carbone commun	6
I.1.4. Les Alcanes bicycliques avec deux carbones en commun	7
I.1.5. Les Halogénoalcanes	7
I.2. Les Alcènes	8
I.3. Les Alcynes	8
I.4. Les Composés benzéniques	9
I.5. Les Composés aromatiques polycycliques	11
I.6. Composés avec groupes fonctionnels	12
I.6.1. Les Alcools	13
I.6.2. Les Ethers	14
I.6.3. Les Aldéhydes et Cétones	14
I.6.4. Les Acides carboxyliques	16
I.6.5. Les Halogénures d'acide (ou d'acyle)	18
I.6.6. Les Anhydrides carboxyliques	18
I.6.7. Les Esters	18
I.6.8. Les Amines	19
I.6.9. Les Amides	20
I.6.10. Les Nitriles	21
Exercices	22

Chapitre II. Isomérisation	24
II.1. Introduction	24
II.2. Isomérisation plane	25
II.2.1. Isomérisation de constitution	25
II.2.1.1. Isomérisation de chaîne	25
II.2.1.2. Isomérisation de fonction	25
II.2.1.3. Isomérisation de position	26
II.2.2. Tautomérisation	26
II.3. Stéréoisomérisation	27
II.3.1. Isomérisation conformationnelle	27
II.3.1.1. Isomérisation conformationnelle en série aliphatique	28
II.3.1.2. Conformation des chaînes cycliques	31
II.3.1.2.1. Cyclohexanes monosubstitués	33
II.3.1.2.2. Cyclohexanes disubstitués	33
II.3.2. Isomérisation configurationnelle	35
II.3.2.1. Enantiomérisation	35
II.3.2.2. Diastéréoisomérisation	39
II.3.2.2.1. Diastéréoisomérisation due à la présence d'une double liaison	39
II.3.2.2.2. Diastéréoisomérisation due à la présence d'un cycle	40
II.3.2.2.3. Diastéréoisomérisation due à la présence de plusieurs centres chiraux	40
Exercices	43
 Chapitre III. Les effets électroniques	 45
III.1. L'effet inductif	45
III.2. L'effet mésomère	47
Exercices	52

Chapitre IV. Etude de quelques mécanismes en chimie organique	53
IV.1. Réactions de substitution	53
IV.1.1. Substitutions nucléophiles aliphatiques	53
IV.1.2. Substitutions nucléophiles aromatiques	55
IV.1.3. Substitutions électrophiles aliphatiques	56
IV.1.4. Substitutions électrophiles aromatiques	56
IV.1.5. Substitutions radicalaires	59
IV.2. Réactions d'élimination.	60
IV.3. Réactions d'addition.	65
IV.3.1. Additions électrophiles	65
IV.3.2. Additions nucléophiles	68
IV.3.3. Additions radicalaires	69
IV.3.4. Autres types d'additions	70
Exercices	73
Bibliographie	75

Introduction générale :

La chimie organique est l'étude des composés de carbone que ce soient d'origines naturelles ou synthétisés aux laboratoires, à l'exception de quelques combinaisons simples considérées comme produits minéraux (CO_2 , CO , CO_3^{2-} , CN^-). Elle est dite aussi la chimie de carbone.

Le premier composé organique de synthèse a été obtenu par FRIEDRICH WOLER en 1828 par chauffage d'une solution aqueuse de cyanate d'ammonium.

Quelques années plus tard (entre 1850 et 1865) MERCELIN BERTHELOT a réalisée la synthèse de l'acide acétique, de l'éthanol et de méthanol à partir des hydrocarbures.

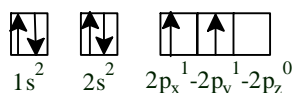
A partir de cette époque un grand nombre de molécules organiques ont été synthétisé et parmi elles de nombreux composés complexes d'origines végétales ou animales ont pu être reproduites par synthèse aux laboratoires.

Ces dernières années nous comptons des millions de composés organiques de synthèse, d'hémisynthèse ou des extraits naturels.

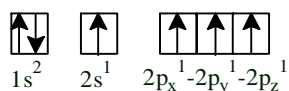
Particularités de l'atome de carbone :

Le carbone possède six électrons, dont quatre sur sa couche externe, et donc une configuration électronique $1s^2 2s^2 2p^2$. Cela montre la nécessité de former quatre liaisons covalentes pour compléter sa couche externe à huit électrons (règle de l'octet).

La configuration d'un atome de carbone à l'état fondamental est : $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^0$.



Cependant un des deux électrons de la sous couche s est promu dans l'orbitale 2pz vacante pour obtenir l'état excité suivant : $1s^2 2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$.



Cette état d'hybridation confère aux atomes de carbone la propriété de se lier par quatre liaisons. Cependant la géométrie de la molécule peut varier suivant le type de la liaison à laquelle l'atome de carbone est engagé (simple, double ou triple liaison).

Diverses écritures possibles :

Formule brute : Une molécule organique s'écrit sous la forme $\text{C}_x\text{H}_y\text{N}_t\text{O}_z\dots$, (x, y, z, t nombres entiers). Une telle représentation porte le nom de formule brute.

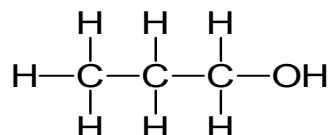
Les atomes autres que le carbone et l'hydrogène portent le nom d'hétéroatomes.

Exemple : C_3H_8O .

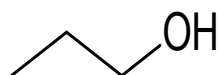
Formule condensée ou semi développée : permet de regrouper avec chaque carbone le nombre d'hydrogènes liés.

Exemple : $CH_3CH_2CH_2OH$.

Formule développée : Elle représente l'ordre d'arrangement des atomes, mais pas leur orientation réelle dans l'espace.



Formule abrégée (simplifiée) : Dans ces arrangements on ne représente que les hétéroatomes, et on sous-entend qu'au bout de chacun des segments ou à leurs intersections il y a un carbone et les valences restantes sont complétées par des hydrogènes.



Objectifs de la chimie organique :

Les objectifs généraux de la chimie organique se sont développés autour de deux axes :

Axe à aspect fondamental : Cet axe a pour but :

- D'approfondir les connaissances théoriques (mécanismes réactionnels, relation entre structure moléculaire et propriété chimique).
- De développer des méthodes de synthèse dans le but d'élaborer de nouvelles molécules organiques.
- D'extraire des composés naturels et d'établir leurs structures.

Axe à aspect appliqué :

Trouver de nouveaux produits et matériaux organiques susceptibles d'avoir des applications dans divers domaines notamment :

- Hydrocarbures
- Pharmaceutique
- Matière plastique et caoutchouc synthétique
- Fibres synthétique.

I - Nomenclature :

Le nombre des composés organiques augmentant très rapidement, il a fallu instituer une nomenclature systématique, c'est à dire fixer des règles assurant un langage commun entre tous les chimistes.

Ces règles sont établies par un organisme international, l'UICPA (Union International de Chimie Pure et Appliquée), souvent désigné par son terme anglais IUPAC (International union of pure and applied chemistry). Cependant des noms particuliers sont utilisés, consacrés par l'usage, mais non conformes à la nomenclature systématique.

I.1. Les alcanes :

Les alcanes sont des hydrocarbures non cycliques saturés, ayant la formule brute C_nH_{2n+2} , terminaison **-ane**, avec un symbole **RH**.

Les noms des premiers alcanes linéaires sont donnés dans le tableau 01 :

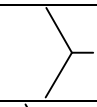
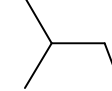
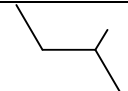
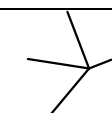
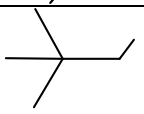
Tableau 01 : Noms des premiers alcanes linéaires.

n	Nom	Formule	n	Nom	Formule
1	Méthane	CH ₄	12	Dodécane	C ₁₂ H ₂₆
2	Ethane	C ₂ H ₆	13	Tridécane	C ₁₃ H ₂₈
3	Propane	C ₃ H ₈	14	Tétradécane	C ₁₄ H ₃₀
4	Butane	C ₄ H ₁₀	15	Pentadécane	C ₁₅ H ₃₂
5	Pentane	C ₅ H ₁₂	16	Hexadécane	C ₁₆ H ₃₄
6	Hexane	C ₆ H ₁₄	17	Heptadécane	C ₁₇ H ₃₆
7	Heptane	C ₇ H ₁₆	18	Octadécane	C ₁₈ H ₃₈
8	Octane	C ₈ H ₁₈	19	Nonadécane	C ₁₉ H ₄₀
9	Nonane	C ₉ H ₂₀	20	Eicosane	C ₂₀ H ₄₂
10	Décane	C ₁₀ H ₂₂	30	Triacontane	C ₃₀ H ₆₂
11	Undécane	C ₁₁ H ₂₄	40	Tétracontane	C ₄₀ H ₈₂

Un groupe alkyle résulte de l'enlèvement d'un hydrogène à partir d'un alcane. Il est nommé en remplaçant la terminaison **-ane** par **-yle**. La numérotation commence là où se trouve le radical : CH₃- méthyle ; CH₃CH₂- éthyle.

Le tableau 02 présente quelques groupes d'alkyles ramifiés possédant des appellations courantes.

Tableau 02 : Appellations courantes de quelques groupes alkyles.

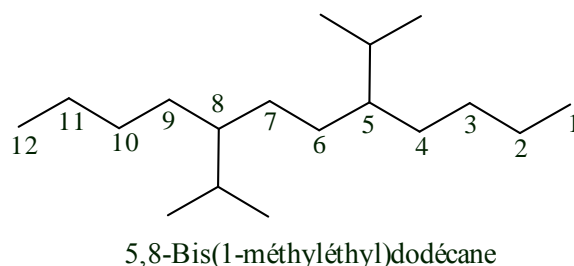
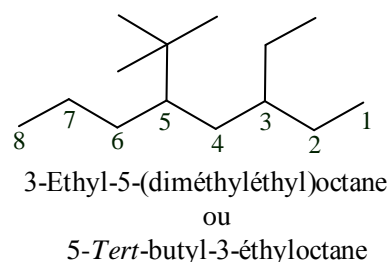
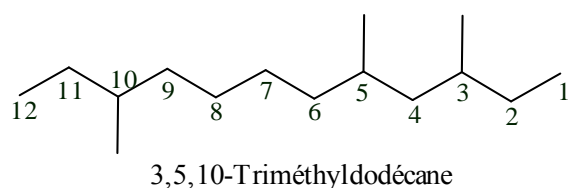
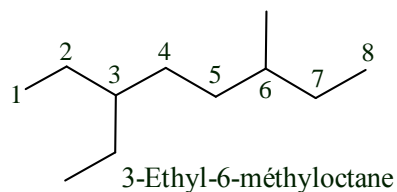
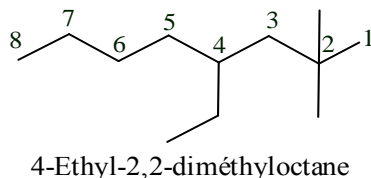
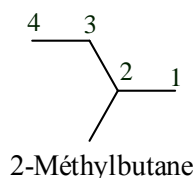
Structure	Nom courant	Nom systématique	Dérivé du
	Isopropyle	1-méthyléthyle	Propane
	Isobutyle	2-méthylpropyle	2-méthylpropane (isobutane)
	Sec-butyle	1-méthylpropyle	Butane
	Tert-butyle	1,1-diméthyléthyle	2-méthylpropane (tertiobutane)
	Néopentyle	2,2-diméthylpropyle	2,2-diméthylpropane (néopentane)

I.1.1. Les alcanes ramifiés :

- Repérer et nommer la chaîne la plus longue que l'on puisse trouver au sein de la molécule. Si une molécule présente deux ou plusieurs chaînes d'égale longueur, on choisit comme substrat la chaîne qui porte le plus grand nombre de substituants.
- Nommer tous les groupes carbonés greffés sur la plus longue chaîne en tant que substituants alkyles. Si la chaîne du substituant est elle-même ramifiée la même règle s'applique : on recherche d'abord la chaîne la plus longue puis on nomme toutes les annexes.
- Numérotter les carbones de la chaîne la plus longue en commençant par l'extrémité la plus proche d'un substituant.
- Si deux substituants sont à égale distance des deux extrémités de la chaîne, on se base sur l'alphabet pour décider du sens du numérotage du substrat. Le substituant à énoncer le premier d'après l'ordre alphabétique porte le plus petit chiffre.
- S'il y a plus de 2 substituants on numérote la chaîne dans le sens qui fournit la plus petite somme des chiffres.
- Lorsqu'un même substituant est présent plusieurs fois, on ajoute les préfixes di-, tri-, tétra-, penta-... qui n'interviennent pas dans l'ordre alphabétique.

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

- Si plusieurs groupes ramifiés apparaissent de manière répétée, leurs noms sont précédés des préfixes bis, tris, tetrakis, pentakis, etc...



I.1.2. Les cycloalcanes :

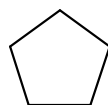
Les cycloalcanes sont des hydrocarbures cycliques de formule générale C_nH_{2n} . On construit un cycloalcane en enlevant deux atomes d'hydrogènes terminaux du modèle d'un alcane linéaire et en réalisant une liaison des carbones extrêmes. Le système d'appellation des membres de cette classe de composé est tout simplement : le nom de l'alcane précédé du préfixe - **cyclo**.



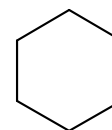
Cyclopropane



Cyclobutane



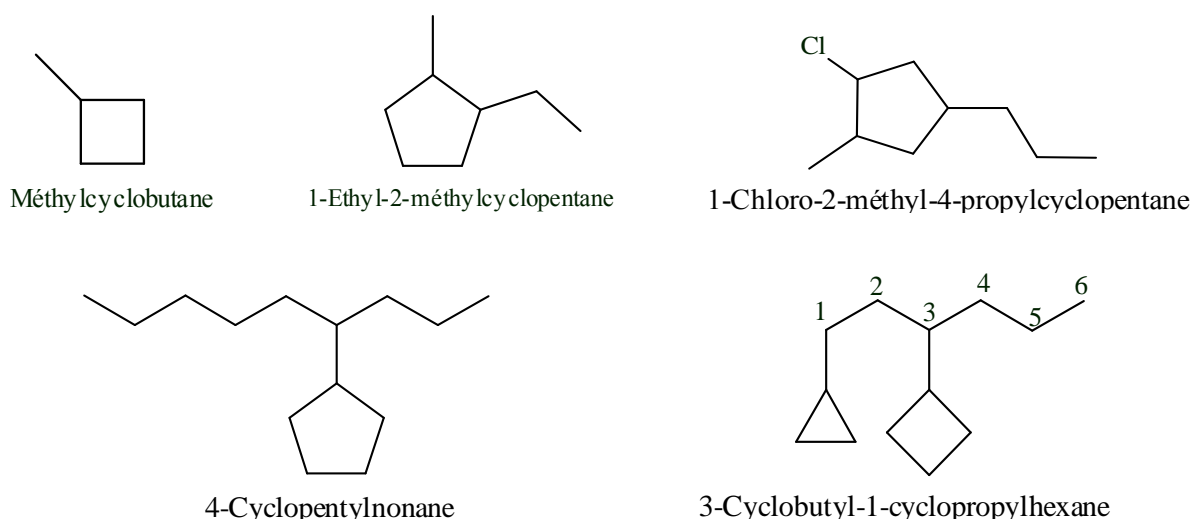
Cyclopentane



Cyclohexane

- La nomenclature d'un alcane cyclique substitué implique le numérotage des carbones individuels du cycle uniquement.

- Pour les composés polysubstitués, il faut veiller à obtenir la séquence de numérotage la plus faible possible. Lorsque deux possibilités se présentent, l'ordre alphabétique des substituants est déterminant.
- Quand la chaîne carbonée du cycle n'est pas la chaîne principale, le cycle est considéré comme 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.
- En générale, l'entité la plus petite est considérée comme étant un substituant de la plus grande chaîne : on dit par ex. propylcyclopentane et non cyclopentylpropane.

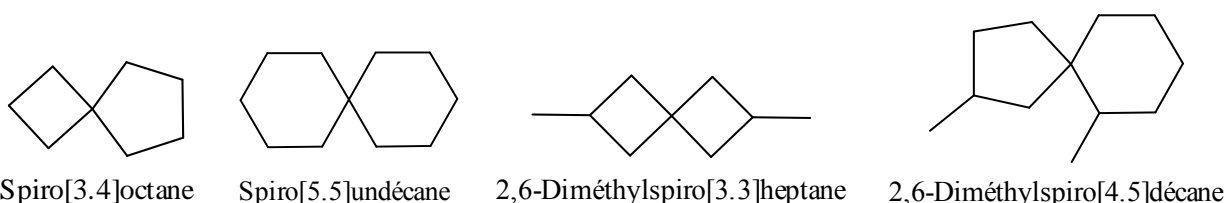


I.1.3. Les alcanes bicycliques avec un carbone commun :

L'atome de carbone commun est appelé carbone spirannique. Les hydrocarbures saturés monospiranniques portent le nom de l'hydrocarbure saturé linéaire ayant le même nombre d'atomes de carbone (nombre total de C des deux cycles) précédé du préfixe **spiro**.

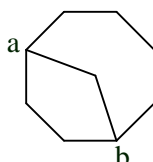
Le nombre d'atomes de carbone de chacun des deux ponts reliant l'atome de carbone spirannique sont indiqués dans l'ordre croissant, séparés par des points, l'ensemble étant mis entre crochets [..].

- Pour positionner les substituants d'un hydrocarbure saturé monospirannique les atomes sont numérotés consécutivement à partir d'un atome cyclique immédiatement voisin de l'atome de carbone spirannique, en numérotant d'abord le plus petit cycle (si cette distinction est possible), puis l'atome spirannique, et enfin le second cycle.

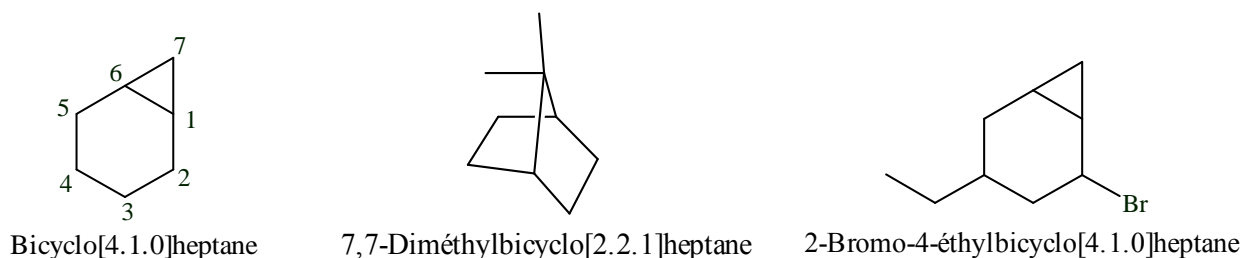


I.1.4. Les alcanes bicycliques avec deux carbones en commun :

Deux cycles d'un composé bicyclique ont deux atomes de carbone en commun. Les atomes de carbone a et b sont souvent appelés **têtes de pont**, et les trois différents chemins entre a et b comprennent respectivement 1, 2 et 4 atomes de carbone.



- Les hydrocarbures saturés bicycliques portent le nom de l'hydrocarbure saturé linéaire ayant le même nombre d'atomes de carbone (nombre total de C des deux cycles) précédé du préfixe **bicyclo**. La numérotation commence à partir des atomes a ou b en numérotant d'abord le plus grand cycle (si cette distinction est possible).

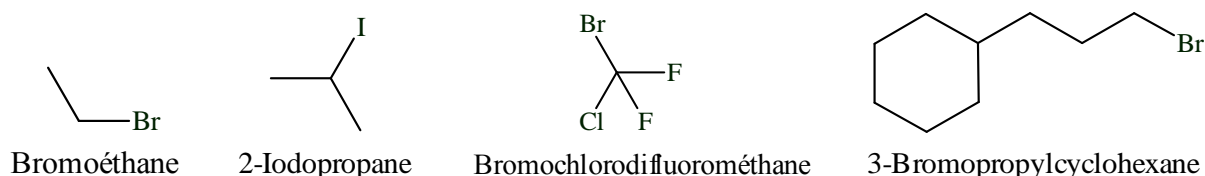


I.1.5. Les halogénoalcanes :

Les halogénoalcanes résultent de la substitution des hydrogènes d'un alcane par des halogènes. Ils ont le Symbole RX où X= atome d'halogène (F, Cl, Br, I).

La nomenclature des dérivés halogénés est la suivante :

Indices de position (1, 2, 3, etc...) + préfixes multiplicateurs (di, tri, tétra, etc...) + préfixes fluoro, chloro, bromo, iodo + nom de l'hydrocarbure.



Certains solvants halogénés portent des noms consacrés par l'usage.

- CCl_4 : tétrachlorure de carbone ; CHCl_3 : chloroforme ; CH_2Cl_2 : chlorure de méthylène.

I.2. Les alcènes:

Le groupe fonctionnel caractéristique des alcènes est la liaison double carbone-carbone.

La formule générale est C_nH_{2n} . Les alcènes sont également désignés par le nom générique oléfines. Pour les nommer, il faut remplacer le suffixe **-ane** de l'alcane correspondant par le suffixe **-ène**. Les règles de base sont :

- Rechercher la plus longue chaîne qui contient le groupe fonctionnel, c'est-à-dire " $\text{C}=\text{C}$ ".

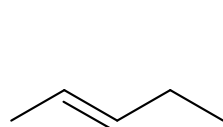
- Indiquer, à l'aide d'un nombre, la localisation de la double liaison dans la chaîne principale, en commençant le numérotage par l'extrémité la plus proche de la double liaison.

- Les substituants et leurs positions sont ajoutés sous forme de préfixes au nom de l'alcène. Si la chaîne de l'alcène est symétrique, il faut numéroter la chaîne dans le sens qui donne au premier substituant rencontré le plus petit chiffre possible.

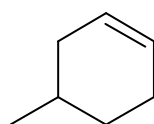
- Les groupes qui contiennent une double liaison sont nommés en tant qu'alcényles :

$\text{CH}_2=\text{CH}-$ Ethényle (vinyle) ; $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$ prop-2-ényle (allyle)

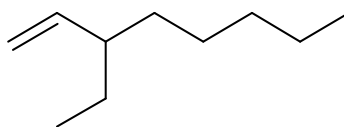
Remarque : Les noms courants de certains alcènes sont toujours employés comme $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$: propylène ; $\text{CH}_2=\text{CH}_2$: éthylène.



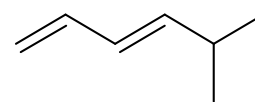
Pent-2-ène



4-Méthylcyclohexène



3-Ethyl-octène



5-Méthylhexa-1,3-diène

I.3. Les alcynes :

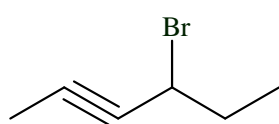
Le groupe fonctionnel caractéristique des alcynes est la liaison triple carbone-carbone. La formule générale est $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$. Pour les nommer, il faut remplacer le suffixe **-ane** de l'alcane correspondant par le suffixe **-yne**.

- De nombreux alcynes sont traités en tant qu'alkylacétylènes.

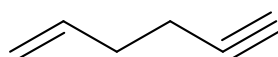
$\text{HC} \equiv \text{CH}$; $\text{CH}_3\text{C} \equiv \text{CCH}_3$; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C} \equiv \text{CH}$
 Acétylène ; diméthylacétylène ; propylacétylène

Les règles IUPAC de nomenclature des alcènes s'appliquent également aux alcynes.

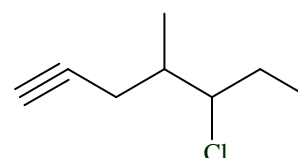
- Les groupes comportant une liaison triple sont nommés en tant qu'alcynyles. Ainsi le substituant dont la structure $-C \equiv CH$ est appelé éthynyle.
- Dans la nomenclature IUPAC un hydrocarbure contenant à la fois une double et une triple liaison est appelé un alcényne. La chaîne est numérotée à partir de l'extrémité la plus proche de l'un ou l'autre de ces groupes fonctionnels. Lorsque la liaison double et la liaison triple sont à des distances égales au niveau des extrémités, on attribue à la liaison double le plus petit indice localisateur.



4-Bromohex-2-yne



hex-1-én-5-yne

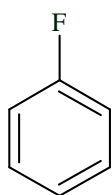


5-Chloro-4-méthylheptyne

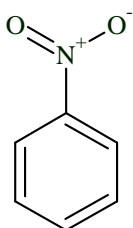
I.4. Les composés benzéniques :

Les dérivés du benzène sont appelés les composés aromatiques à cause de leur arôme prononcé. Le benzène est considéré comme étant la molécule aromatique parentale.

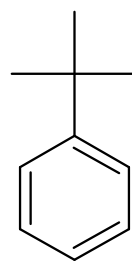
De nombreux dérivés monosubstitués sont nommés en ajoutant simplement le nom du substituant sous forme de préfixe au mot benzène.



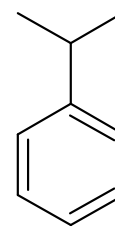
Fluorobenzène



Nitrobenzène

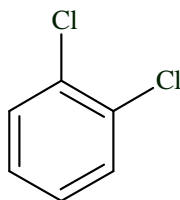


Tert-butylbenzène

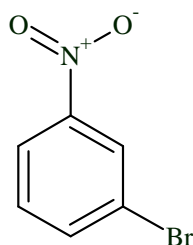


Iso-propylbenzène

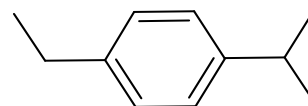
Il y a 3 arrangements possibles pour les dérivés disubstitués du benzène. Les substituants peuvent être adjacents, ce que l'on désigne par 1,2- (préfixe ortho- ou *o*-), positionnés en 1,3- (préfixe méta- ou *m*-), ou bien en 1,4- (préfixe para- ou *p*-). Les substituants sont énumérés par ordre alphabétique.



1,2-Dichlorobenzène
(*o*-Dichlorobenzène)

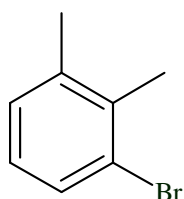


1-Bromo-3-nitrobenzène
(*m*-Bromonitrobenzène)

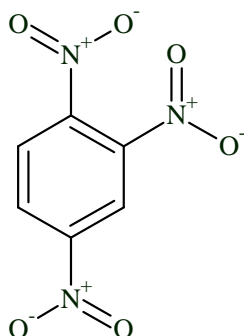


1-Ethyl-4-isopropylbenzène
(*p*-Ethylisopropylbenzène)

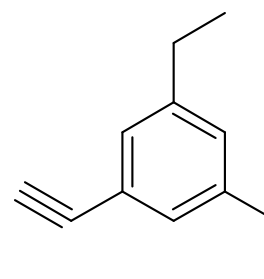
Dans le cas des dérivés tri- et polysubstitués, on numérote les 6 carbones du cycle de manière à avoir le jeu de chiffre localisateurs le plus petit possible des substituants.



1-Bromo-2,3-diméthylbenzène

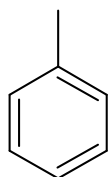


1,2,4-Trinitrobenzène

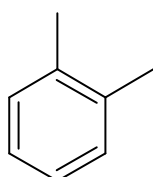


1-Ethényl-3-éthyl-5-éthynylbenzène

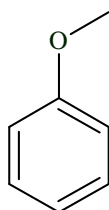
Les noms des composés suivants sont utilisés fréquemment à la place de leur nom systématique.



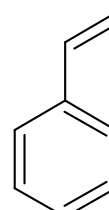
Toluène
(Méthylbenzène)



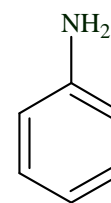
o-Xylène
(1,2-Diméthylbenzène)



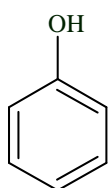
Anisol
(Méthoxybenzène)



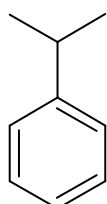
Styrène
(Ethénylbenzène)



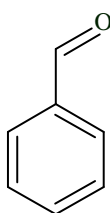
Aniline
(Aminobenzène)



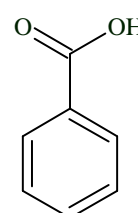
Phénol
(Benzénol)



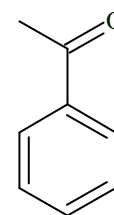
Cumène
(*Iso*-propylbenzène)



Benzaldéhyde
(Benzèncarbaldéhyde)

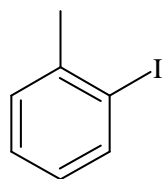


Acide benzoïque
(Acide benzèncarboxylique)

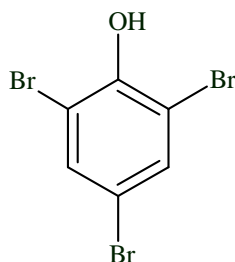


Acétophénone
(1-Phényléthanone)

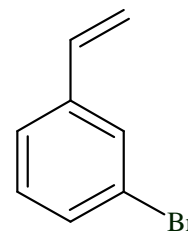
Les dérivés de ces composés sont nommés en indiquant les positions des substituants sur le cycle par des numéros ou à l'aide des préfixes *o*-, *m*-, *p*-. Le substituant qui confère au composé son nom de base est placé sur le carbone n°1.



o-Iodotoluène



2,4,6-Tribromophénol

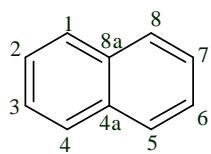


m-bromostyrène

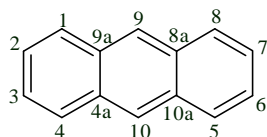
Le terme générique relatif au benzène substitué est arène. Lorsqu'un arène est à considérer comme substituant, on le nomme aryle, en abrégé Ar. Le substituant aryle parental est le phényle, C_6H_5 -. Le groupe $C_6H_5CH_2$ - se nomme phénylméthyle (benzyle).

I.5. Les composés aromatiques polycycliques :

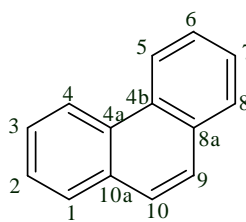
Les molécules appartenant à cette classe sont appelées aussi les hydrocarbures benzoïdes polycycliques. Il n'existe pas de système simple pour nommer ces composés ; c'est pour cela des appellations courantes sont utilisés.



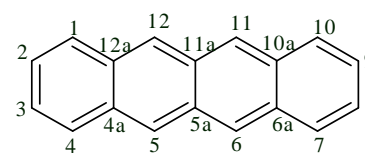
Naphthalène



Anthracène



Phénanthracène




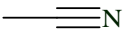
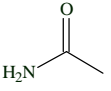
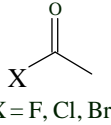
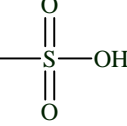
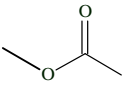
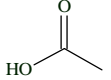


Tétracène (Naphtacène)

Chacun de ces composés possède un système de numérotage de la périphérie qui lui est propre. A un carbone quaternaire, on donne le numéro du carbone qui le précède dans la séquence suivi de la lettre a, b, c, etc.,

I.6. Composés avec groupes fonctionnels :

Tableau 03 : Groupe fonctionnel avec suffixe et/préfixe par ordre de priorité croissant.

Fonction	Modèle	Suffixe	Préfixe
Amine	- NH ₂	- amine	amino
Thiol	- SH	- thiol	mercapto
Alcool	- OH	- ol	hydroxy
Thione		- thione	thioxo
Cétone		- one	oxo
Aldéhyde		- al	formyl
Nitrile		- nitrile **	cyano
Amide		- amide	-
Halogénure d'acyle	 X = F, Cl, Br	-halogénure d'alkanoyle	-
Acide sulfonique		acide -sulfonique	sulfo
Ester		-oate	-
Acide carboxylique		acide-oïque**	carboxy

Quand une molécule comporte plus d'un groupement fonctionnel, celui qui est placé le plus bas dans le tableau a la priorité la plus grande et doit utiliser le suffixe, les autres utilisent le préfixe.

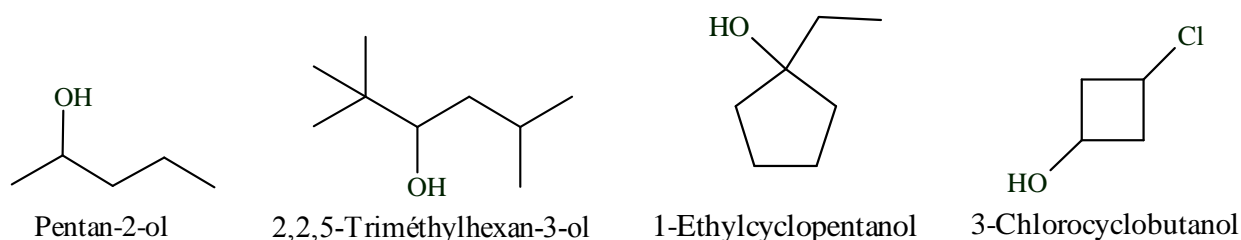
** Note: Pour ces deux suffixes le carbone du groupe fonctionnel est inclus dans le nom.

I.6.1. Les alcools :

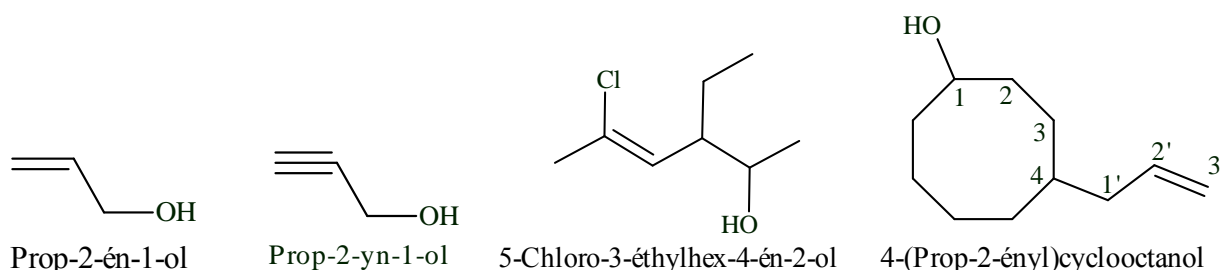
Le nom de l'alcool dérive de la chaîne la plus longue contenant le substituant OH. Cette chaîne peut ne pas être la plus longue chaîne de la molécule. Pour localiser les positions tout au long de la chaîne on numérote chaque atome de carbone en commençant par l'extrémité la plus proche du groupe OH.

- Les alcanes contenant un groupe OH sont des alcanols de symbole ROH. Les noms des substituants qui sont fixés sur la chaîne sont ajoutés au substrat alcanol en tant que préfixes. Donc pour les nommer, il faut remplacer la terminaison 'e' de l'alcane par le suffixe **-ol**. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$; Propan**ol**.

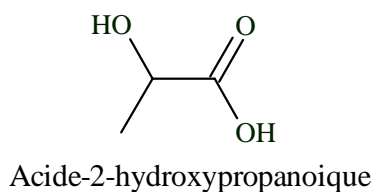
- Les alcools cycliques sont des cycloalcanols et, lorsqu'ils sont substitués, ils sont numérotés de manière à ce que le groupe fonctionnel porte le n°1.



- Les alcools contenant des doubles liaisons dans leur squelette moléculaire sont nommés en tant qu'alcénols. De même les alcynes contenant une fonction hydroxyle sont appelés des alcynols. Lorsqu'une telle chaîne est numérotée, le groupe OH est prioritaire tant par rapport à la double liaison qu'à la triple liaison et doit présenter le plus petit indice localisateur possible.

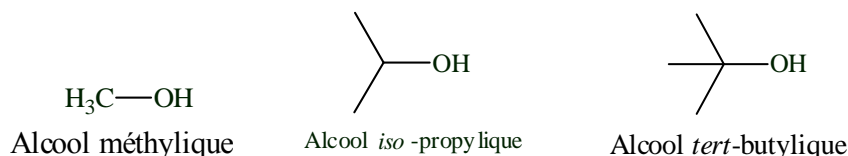


En tant que substituant, le groupe OH est appelé hydroxy.



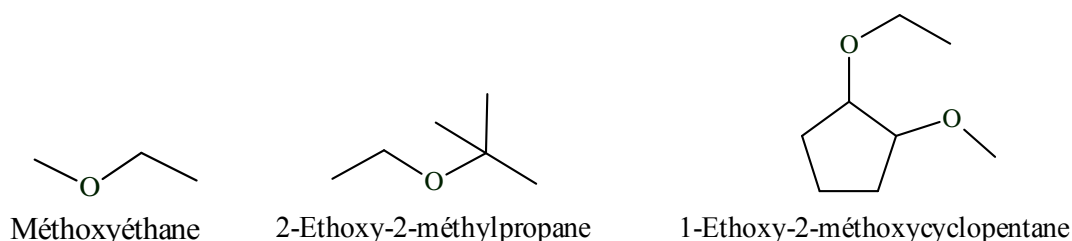
Les alcools peuvent être subdivisés en alcools primaires (RCH_2OH), secondaires (RCHOHR') et tertiaires ($\text{RC(OH)R}'\text{R}''$).

Dans la nomenclature courante le nom alcool est suivi du nom du groupe alkyle écrit séparément.



I.6.2. Les Ethers :

Ils sont considérés comme des alcanes porteurs d'un substituant alkoxyde. Le plus petit substituant est considéré comme groupe alkoxyde, tandis que le plus important des substituants sert à définir le substrat. Dénomination : alkoxyalcane, Symbole ROR'.



Les éthers peuvent également être considérés comme des dérivés alcools dans lesquels le proton hydroxylique a été remplacé par un groupe alkyle.

Leurs appellations courantes sont basés sur ce concept : on fait précéder les noms des 2 groupes alkyles par le mot "oxyde de". $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_3$ oxyde d'éthyle et de méthyle.

I.6.3. Les aldéhydes et cétones :

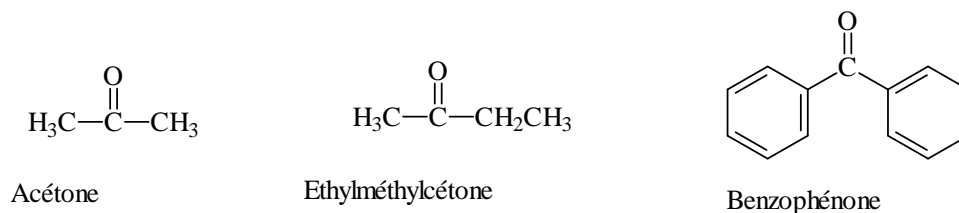
- Pour des raisons historiques, de nombreux aldéhydes ont gardé leurs appellations courantes qui dérivent du nom de l'acide carboxylique correspondant, en remplaçant la désinence -ique par -aldéhyde et en supprimant le mot acide.

Acide formique (HCOOH) \longrightarrow Formaldéhyde (HCHO)

Acide acétique (CH_3COOH) \longrightarrow Acétaldéhyde (CH_3CHO)

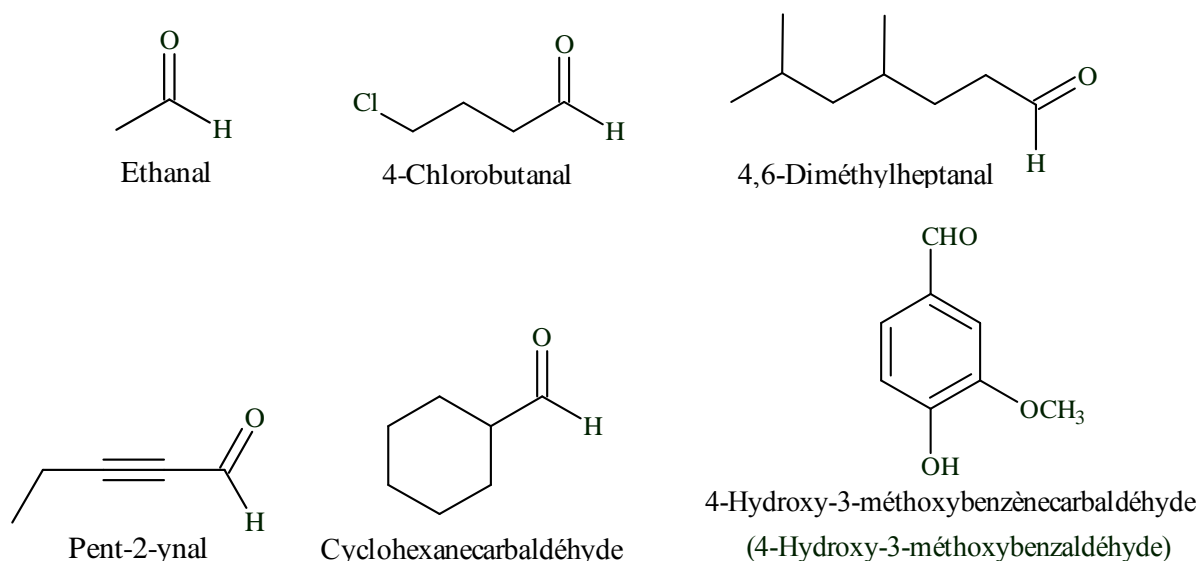
Acide benzoïque ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$) \longrightarrow Benzaldéhyde ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$)

- Un certain nombre de cétones ont également reçu des noms courants, on fait apparaître les noms des deux substituants suivis du mot cétone.

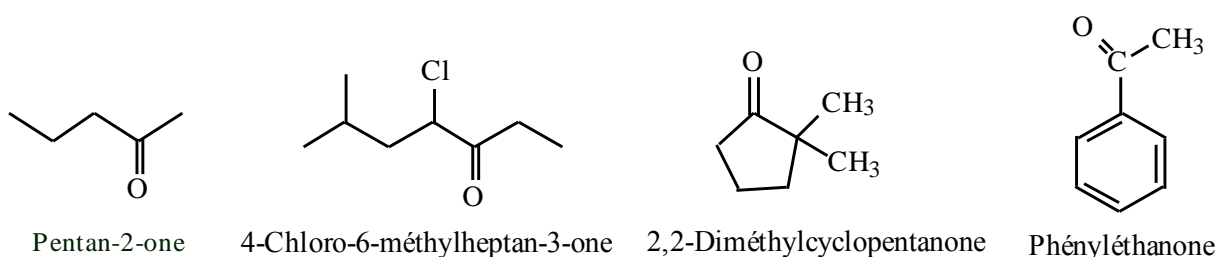


- Les noms systématique (IUPAC) s'obtiennent en considérant les aldéhydes comme des dérivés des alcanes, la terminaison **-e** de ces derniers étant remplacée par **-al**. Ainsi un alcane devient un alcanal. On numérote la chaîne porteuse de substituants en attribuant le n°1 au carbone carbonyle.

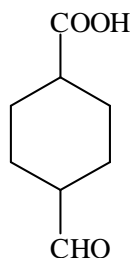
- Les aldéhydes aromatiques et cycliques sont définis comme des carbaldéhydes.



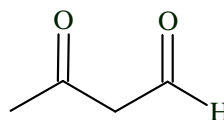
- Les cétones sont nommées en tant qu'alcanones, la terminaison **-e** du nom de l'alcane est remplacée par **-one**. On numérote la chaîne de manière à attribuer le plus petit nombre possible au carbone carbonyle. Les cétones aromatiques sont nommées en tant qu'alcanones substitués par un groupe aryle. Les cétones inclus dans un cycle sont appelées des cycloalcanones.



Le terme plus ancien acyle est encore largement employé. Les noms courants formyle et acétyl ont été retenus par l'IUPAC. Le terme oxo désigne la localisation d'un groupe carbonyle de type cétone lorsque celui-ci est présent conjointement avec une fonction aldéhyde.



Acide 4-formylcyclohexanecarboxylique



3-Oxobutanal

I.6.4. Les Acides carboxyliques :

De nombreux acides carboxyliques ont reçu diverses appellations courantes que l'on retrouve fréquemment dans la littérature (tableau 04).

Tableau 04 : Noms courants des acides carboxyliques.

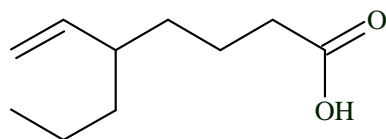
Structure	Nom IUPAC	Nom courant
HCOOH	Acide méthanoïque	Acide formique
CH ₃ COOH	Acide éthanoïque	Acide acétique
CH ₃ CH ₂ COOH	Acide propanoïque	Acide propionique
CH ₃ CH ₂ CH ₂ COOH	Acide butanoïque	Acide butyrique
CH ₃ (CH ₂) ₃ COOH	Acide pentanoïque	Acide valérique
CH ₃ (CH ₂) ₄ COOH	Acide hexanoïque	Acide caproïque

Le système IUPAC construit les noms des acides carboxyliques en remplaçant la désinence **-e** du nom de l'alcane par **-oïque** et en faisant précéder le tout par le mot **acide**. La chaîne de l'acide alcanoïque est numérotée de façon à donner le n°1 au carbone carboxylique et en positionnant tous les substituants tout au long de la plus grande chaîne carbonée incluant obligatoirement le groupe -COOH.

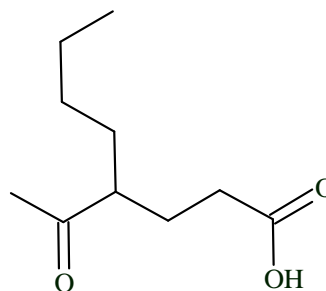
CH₃CH₂COOH acide propanoïque ; CH₂=CHCOOH Acide propénoïque (Acide acrylique).

La fonction carboxyle est prioritaire vis-à-vis de tous les groupes fonctionnels dont il a été question jusqu'ici. Dans le cas d'acides carboxyliques contenant d'autres fonctions, la

plus longue chaîne choisie, doit comprendre le plus grand nombre possible des autres groupes fonctionnels.

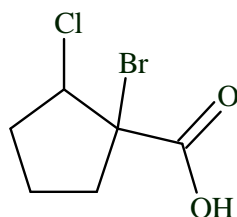


Acide 5-propylhept-6-énoïque

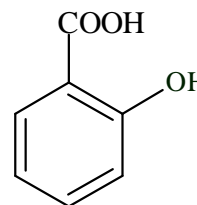


Acide 4-butyl-5-oxohexanoïque

Les acides cycliques saturés sont nommés en tant qu'acides cycloalcanecarboxyliques. Dans les composés cycliques et aromatiques c'est le carbone auquel le groupe fonctionnel carboxyle est attaché qui est le carbone N°1.



Acide 1-bromo-2-chlorocyclopentanecarboxylique

Acide 2-hydroxybenzoïque
(Acide salicylique)

Les acides dicarboxyliques sont dénommés en tant qu'acides dioïques. Leurs appellations courantes reflètent leurs origines naturelles.

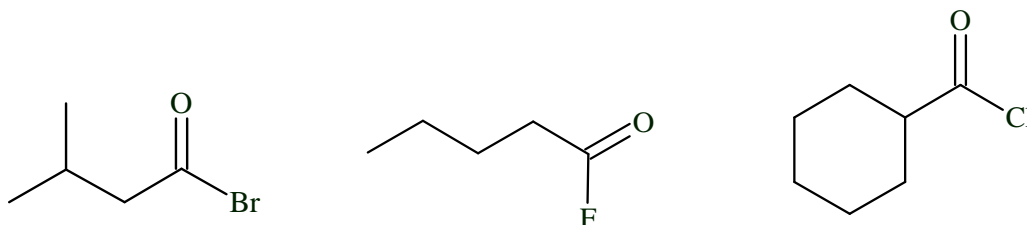
Tableau 05 : Noms courants et systématiques de quelques acides dicarboxyliques.

Structure	Nom IUPAC	Nom courant
HOOC-COOH	Acide éthandioïque	Acide oxalique
HOOC-CH ₂ -COOH	Acide propanedioïque	Acide malonique
HOOC-(CH ₂) ₂ -COOH	Acide butanedioïque	Acide succinique
HOOC-(CH ₂) ₃ -COOH	Acide pentanedioïque	Acide glutarique
HOOC-(CH ₂) ₄ -COOH	Acide hexanedioïque	Acide adipique
HOOC-CH=CHCOOH	Acide but-2-ènedioïque-cis	Acide maléïque
	Acide but-2-ènedioïque-trans	Acide fumarique

I.6.5. Les Halogénures d'acide (ou d'acyle) :

Le remplacement du groupe OH d'un acide carboxylique par un halogène X engendre un halogénure d'acide, R-CO-X. Les groupes RCO portant le nom générique de groupes acyles, ces composés sont également appelés halogénures d'acyles.

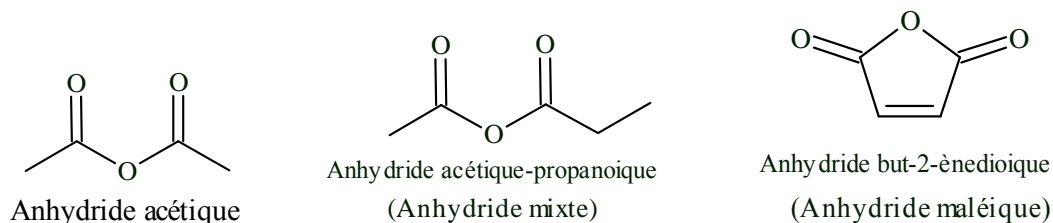
- Les groupes acyle qui dérivent des acides cycloalcanecarboxyliques sont nommés en remplaçant la terminaison **-xylique** par la terminaison **-nyle**.



Bromure de 3-méthylbutanoyle Fluorure de pentanoyle Chlorure de cyclohexanecarbonyle

I.6.6. Les anhydrides carboxyliques :

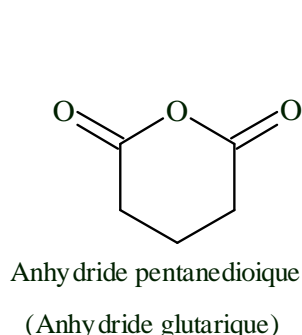
Les anhydrides carboxyliques, ROCOCOR, sont tout simplement nommés en faisant précéder le nom de l'acide (ou les noms des acides dans le cas des anhydrides mixtes) par le terme anhydride. Cette méthode s'applique également aux dérivés cycliques.



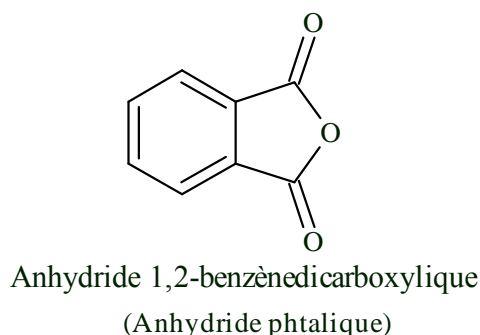
Anhydride acétique

Anhydride acétique-propanoïque
(Anhydride mixte)

Anhydride but-2-ènedioïque
(Anhydride maléïque)



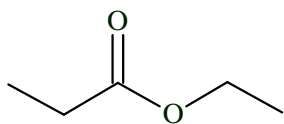
Anhydride pentanedioïque
(Anhydride glutarique)



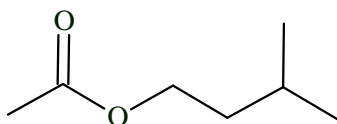
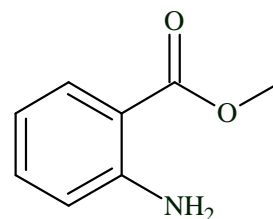
Anhydride 1,2-benzènedicarboxylique
(Anhydride phtalique)

I.6.7. Les esters :

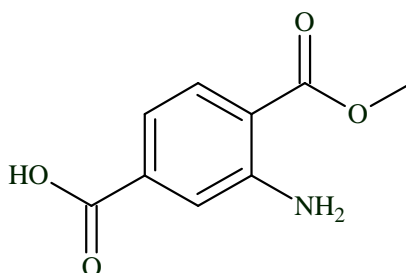
Les esters sont nommés en tant qu'alcanoates d'alkyle.



Propanoate d'éthyle

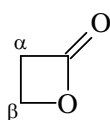
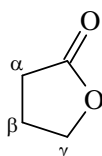
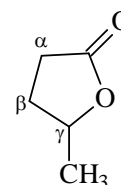
Acétate de 3-méthylbutyle
(Acétate d'isopentyle)2-Aminobenzoate de méthyle
(Anthranilate de méthyle)

- Lorsque le groupe ester (-COOR) doit être considéré comme substituant, il est désigné alkoxycarbone.



Acide 3-amino-4-(méthoxycarbonyl)benzoïque

- Un ester cyclique est appelé une lactone ; le nom systématique serait une oxacycloalcan-2-one. D'après la taille du cycle, son nom peut être précédé par le préfixe α , β , γ , etc...

Oxacyclobutan-2-one
(β -Propiolactone)Oxacyclopentan-2-one
(γ -Butyrolactone)5-Méthyloxacyclopentan-2-one
(γ -Valérolactone)

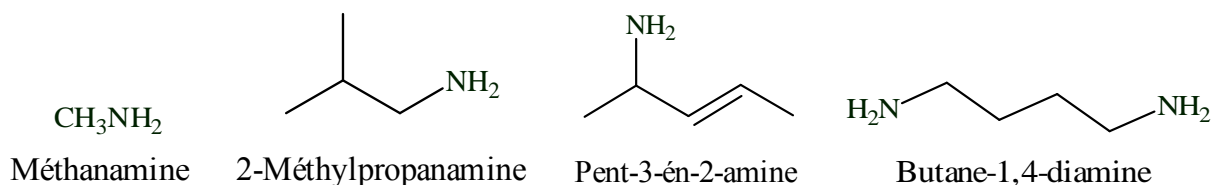
I.6.8. Les Amines :

Les amines sont des dérivés de l'ammoniac (NH_3), dans lesquels des hydrogènes ont été remplacés par des groupes alkyle ou aryle.

RNH_2 : amine primaire, $\text{RR}'\text{NH}$: amine secondaire, $\text{RR}'\text{R}''\text{N}$: amine tertiaire

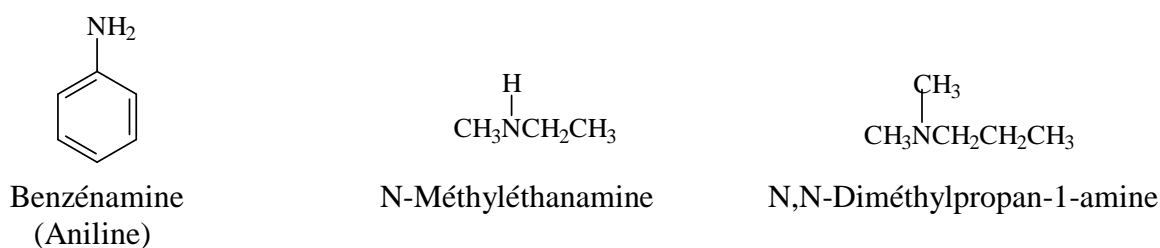
- La meilleure façon de nommer les amines aliphatiques est de les considérer comme des alcanamines, dans lesquelles la terminaison -e de l'alcane est remplacée par -amine. La position du groupe fonctionnel est indiquée par un préfixe désignant l'atome de carbone auquel celui-ci est attaché.

- Les substances qui contiennent 2 fonctions amines sont des diamines.

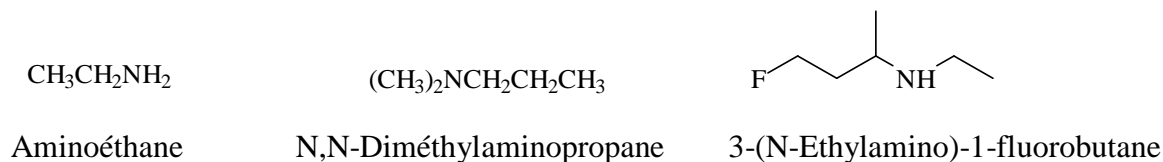


- Les amines aromatiques, ou aniline, sont appelées des benzénamine.

Pour les amines secondaires et tertiaires, le substituant alkyle le plus important de l'azote est choisi pour former le nom de l'alcanamine de base et les autres groupes sont nommés en tant que substituants à la suite des lettres N- (N,N-).



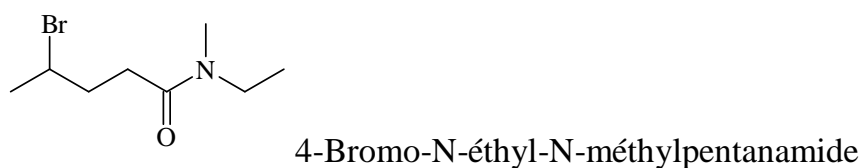
- Une autre manière de nommer les amines consiste à considérer le groupe fonctionnel, amino, comme un substituant de l'alcane.



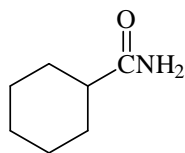
I.6.9. Les Amides :

Les amides sont appelés des alcanamides, en remplaçant la terminaison **-e** du nom de l'alcane par **-amide**.

HCONH_2 (Méthanamide, amide primaire) ; $\text{CH}_3\text{CONHCH}_3$ (N-Méthyléthanamide, amide secondaire) ; $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ (N,N-Diméthylformamide, amide tertiaire).

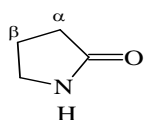
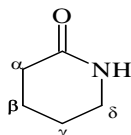
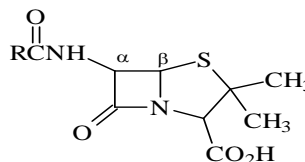


- Dans le cas de systèmes cycliques, la désinence -carboxylique est remplacée par -carboxamide. Les substituants attachés à l'azote sont indiqués par le préfixe N- ou N,N- selon le nombre de ceux-ci.



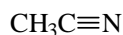
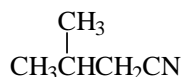
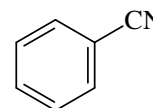
Cyclohexanecarboxamide

- Les amides cycliques sont appelés lactames et les règles pour les nommer sont analogues à celles s'appliquent aux lactones, en remplaçant la désinence oxa de lactone par aza dans lactame.

Azacyclopentan-2-one
(γ -Butyrolactame)Azacyclohexan-2-one)
(δ -Valérolactame)Pénicilline
(β -lactames)

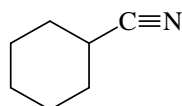
I.6.10. Les nitriles :

Une manière systématique de nommer cette classe de composés consiste à les considérer comme des alcanenitriles. Dans les noms courants, la désinence -ique de l'acide carboxylique est remplacé par -nitrile, avec suppression du mot acide.

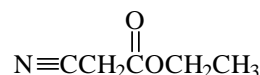
Ethanenitrile ;
(Acétonitrile)3-Méthylbutanenitrile ;
(Succinonitrile)Butanedinitrile ;
(Succinonitrile)

Benzonitrile

- La chaîne est numérotée comme dans la nomenclature des acides carboxyliques. Le substituant -CN est appelé cyano. Les cyanocycloalcanes sont en fait des cycloalcanecarbonitriles.



Cyclohexanecarbonitrile

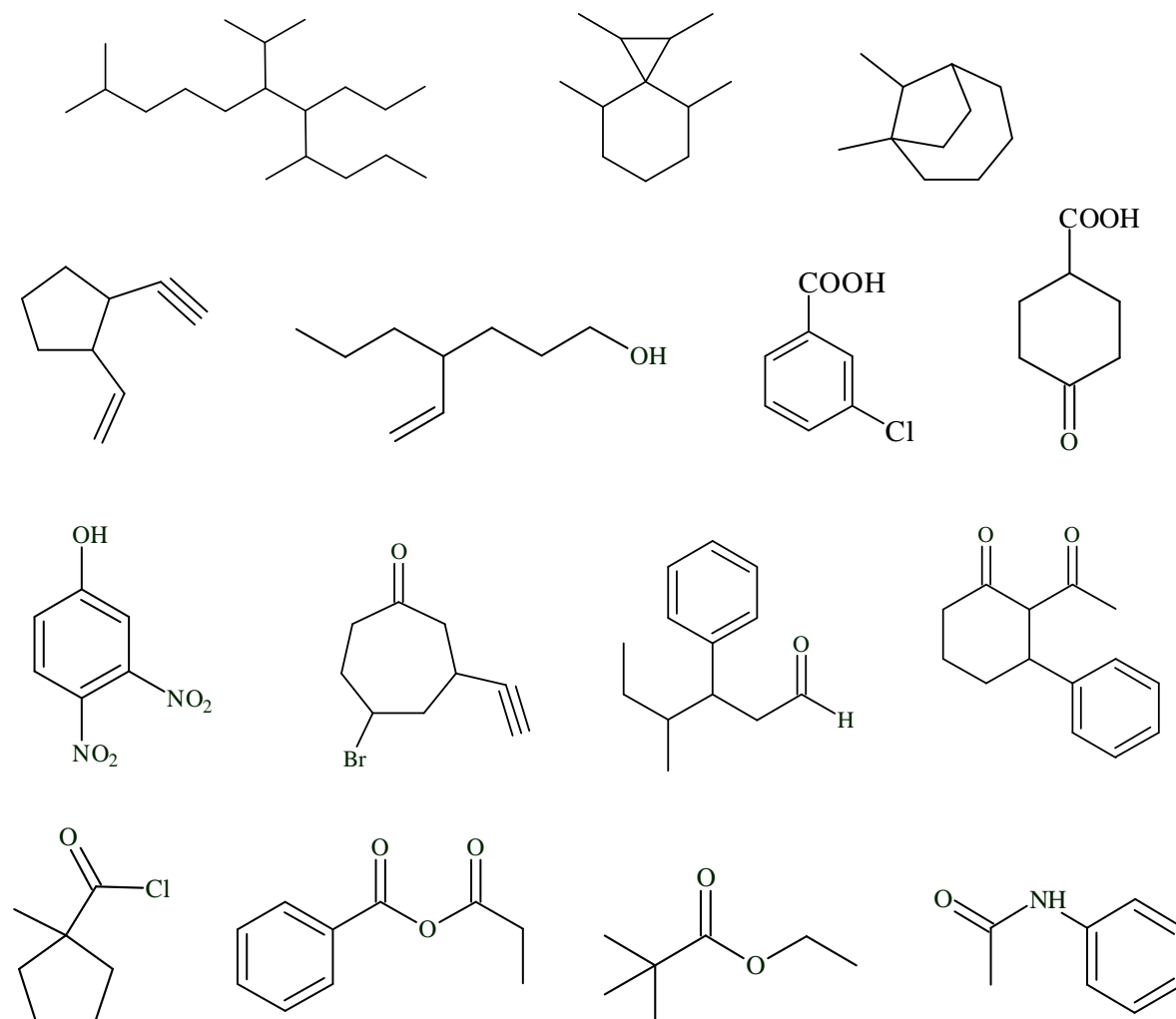


Cyanoacétate d'éthyle

Exercices

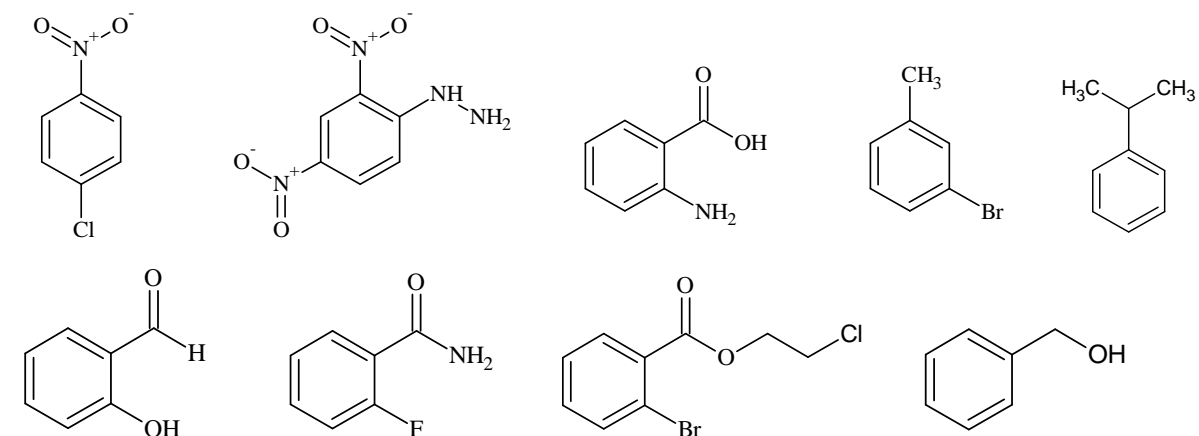
Exercice 01

Nommer les molécules suivantes selon le système de nomenclature UIPAC :



Exercice 02

Ecrire les noms systématiques ainsi que les appellations courantes des dérivés benzéniques suivants:



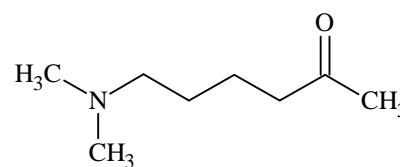
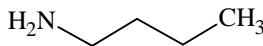
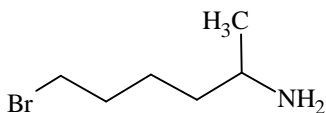
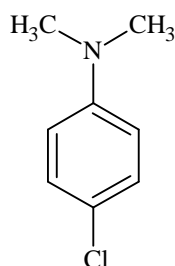
Exercice 03

Convertir les noms suivants en formules moléculaires. Après quoi, vérifier si le nom qui donné ici pour chaque molécule est en accord avec le système de nomenclature IUPAC. Si ce n'est pas le cas, restituer à la molécule son appellation correcte.

- a) 4-(2-Ethylbutyl)décane ; b) 4-Ethyl-5,6-bis(1-méthylpropyl)undécane ; c) 4-Bromo-2-iodopent-2-ène ; d) 5-Méthylhex-3-én-1-ol ; e) 4-Bromo-3-méthylpent-3-èn-1-yne ; f) Hex-4-yn-1-ol ; g) 1-Ethényl-4-nitrobenzène ; h) 4-Nitro-*o*-xylène ; i) Acide *m*-isopropylbenzoïque ; j) 4,5-Dibromoaniline ; k) *p*-Méthoxy-*m*-nitroacétophénone ; l) Benzoate de 2-chloroéthyle ; m) *N,N*-Diméthylbenzamide ; n) 2-Méthylhexanenitrile ; o) Cyclopentanecarbonitrile ; p) Acide 2-formylcyclohexanecarboxylique.

Exercice 04

Donner deux appellations à chacune des molécules suivantes, en les considérant d'abord comme une alcanamine, puis comme une alkylamine.

**Exercice 05**

Représenter les structures des composés suivants (nom courant entre parenthèses).

- Prop-2-ynamine (propargylamine)
- (*N*-prop-2-ényl)phénylméthanamine (*N*-allylbenzylamine)
- N*,2-diméthylpropan-2-amine (tert-butylméthylamine).
- N,N*-diméthylcyclohex-3-énamine
- N*-éthyl-2-phényléthanamine
- 2-Aminoéthanol
- m*-chloroaniline
- N,N*-diméthyl-méthanamide (DMF)
- N*-éthyl-*N*,4,4-triméthylpentanamine

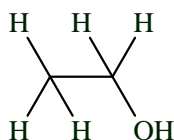
II. Isomérisation :

II.1. Introduction :

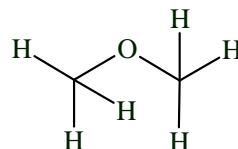
On dit que deux molécules sont isomères lorsqu'elles possèdent la même formule brute mais ont des formules semi-développées ou des formules développées différentes. Les isomères ont des propriétés physiques, chimiques (et/ou) biologiques différentes.

Exemples :

C_2H_6O :

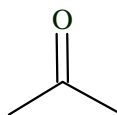


Ethanol : liquide incolore
(Téb : 78°C)

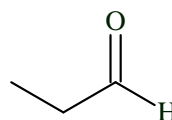


Ether méthylique : gaz
(Téb : -24°C)

C_3H_6O :



Propanone (Acétone)
(Téb : 56°C)



Propanal (propaldéhyde)
(Téb : 48.8°C)

Cette différence de comportement physique et chimique des composés ayant la même formule brute est due en fait au changement d'arrangement des atomes à l'intérieur des molécules.

On peut classer les relations d'isomérisation en deux grandes catégories :

- **L'isomérisation plane ou de structure** : deux molécules isomères de structure diffèrent par l'ordre d'enchaînement des atomes individuels, donc par leur formule développée ou semi-développée plane.
- **La stéréoisomérisation** : deux molécules stéréoisomères présentent les mêmes connexions entre atomes, donc la même formule développée plane, mais diffèrent par l'arrangement tridimensionnel des atomes.

II.2. Isomérisation plane :

II.2.1. Isomérisation de constitution :

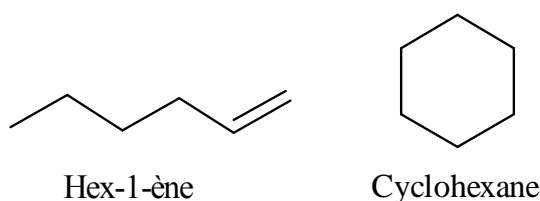
L'isomérisation de constitution est la relation entre deux molécules de même formule brute et qui diffèrent par la nature et l'ordre des liaisons interatomiques. On distingue l'isomérisation de chaîne, l'isomérisation de position et l'isomérisation de fonction.

II.2.1.1. Isomérisation de chaîne :

Les isomères de chaîne ont des squelettes carbonés différents. Ces isomères sont caractérisés par leurs propriétés chimiques identiques et propriétés physiques différentes. Le composé de formule brute C_4H_{10} présente les deux isomères de chaîne suivants :



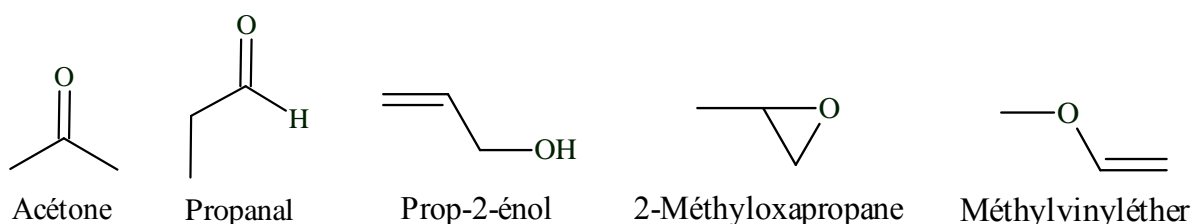
Dans ces molécules, seule la position du groupe méthyle (CH_3) diffère. Lorsque la molécule possède une liaison double, comme le hex-1-ène, elle peut avoir un isomère cyclique saturé, ici le cyclohexane :



II.2.1.2. Isomérisation de fonction :

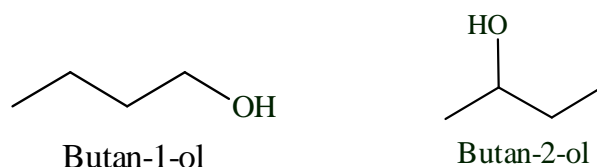
Deux isomères de fonction présentent des fonctions chimiques distinctes ; ils n'appartiennent donc pas à la même classe de composés. Donc des propriétés physiques et chimiques différentes.

Exemple C_3H_6O :



II.2.1.3. Isomérisation de position :

Les isomères de position ne diffèrent que par la position d'un groupement d'atomes dans la molécule. Cela veut dire que c'est la fonction qui se déplace à l'intérieur du squelette. Ces isomères sont caractérisés par leurs propriétés physiques différentes et propriétés chimiques légèrement différentes. Par exemple le butan-1-ol et le butan-2-ol sont des isomères de position :

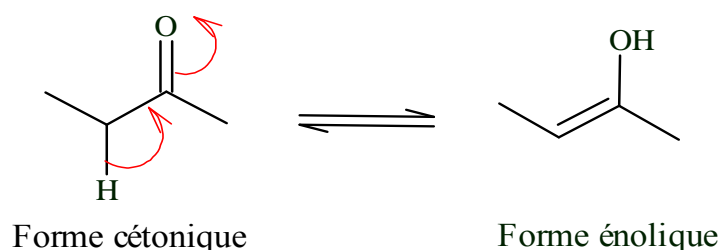


II.2.2. La tautomérisation :

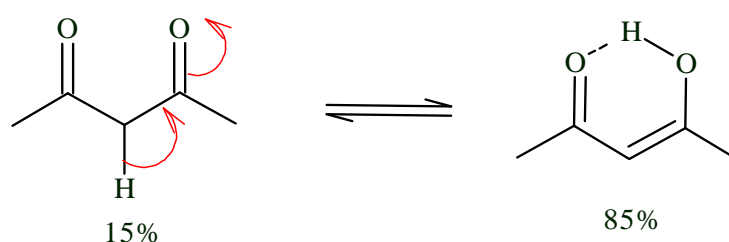
La tautomérisation est une relation isomérique équilibrée entre deux espèces chimiques. Dans les conditions ordinaires, les formes tautomères sont interconverties très rapidement ce qui empêche leur séparation. Dans la plupart des cas, l'interconversion d'un isomère à l'autre se fait par migration d'un proton.

Les exemples de tautomérisation les plus courants sont : la tautomérisation céto-énolique et aldol-énolique, la tautomérisation imino-énaminique et la tautomérisation lactamo-lactamique.

Tautomérisation céto-énolique :

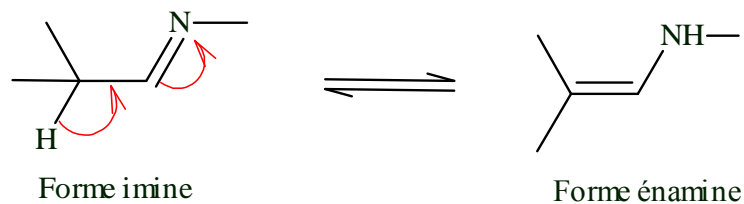


Dans la plupart des cas la forme cétonique est très largement majoritaire. Cependant avec les β -dicétones, c'est la forme énolique, stabilisée par la liaison hydrogène, qui est prédominante.

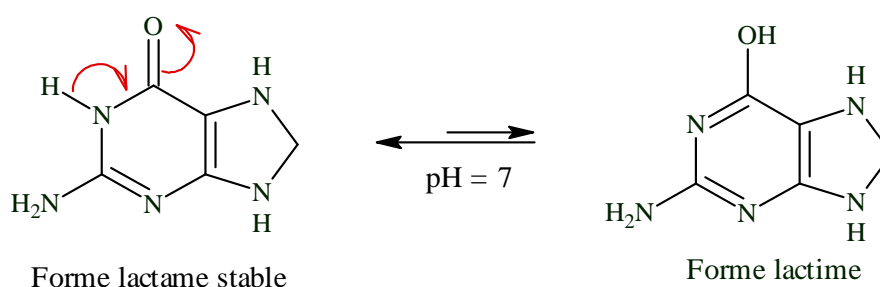


Tautomérie imino-énaminique :

La forme imine est très souvent largement majoritaire.

**Tautomérie lactamo-lactamique :**

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

**II.3. Stéréoisométrie :**

La stéréoisométrie traite des molécules dont les atomes sont liés les uns aux autres dans le même ordre, mais différent par leur disposition dans l'espace.

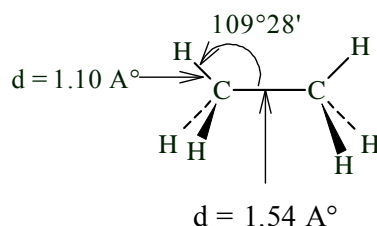
II.3.1. Isométrie conformationnelle :

On appelle isomères conformationnels ou conformères, les différentes représentations spatiales d'une même configuration.

Le passage d'une forme conformère à une autre se fait par simple rotation autour d'une ou plusieurs liaisons simples (liaisons sigma). Cependant ce passage d'une forme à une autre doit vaincre une barrière énergétique. En effet, cette faible barrière énergétique qui les sépare, ne permet pas leur isolement dans les conditions ordinaires (25°C, 1atm). De ce fait, les différents conformères d'une même molécule ne constituent pas des espèces chimiques différenciées.

II.3.1.1. Isomérisation conformationnelle en série aliphatique :

La molécule de l'éthane est formée de deux carbones hybridés en sp^3 , donc on peut la représenter à l'aide de deux tétraèdres réguliers ayant un sommet commun :



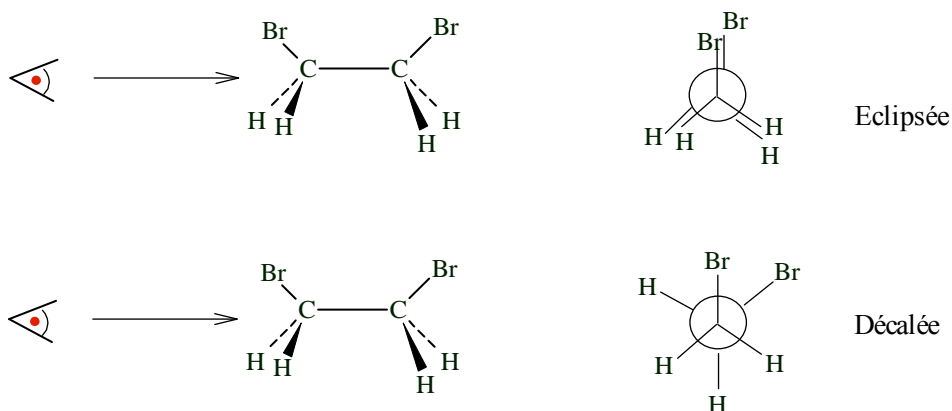
La représentation spatiale la mieux adaptée pour l'analyse conformationnelle est la projection de Newman.

Représentation de Newman :

L'éthane et ses dérivés se représentent en effectuant une projection dans la direction de la liaison C-C. Les carbones de cette liaison sont figurés respectivement par un point (carbone situé à l'avant) et par un cercle (carbone situé à l'arrière).

Exemple : Représentation de 1,2-dibromoéthane :

Les substituants peuvent être en position éclipsée (c'est-à-dire l'un en face de l'autre) mais c'est une position peu stable à cause de l'encombrement stérique, ou bien en position décalée pour donner une conformation stable.



1) Conformation de la molécule de l'éthane : H_3C-CH_3

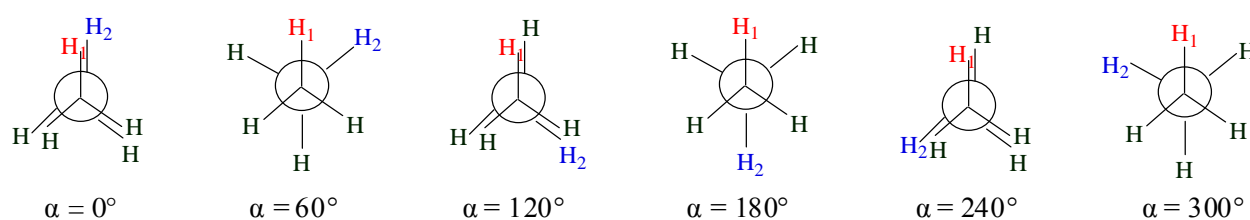
Deux conformations privilégiées peuvent être représentées :



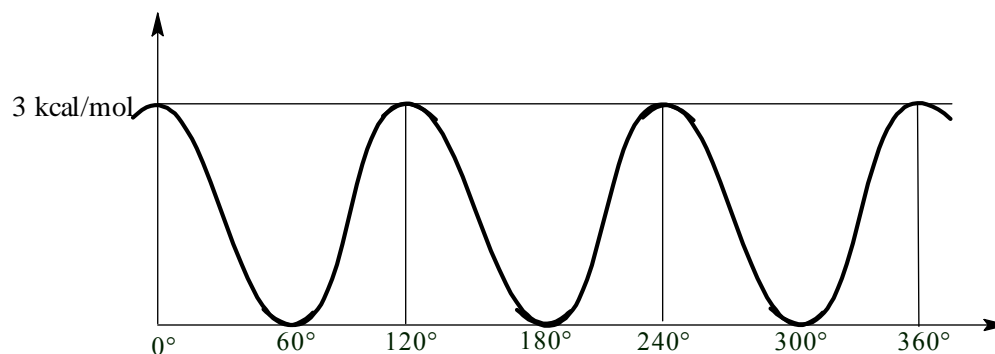
Ces deux stéréoisomères ne se différencient que par rotation autour de la liaison carbone-carbone. La barrière énergétique à franchir pour le passage par la conformation éclipsée est d'environ 3 kcal/mol.

La conformation éclipsée de l'éthane, c'est-à-dire celle pour laquelle l'angle (α) formé par les plans H1-C-C et C-C-H2 est égal à 0° , 120° , 240° , représente l'état énergétique le plus élevé.

La conformation décalée est la plus stable car les atomes d'hydrogènes sont les plus éloignés les uns des autres. Elle est obtenue pour des valeurs de l'angle α (H1-C-C-H2) respectivement égales à 60° , 180° ou 300° .



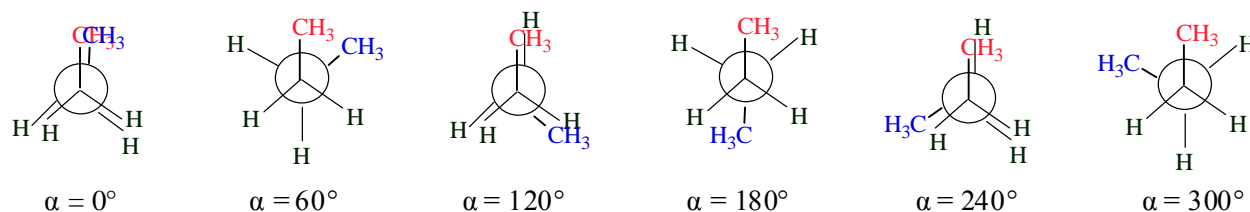
Le diagramme d'énergie potentielle en fonction de l'angle de rotation α :



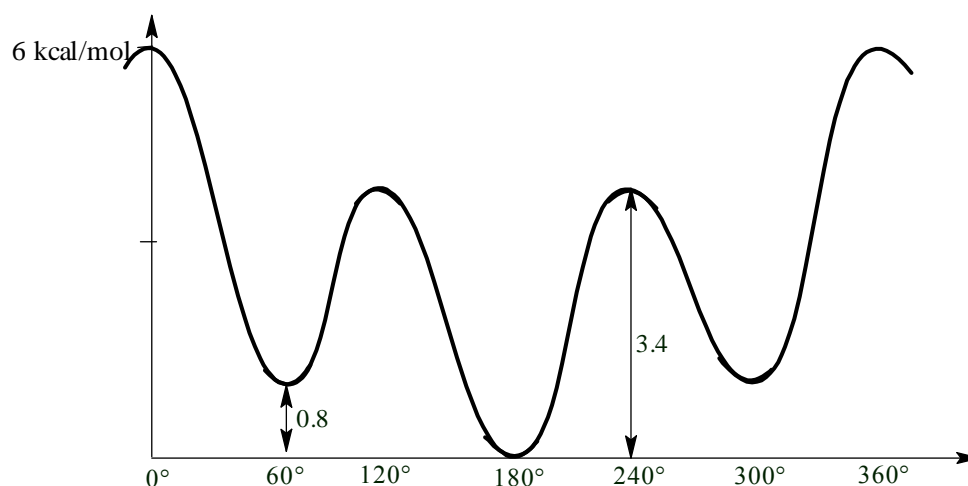
D'après ce diagramme d'énergie, il existe deux formes possibles pour les conformères en projection de Newman. Sur ces deux conformères, la conformation éclipsée n'est pas stable, tout au moins elle est moins stable que la conformation décalée.

2) Conformation de la molécule de butane : $\overset{1}{\text{CH}_3}-\overset{2}{\text{CH}_2}-\overset{3}{\text{CH}_2}-\overset{4}{\text{CH}_3}$

On observe la molécule selon l'axe C₂-C₃



Les différentes représentations de la molécule de butane expliquent les variations de l'énergie potentielle en fonction de l'angle α (C1-C2-C3-C4) correspondant aux rotations autour de l'axe C2-C3.



Le diagramme du n-butane présente 2 valeurs de minimum différentes et deux valeurs de maximum.

Pour $\alpha = 0^\circ$ et 360° max. conformation éclipsée C1-C4 $E = 6 \text{ kcal.mol}^{-1}$

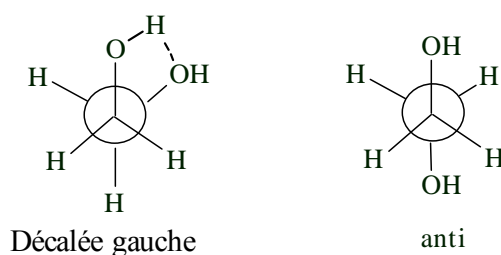
Pour $\alpha = 60^\circ$ et 300° mini conformation décalée gauche $E = 0,8 \text{ kcal.mol}^{-1}$

Pour $\alpha = 120^\circ$ et 240° max. conformation éclipsée $E = 3,4 \text{ kcal.mol}^{-1}$

Pour $\alpha = 180^\circ$ min. conformation décalée anti C1-C4 $E = 0 \text{ kcal.mol}^{-1}$

Remarque : Dans certains cas ce n'est pas la conformation anti qui est la plus stable, mais c'est la conformation décalée gauche qui est la plus stable ceci est dû à l'existence des interactions stabilisantes.

Exemple : HO-CH₂-CH₂-OH

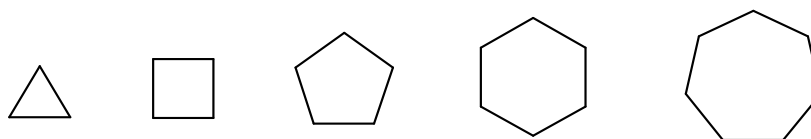


La conformation la plus stable est la décalée gauche grâce à l'existence d'une liaison hydrogène qui se forme entre O et H.

II.3.1.2. Conformation des chaînes cycliques :

Il y a possibilité de former un cycle à partir de trois carbones.

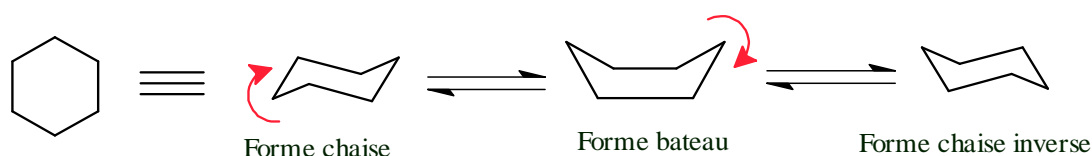
Exemples :



Les composés cycliques à 6 chaînons sont les plus stables et sont intéressants pour la présentation des isomérisations conformationnelles. Nous étudierons donc ici les dérivés du cyclohexane.

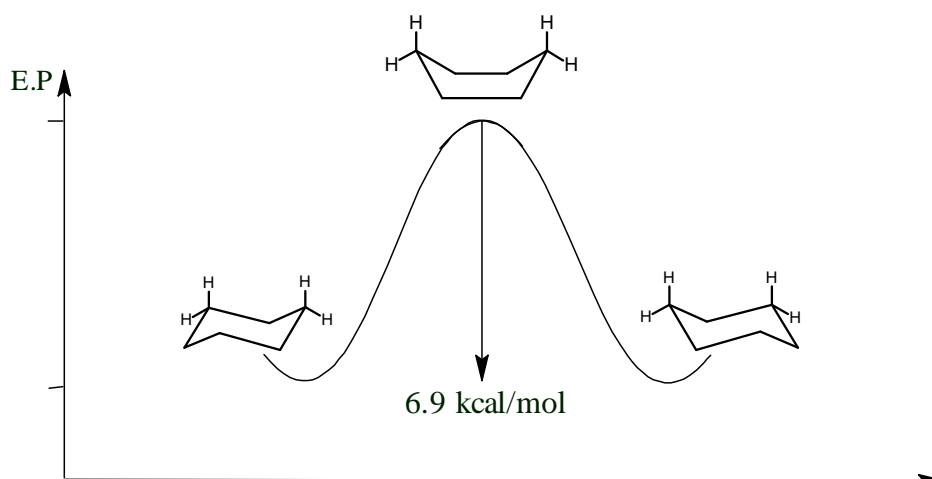
Conformation de la molécule du cyclohexane :

Pour représenter le cyclohexane, il existe trois possibilités : deux formes chaise et une forme bateau. Les flèches rouges représentent la partie qu'il faut tordre pour passer d'une forme à une autre.



On peut passer facilement d'une forme chaise à l'autre forme (chaise inverse) en passant par un intermédiaire forme bateau. Les formes chaise sont plus stables que les formes bateau (6.9 kcal/mol de différence de stabilité).

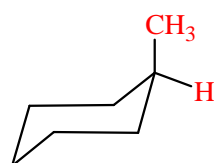
Le diagramme d'énergie entre les différentes conformations (chaise, bateau, chaise inverse) est représenté ci-dessous :



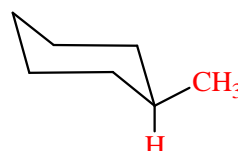
La non stabilité de la conformation bateau par rapport aux deux conformations chaises provient de l'encombrement dû aux deux hydrogènes trop proches sur le conformère bateau.

Positionnement des liaisons axiales et équatoriales :

Tous les substituants en position axiale (Ax) se retrouvent en position équatoriale (Eq) lorsqu'on passe à la chaise inverse (et réciproquement).

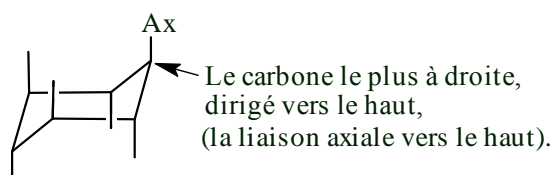


Forme chaise

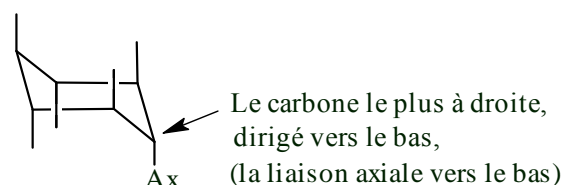


Forme chaise inverse

Pour positionner les liaisons axiales, on regarde l'atome de carbone le plus à droite de ce conformère. Si cet atome est dirigé vers le haut, alors la liaison axiale est dirigée vers le haut. De plus les deux atomes de carbone voisin, auront leurs liaisons axiales dirigées vers le bas (et réciproquement).

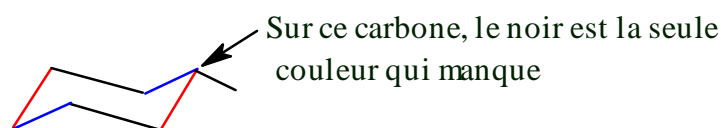


Forme chaise

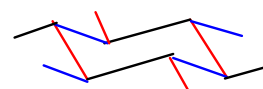


Forme chaise inverse

Pour positionner les liaisons équatoriales, il est nécessaire de voir que dans une forme chaise, les six liaisons qui constituent le cycle sont parallèles deux à deux (voir le schéma ci-dessous). En effet, pour un carbone donné, il suffit de regarder la couleur des deux liaisons qui se lient avec ce carbone et positionner la liaison équatoriale avec la couleur qui manque et qui doit être parallèle aux deux autres liaisons de même couleur.



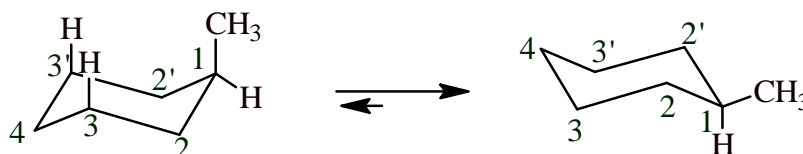
Forme chaise



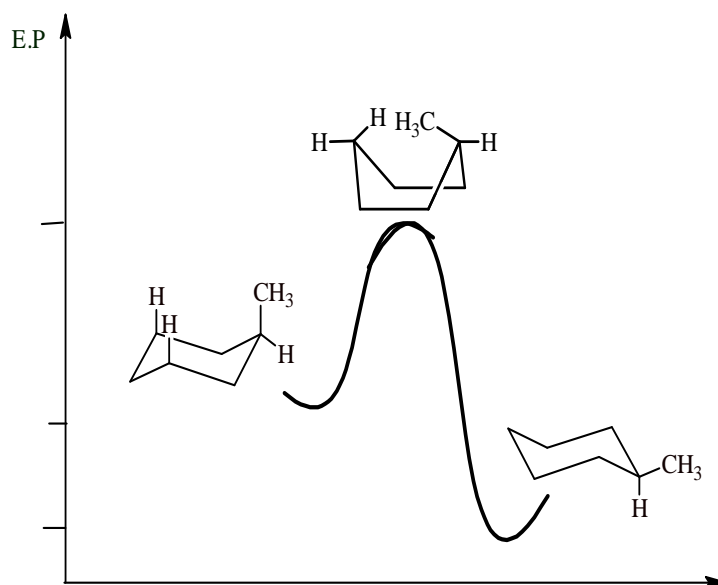
Forme chaise inverse

II.3.1.2.1. Cyclohexanes monosubstitués :

Les substituants préfèrent être en position équatoriale, car en position axiale, ils subissent des interactions avec les hydrogènes en position 3 et 3' (interactions 1,3 et 1,3' diaxiales).



Le diagramme ci-dessous représente les états énergétiques des trois formes (chaise, bateau et chaise inverse). Le conformère chaise inverse dans lequel le groupe méthyle est en équatoriale est le plus stable avec un niveau d'énergie plus bas.



En générale les substituants les plus encombrants se mettent de préférence en équatorial pour éviter les interactions avec les H axiaux.

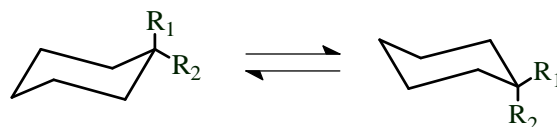
II.3.1.2.2. Cyclohexanes disubstitués :

On examinant la molécule de diméthylcyclohexanes, les stéréoisomères possibles sont : le 1,1 ; 1,2 ; 1,3 ; et le 1,4. Les configurations possibles pour chaque stéréoisomères sont les conformères : (ax,ax) ; (eq,eq) ; (ax,eq) ; (eq,ax).

Les configurations sont : **cis** si les deux substituants sont du même côté du plan de la molécule et **trans** si les deux substituants sont de part et d'autre du plan de la molécule.

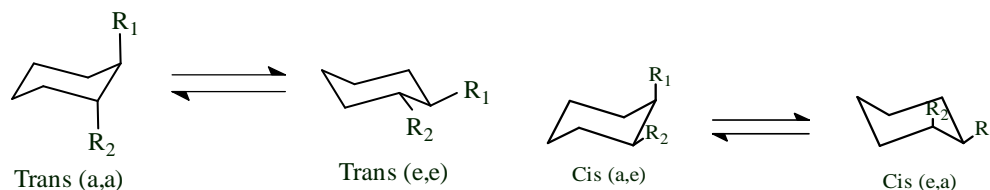
a- Les deux substituants sont sur le même carbone (1,1) :

Généralement cet équilibre est déplacé vers la conformation qui met le substituant le plus volumineux en position équatoriale.

**b- Les deux substituants sont (1,2) :**

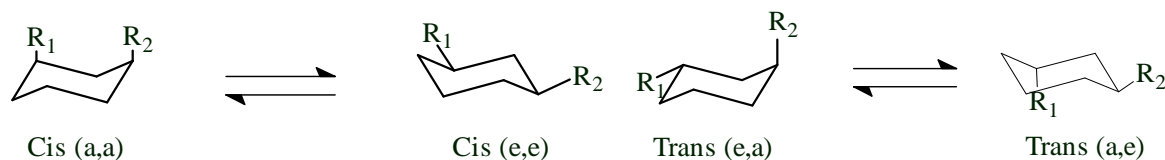
Pour trans (a, a) il y a des interactions 1,3-diaxiales des deux méthyles avec les hydrogènes en position axiales, donc c'est le conformère le moins stable par rapport au conformère trans (e, e).

Pour les deux conformères cis, le même nombre des interactions qui se présentent ce qui mène à la même stabilité et on a 50% de (a, e) et 50% de (e, a).

**c- Les deux substituants sont (1,3) :**

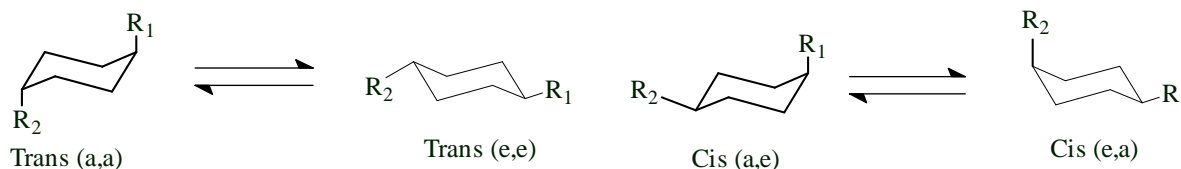
Pour cis (e, e) il n'y a pas d'interaction donc c'est plus stable que cis (a, a) où il y a des interactions de type diaxiale -1,3.

Le nombre des interactions est le même pour les deux conformères trans. Donc même stabilité (50% et 50%).

**d- Les deux substituants sont (1,4) :**

Pour le trans (e, e) il n'y a pas d'interaction donc (e, e) est plus stable que (a, a) où il y a des interactions avec les H de type diaxiale -1,3.

Le nombre des interactions est le même pour cis (a, e) et cis (e, a), donc même stabilité.

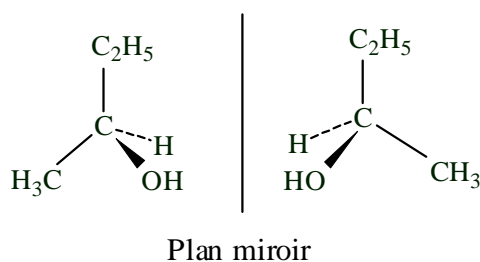


II.3.2. Isomérisation configurationnelle :

La configuration d'une molécule est la disposition de ses atomes constitutifs dans l'espace, sans tenir compte des rotations autour des liaisons (conformations). Deux stéréoisomères sont dits isomères de configuration, si lors du passage d'un de ces stéréoisomères à l'autre, il faut rompre des liaisons covalentes et les permuter. On distingue deux types d'isomérisation configurationnelles : l'énantiomérisation et la diastéréoisomérisation.

II.3.2.1. L'énantiomérisation :

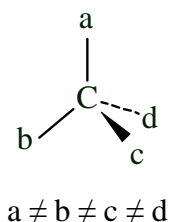
Deux molécules images l'une de l'autre par rapport à un miroir plan et non superposables sont dites énantiomères (voir la représentation de 2-butanol).



Carbone asymétrique : c'est un atome de carbone portant quatre substituants différents.

L'atome asymétrique est indiqué par un astérisque noté C*. C'est Pasteur qui a découvert et séparé pour la première fois les 2 isomères de l'acide lactique :

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



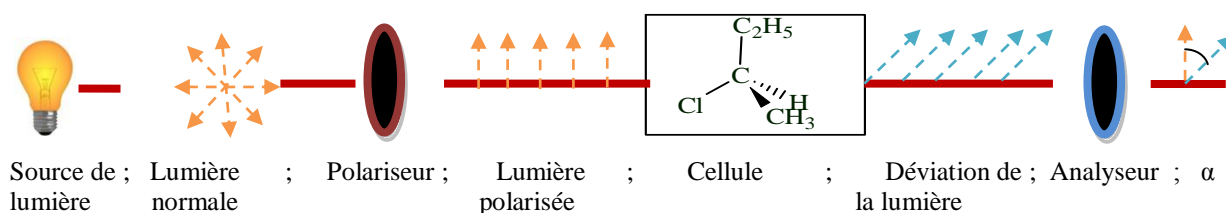
Un carbone asymétrique n'admet pas de plan de symétrie. La condition nécessaire et suffisante pour qu'un carbone soit asymétrique est qu'il porte 4 substituants différents. Cette molécule est dite **chirale**. Il est donc obligatoirement hybridé sp³.

Les propriétés physiques et chimiques des deux énantiomères sont les mêmes, à l'exception des propriétés douées d'un caractère chiral (leur pouvoir rotatoire).

Action sur la lumière polarisée (l'activité optique) :

Une molécule possédant un centre d'asymétrie, fait tourner l'angle de vibration de la lumière polarisée d'un angle α , soit vers la droite, soit vers la gauche. On dit que la molécule est optiquement active.

Pour mesurer cet angle un faisceau de lumière polarisée traverse une cuve à faces transparentes contenant la substance optiquement active et on observe la lumière transmise à travers un second polariseur appelé analyseur. Si le réglage du zéro de l'appareil se fait avec la cuve contenant une substance inactive, il faut tourner l'axe de l'analyseur d'un angle α pour observer la lumière transmise après introduction de la substance optiquement active.



La valeur de cet angle dépend de :

- 1) l'espèce optiquement active
- 2) la longueur de solution traversée.
- 3) la concentration en substance active.

La loi de Biot permet de mesurer l'action spécifique de la substance étudiée :

$$\alpha = [\alpha_0] \cdot d \cdot c$$

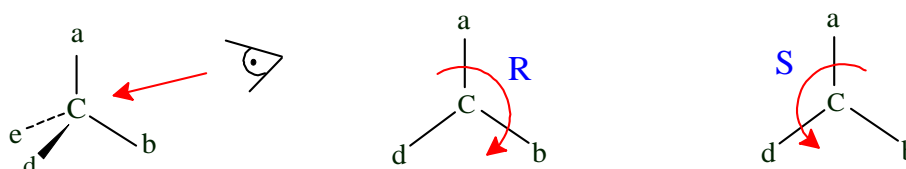
d s'exprime en centimètre (cm) et c en g/cm^3 . $[\alpha_0]$ est le pouvoir rotatoire spécifique et est une caractéristique de la substance optiquement active. Il est compté positivement si l'angle de rotation dévie vers la droite, négativement dans le cas contraire.

Lorsqu'un énantiomère est prédominant par rapport à l'autre, on observe une activité optique d'un mélange de deux énantiomères. Un mélange équimolaire de deux énantiomères est optiquement inactif puisque l'action de l'un est exactement compensée par l'effet de l'autre. C'est un mélange **racémique**.

Configuration absolue : Les règles séquentielles de Cahn, Ingold et Prelog (R,S) :

Le système de nomenclature des énantiomères est développé par trois chimistes, Cahn, Ingold et Prelog.

On place les quatre substituants suivant un ordre de priorité : $a > b > d > e$. puis on regarde dans la direction C—e, deux cas peuvent se présenter : Soit on voit la séquence $a \rightarrow b \rightarrow d$ tournant dans le sens des aiguilles d'une montre, la configuration de l'atome de carbone est désignée par le symbole R (en latin rectus, droit). Soit le cas contraire la configuration absolue est notée S (sinister, gauche).



Les règles de Cahn, Prelog et Ingold définissent le mode de classement des substituants :

1) Plus le numéro atomique de l'atome relié au carbone est élevé, plus le substituant est prioritaire. Exemple : $I > Br > Cl > F$; $-OR > -CR_3$

2) Si deux atomes ayant même numéro atomique interviennent sur le même centre d'isomérisation, on regarde les autres atomes auxquels ils sont liés et la règle 1 s'applique :

Exemple : $-OCH_3 > -OH$; $-CH_2-CH_3 > -CH_3$; $-NHR > -NH_2$.

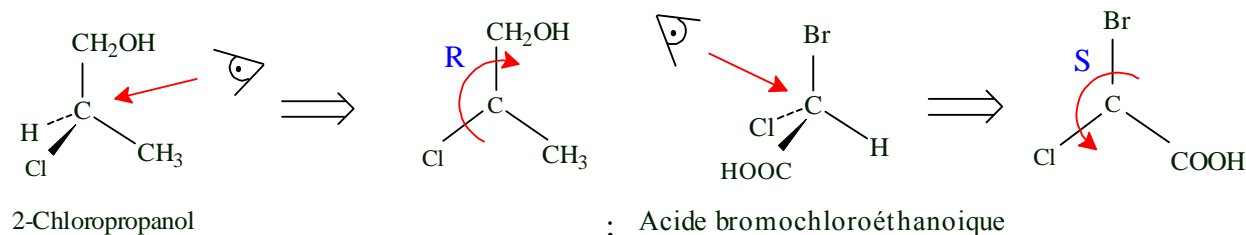
Prenons l'exemple du 2-chloropropanol ($CH_3-CHCl-CH_2OH$). L'ordre de priorité est le suivant : $Cl > CH_2OH > CH_3 > H$.

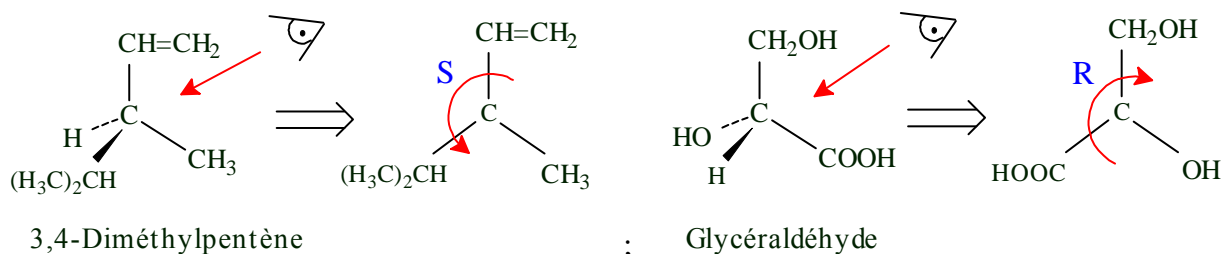
3) Si un carbone porte un atome doublement (ou triplement) lié, ce dernier intervient pour deux (ou trois) fois.

On peut vérifier que : $C_6H_5 > C(CH_3)_3 > CH(CH_3)_2 > CH_2-CH_3 > CH_3$.

Et que : $OH > NH_2 > COOH > CHO > CH_2OH > C_6H_5$.

Exemples :





Le symbole R ou S est ajouté sous forme de préfixe, entre parenthèse, au nom du composé chiral comme : (R)-2-Chloropropanol et (S)-Acide bromochloroéthanique. On désigne un mélange racémique par R,S comme dans (R,S)-bromochlorofluorométhane. Le signe de la rotation de la lumière polarisée peut être ajouté s'il est connu, comme dans (S)-(+)-2-bromobutane et (R)-(+)-2,3-dihydroxypropanal.

Il est important de se rappeler qu'il n'y a pas nécessairement de corrélation entre les symboles R et S et le signe de α .

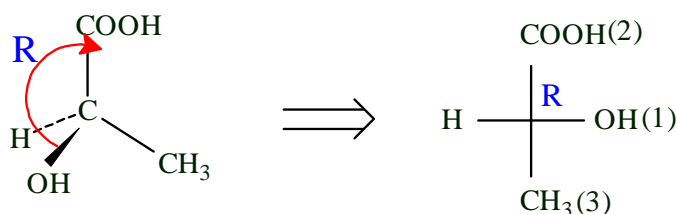
Projection de Fischer :

La projection de Fischer est un mode de représentation d'atomes de carbone tétraédrique et leurs substituants, en deux dimensions. Selon cette méthode, la molécule est construite en forme de croix, avec le carbone central situé au point d'intersection. Les lignes horizontales signifient les liaisons dirigées vers le lecteur ; les lignes verticales pointent vers l'arrière.

Cette représentation permet aussi de déterminer la configuration absolue du carbone asymétrique. Chaque carbone asymétrique peut adopter deux configurations absolues (R ou S).

Si le plus petit substituant est placé verticalement, le sens lu pour les autres substituants est maintenu. Si le plus petit substituant est placé horizontalement, il faut inverser la configuration.

Exemple :



II.3.2.2. La diastéréoisomérisation :

Des diastéréoisomères sont, par définition, des stéréoisomères de configuration non énantiomères. Deux diastéréoisomères sont des molécules aux propriétés physiques et chimiques différentes, au contraire des énantiomères qui ne diffèrent que par le signe de leur pouvoir rotatoire.

On distingue trois cas particuliers où intervient la diastéréoisomérisation :

II.3.2.2.1. Diastéréoisomérisation due à la présence d'une double liaison (Isomérisation géométrique):

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

Double liaison carbone-carbone :

La présence d'une liaison double entre deux atomes de carbone empêche la rotation des groupes autour de l'axe de la liaison à la température ordinaire. Les règles de Cahn, Prelog et Ingold (CPI) définissent le mode de classement des substituants. La molécule s'écrit en plaçant les lettres Z ou E entre parenthèses avant son nom.

Exemple :



C1 : Br > H ; C2 : C₂H₅ > CH₃

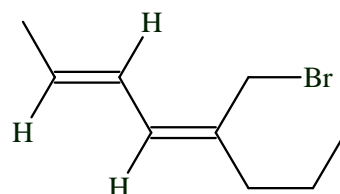
(E)-1-bromo-2-méthylbut-1-ène

(Z)-1-bromo-2-méthylbut-1-ène

Cas des polyènes :

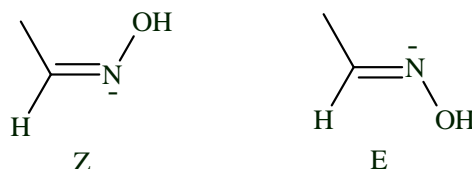
Chaque double liaison présente deux isomères. On aura ainsi par exemple pour le 1-bromo-2-propyl-hexa-2,4-diène quatre isomères géométriques différents : (E)(E), (Z)(Z), (E)(Z) et (Z)(E).

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



Double liaison carbone-azote :

Les composés comportant une liaison double entre un atome de carbone et un atome d'azote (les imines et les oximes) sont considérés comme isomères géométriques. Cependant le doublet non liant de l'azote est classé comme dernier prioritaire.



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

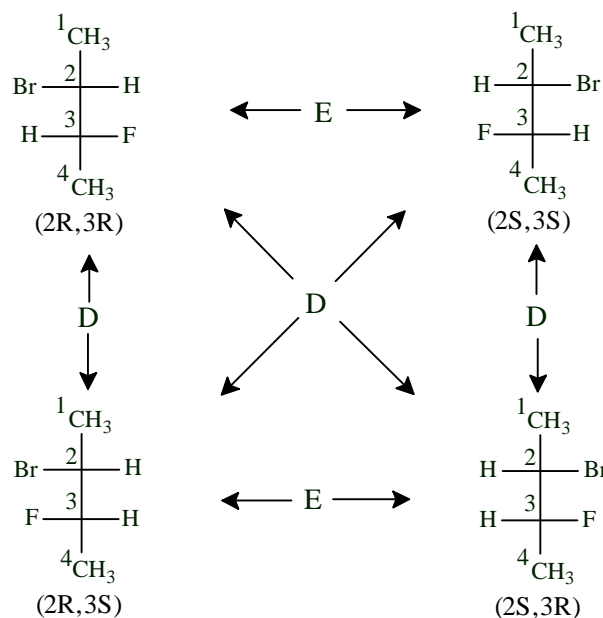
II.3.2.2.2. Diastéréoisomérisation due à la présence d'un cycle :

Le cycle est considéré comme plan de la molécule. Lorsque les substituants de plus grande priorité sont du même côté du plan, le composé est de stéréochimie *Z* ou *cis*. Lorsque ces substituants sont situés de part et d'autre de ce plan, le composé est de stéréochimie *E* ou *trans* (voir paragraphe II.3.1.2.2).

II.3.2.2.3. Diastéréoisomérisation due à la présence de plusieurs centres chiraux :

Un atome de carbone asymétrique montre deux configurations (deux énantiomères), par contre lorsque la molécule possède deux atomes de carbone asymétriques cela conduit au maximum à quatre stéréoisomères. Les couples qui sont image l'un de l'autre dans un miroir sont des énantiomères. Les autres couples sont des diastéréoisomères. Prenons l'exemple de 2-bromo-3-fluorobutane : Les couples situés sur la même horizontale sont énantiomères. Les couples non situés sur la même horizontale sont diastéréoisomères.

Le schéma ci-dessous précise les relations d'énantiomérisation (*E*) et de diastéréoisomérisation (*D*).



Règle générale :

Dans une molécule possédant n atomes de carbone asymétriques, le nombre maximum de stéréoisomères est de 2^n . Ce nombre ne tient pas compte des isomérisations dues à l'existence des doubles liaisons.

Les propriétés physiques des diastéréoisomères sont différentes, ils sont donc séparables par les méthodes usuelles (fusion fractionnée, distillation, chromatographie...).

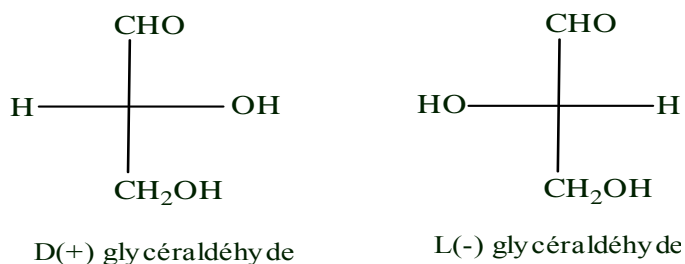
Configurations absolues D, L :

La présence d'un carbone asymétrique dans une molécule correspond à l'existence de deux configurations (R et S), chacune d'elle images de l'autre dans un miroir.

Dans le cas des sucres et des acides aminés, on emploie encore, la nomenclature D et L.

Pour un carbone asymétrique, lorsque le groupe OH (pour les sucres) ou NH_2 (pour les acides aminés) dans la projection de Fischer est placé à droite, la configuration est dite "D". A l'inverse lorsqu'il est placé à gauche, elle est notée "L".

Exemple : La configuration absolue de l'aldéhyde glycérique.

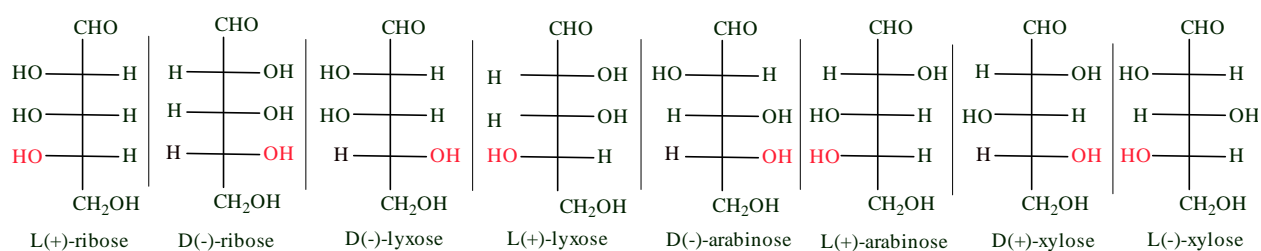


Le signe (+) ou (-) qui peut être remplacé par *d* ou *l* (dextrogyre ou lévogyre) correspond à l'activité optique du composé, est totalement indépendant des lettres D ou L qui sont issues d'une convention de représentation.

Dans le cas des sucres l'appartenance à la série est déterminée par la position du OH sur le carbone asymétrique de numéro le plus élevé.

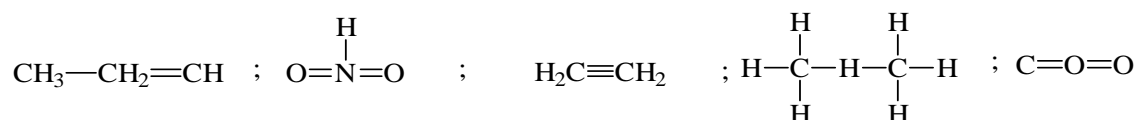
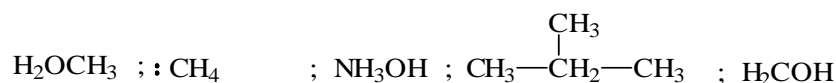
Dans le cas des α -amino acides, l'appartenance à la série est déterminée par la position de NH_2 sur le carbone asymétrique porteur du COOH .

Exemple : Représentation des 8 stéréoisomères de l'aldopentose.



Exercices

1) Chacune des structures suivantes contenant au moins une erreur, par exemple un nombre incorrect d'électrons ou de liaisons sur un ou plusieurs atomes, ou encore une violation de la règle de l'octet. Identifiez ces erreurs et corrigez-les.



2) donner toutes les formules semi-développées possibles pour la formule brute : $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$.

3) Dessiner la molécule de 1,2-dibromoéthane sous forme de projection de Newman en précisant les formes éclipsée, décalée gauche, décalée anti. La quelle de ces forme est la plus stable.

4) Dessiner sous forme de projection de Newman chacune des molécules suivantes dans sa conformation la plus stable en ce qui concerne la liaison indiquée :

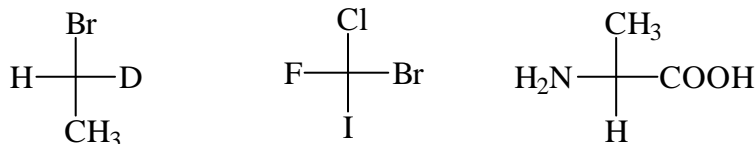
(a) 2-Méthylbutane, liaison C2-C3

(b) 2,2-diméthylbutane, liaison C2-C3

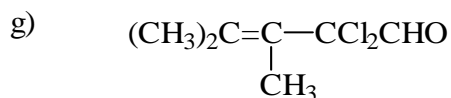
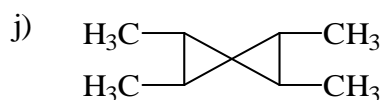
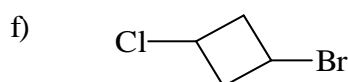
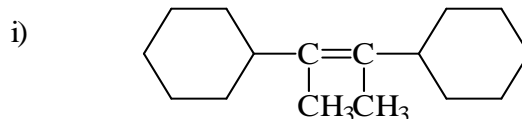
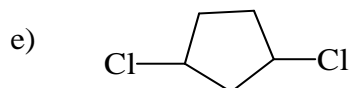
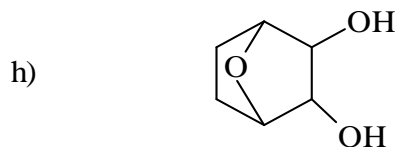
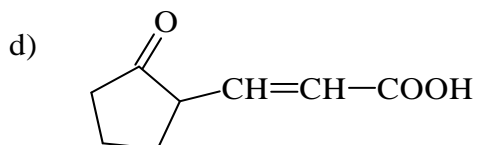
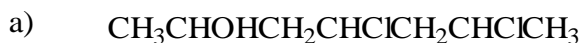
(c) 2,2-diméthylpentane, liaison C3-C4

5) Dessiner les énantiomères (R et S) des composés suivants : 2-chlorobutane ; 2-chloro-2-fluorobutane ; $(\text{HC}\equiv\text{C})(\text{CH}_2=\text{CH})\text{C}(\text{Br})(\text{CH}_3)$.

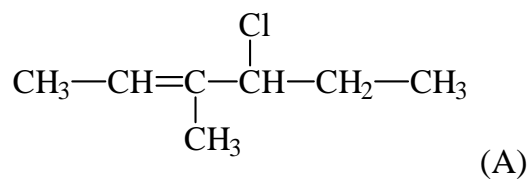
6) Quelle est la configuration absolue des molécules suivantes :



7) Les composés suivants possèdent-ils des stéréoisomères ? Quelle sont les relations qui existent entre eux (énantiométrie, diastéréoisométrie) ? Représentez la configuration de chacune d'elle et précisez sa nomenclature habituelle (R, S, Z, E, cis, trans).

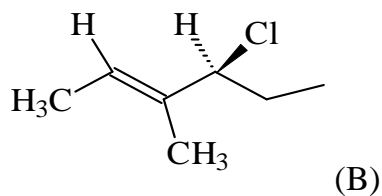


8) Donner le nom du composé A suivant :



Combien y a-t-il de carbones asymétriques? Quel est le nombre de stéréoisomères total ?

On considère la représentation suivante (composé B): Donner le nom de B.



III. Les effets électroniques

Un même groupe fonctionnel peut présenter une réactivité sensiblement différente suivant son environnement. Les effets exercés sont de plusieurs natures et peuvent intervenir suivant différentes voies : à travers des liaisons ou en leur absence ; en modifiant la densité électronique d'un centre réactif, en gênant ou empêchant un réactif externe de l'atteindre.

On peut classer les effets électroniques en deux catégories, les effets inductifs qui sont liés à la polarisation d'une liaison, et les effets mésomères, qui sont dus à la délocalisation des électrons. Les deux effets peuvent exister ensemble dans une même molécule.

III.1. L'effet inductif :

La liaison covalente est définie comme étant la mise en commun de deux électrons entre deux atomes. On définit la région de l'espace des deux électrons qui ont la probabilité d'existence par l'orbitale moléculaire créée à partir des orbitales atomiques. Cet espace forme ce que l'on appelle un nuage électronique. Ce nuage électronique peut être uniforme, c'est l'exemple des molécules diatomiques composées des mêmes atomes, la liaison est non polarisée (comme dans la molécule de Cl_2).

Dans le cas où le nuage électronique à une répartition non uniforme, on dit qu'un des atomes attire à lui les électrons de la liaison, menant à une polarisation de la liaison (Exemple CH_3Cl).



Lorsque la liaison est polarisée, l'atome qui attire les électrons possède un excès de charge négative, appelé charge partielle, notée δ^- . L'autre atome se retrouve de ce fait avec un déficit d'électrons, avec une charge partielle δ^+ . (δ^+ et δ^- sont égales en valeurs absolues).

Le sens de polarisation (vers quel atome sont attirés les électrons de liaison) est symbolisé sur une structure par une flèche sur la liaison polarisée.



L'atome attirant à lui les électrons de sa liaison est plus électronégatif que l'autre. Plusieurs modes de calculs d'électronégativité pour chaque élément ont pu être réalisés par les chimistes. Parmi les valeurs les plus utilisées sont ceux déterminées par Pauling (voir tableau suivant). Plus le chiffre est grand, plus l'élément est électronégatif. On constate que le fluor est l'élément le plus électronégatif, et que l'électronégativité augmente de bas en haut au sein d'une même colonne et de gauche à droite pour une même ligne.

H	2.2								He					
Li	1	Be	1.5	B	2	C	2.6	N	3	O	3.4	F	4	Ne
Na	0.9	Mg	1.3	Al	1.6	Si	1.9	P	2.2	S	2.6	Cl	3.2	Ar
K	0.8											Br	3	Kr
												I	2.7	Xe

L'effet inductif s'exerce sur les électrons σ et a pour origine la polarisation des liaisons donc la différence d'électronégativité entre deux atomes liés entre eux.

Tout atome plus électronégatif qu'un autre atome (ou groupe d'atomes) attire les électrons et aura un **effet inductif attracteur** (-I), alors que les atomes moins électronégatifs auront un **effet inductif donneur** (+I).

Exemple d'effet attracteur (-I)	Exemple d'effet donneur (+I)
$\begin{array}{ccc} \delta^+ & & \delta^- \\ \text{H}_3\text{C} - \text{CH}_2 & \longrightarrow & \text{Br} \end{array}$	$\begin{array}{ccc} \delta^- & & \delta^+ \\ \text{H}_3\text{C} - \text{CH}_2 & \longleftarrow & \text{MgBr} \end{array}$
'Br' a un effet inductif attracteur, il attire les électrons de groupe éthyle.	le groupe 'MgBr' est donneur d'électrons, le groupe éthyle va être plus riche en électrons.

Pour comprendre comment s'exerce l'effet inductif, il est commode de prendre l'exemple de l'acidité de quelques acides carboxyliques (voir l'influence des effets électroniques sur l'acidité et la basicité)

Atomes ou groupes d'atomes avec effet inductif (-I) :

NR_3 ; NH_3^+ ; NO_2 ; SO_2R ; CN ; SO_2Ar ; COOH ; F ; Cl ; Br ; I ; OAr ; CO_2R ; OR ; SH ; SR ; OH ; Ar .

Atomes ou groupes d'atomes avec effet inductif (+I) :

Les atomes ou groupes d'atomes qui repoussent les électrons de la liaison quand ils sont liés au carbone sont principalement des métaux et les groupes alkyles :

Mg-C ; Li-C ; CR_3 ; CHR_2 ; CH_2R ; CH_3 ; D .

III.2. L'effet mésomère :

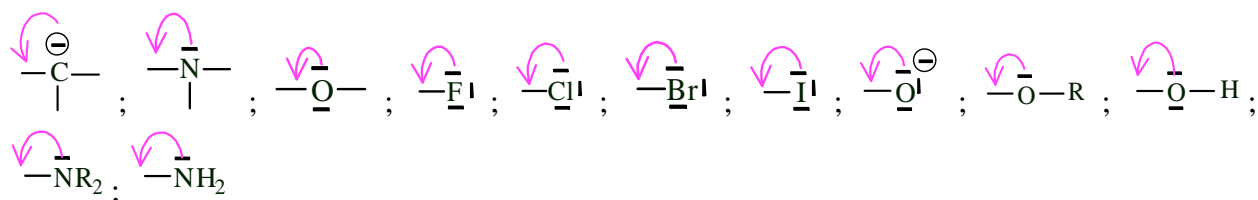
Les effets mésomères sont dus à la délocalisation des électrons π , les doublets non partagés (doublets libres n), qui ne sont séparés que par une liaison σ (conjugaison). La structure électronique sera représentée par un ensemble de formes limites de résonance.

Les différentes formes mésomères sont reliées graphiquement entre elles par une flèche à double sens (\longleftrightarrow).

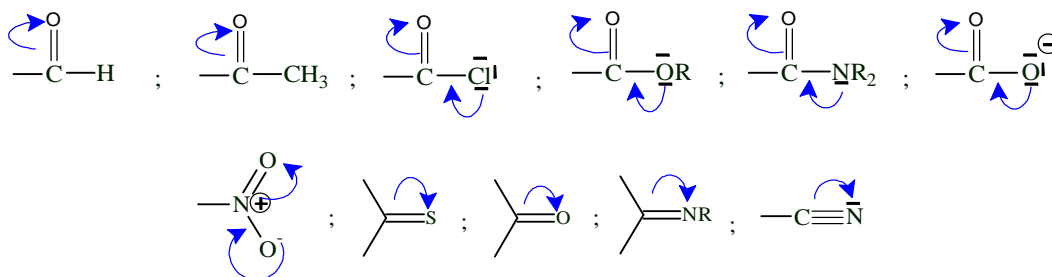
Comme pour l'effet inductif, le sens de l'effet mésomère d'un atome ou d'un groupe sera compté positif ou donneur (+M ou +E) s'il cède des électrons vers une liaison, négatif ou attracteur dans le cas contraire (-M ou -E). L'effet mésomère a une intensité et une influence beaucoup plus importantes que l'effet inductif. Si les deux effets sont de même signe, ils s'ajoutent, s'ils sont de signe contraire, l'effet mésomère impose son influence.

Groupements à effet mésomère donneur (+M) :

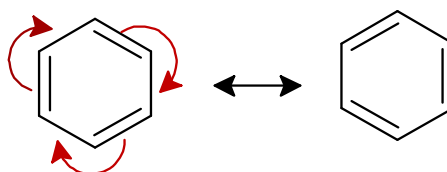
Les groupements mésomères donneurs sont représentés ci-dessous (les flèches montrent les déplacements électroniques) :

**Groupements à effet mésomère attracteur (-M) :**

Les groupements mésomères attracteurs sont représentés ci-dessous (les flèches montrent les déplacements électroniques) :



Exemple : Le benzène



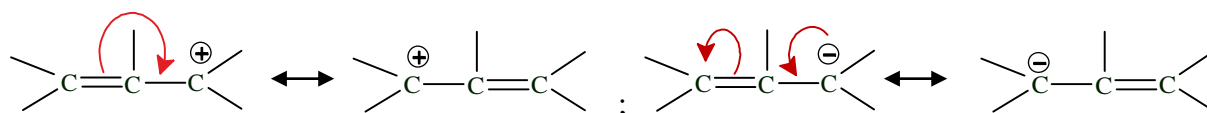
Chaque représentation est une forme mésomère limite de la molécule.

Pour représenter ces formes il faut respecter certaines règles fondamentales :

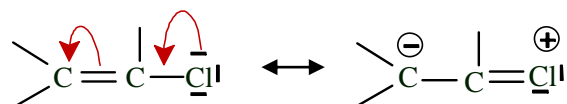
- tenir compte de la règle de l'octet (pas plus de 8 électrons autour d'un atome)
- respecter dans la mesure du possible le caractère électro-négatif des atomes.
- Les excédents ou déficits électroniques qui apparaissent sur les atomes lors des déplacements d'électrons seront compensés par des charges de signe opposé.
- Il faudra veiller à ce qu'entre chaque forme mésomère limite, soit conservé en globalité, les atomes, les électrons et la charge globale.

Exemples :

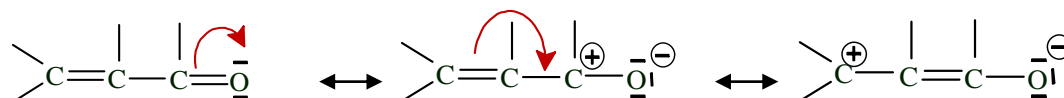
1) formes limites d'un carbocation ou d'un carbanion :



2) délocalisation d'un doublet sur la double liaison :



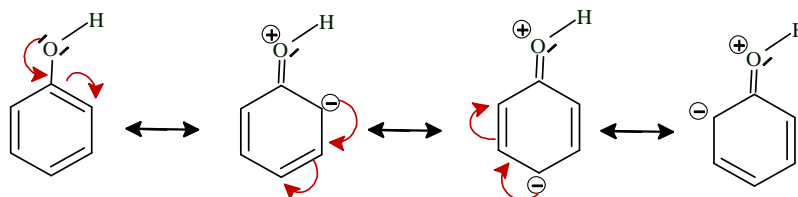
3) deux doubles liaisons conjuguées :



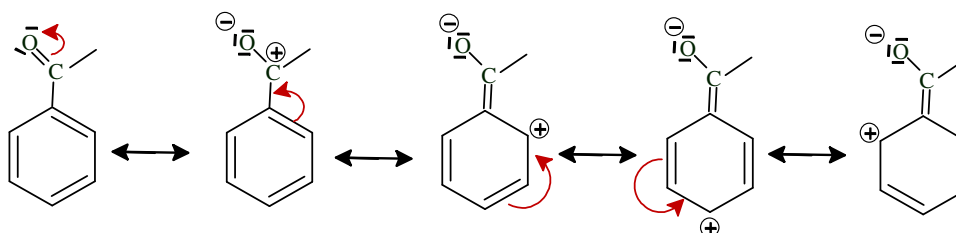
4) Double liaison portant un groupe à effet inductif donneur (alkyles) :



5) Cycle aromatique portant un groupement donneur :

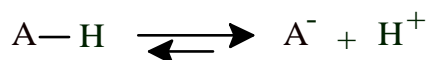


6) Cycle aromatique portant un groupement attracteur :



Influence des effets électroniques sur l'acidité et la basicité :

Un composé de structure type AH est un acide s'il est capable de donner un proton par rupture de la liaison AH.

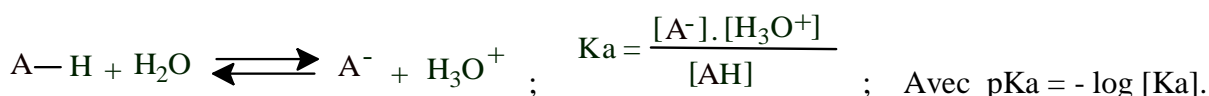


On parle d'acide fort pour un composé fortement dissocié en solution (équilibre déplacé vers la droite).

Un composé de structure B est une base au sens de Bronsted s'il est capable de capturer un proton.



La réaction d'un composé AH avec l'eau permet de déterminer son pKa, valeur qui permet de quantifier son pouvoir acide.



Plus la valeur de pKa est petite, plus l'acide est fort.

Exemple 1 :

Acide formique : $pK_a = 3,77$; Acide acétique : $pK_a = 4,76$; Acide chloroacétique : $pK_a = 2,81$; Acide dichloroacétique : $pK_a = 1,30$; Acide trichloroacétique : $pK_a = 1,00$.

Le remplacement de l'hydrogène de $H-COOH$ par un groupe CH_3 pour l'acide acétique, diminue l'acidité ; le C a un effet +I qui atténue la polarisation de la liaison O-H.

Le chlore est plus électronégatif que H et a donc un effet -I. Son action augmente la polarisation de la liaison O-H et par conséquent accroît l'acidité des acides carboxyliques chlorés. On remarque que l'acidité des acides augmente avec le degré de substitution des H par des chlores, ce qui montre que **les effets inductifs s'additionnent**.

Exemple 2 :

Acide iodoacétique : $pK_a = 3.17$; Acide bromoacétique : $pK_a = 2.87$; Acide chloroacétique : $pK_a = 2.81$; Acide fluoroacétique : $pK_a = 2.66$.

Plus l'halogène est électronégatif, plus l'effet inductif est important, ce qui rend l'acide carboxylique plus fort (l'acide fluoro acétique est plus fort que l'acide bromoacétique).

Exemple 3 :

Acide 2-chlorobutanoïque : $pK_a = 2.87$; Acide 3-chlorobutanoïque : $pK_a = 4.06$; Acide 4-chlorobutanoïque : $pK_a = 4.82$; Acide butanoïque : $pK_a = 4.90$.

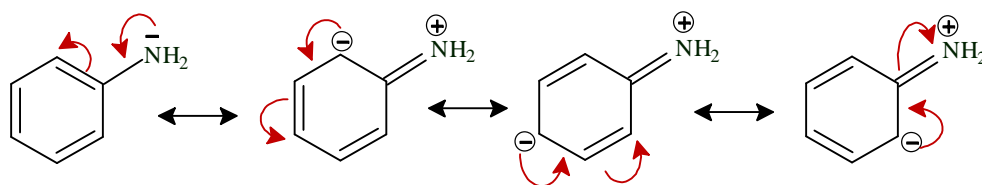
L'action de l'effet inductif attracteur sur l'acidité atténuée progressivement, il ne dépasse pas la 3^{ème} ou 4^{ème} liaison.

Exemple 4 :

Comparons la basicité d'une amine aromatique $Ar-NH_2$ et une amine aliphatique $R-NH_2$. Une base est une molécule qui possède un doublet libre (au sens de Lewis) et peut capter un proton.

L'amine aromatique présente plusieurs formes mésomères et le doublet de l'azote est moins disponible pour capter un proton, il participe à la délocalisation des électrons π suite à son effet mésomère donneur (voir schéma). L'amine aliphatique ne présente pas de formes mésomères et le doublet de l'azote peut capter un proton. En conclusion les amines aliphatiques sont plus basiques que les amines aromatiques.

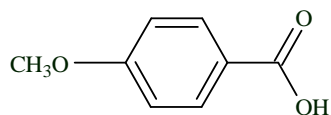
pK_a (aniline) = 4.6 ; pK_a (aminocyclohexane) = 11.5.

Exemple 5 :

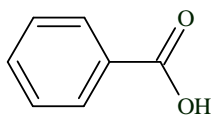
Pour étudier l'acidité on peut comparer le phénol avec le cyclohexanol. Le phénol présente des formes mésomères et l'oxygène porte une charge positive (voir schéma ci-dessus). Cela permet la libération du proton de la liaison (O-H) et donne au composé un caractère acide. $pK_a(\text{phénol}) = 9.92$; $pK_a(\text{cyclohexanol}) = 16$.

Exemple 6 :

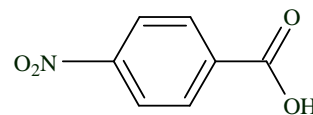
Certains groupements peuvent avoir une très grande influence sur le pKa. En effet plus la liaison O-H est riche en électrons et plus il sera difficile de la rompre, donc plus le pKa sera élevé. Ainsi, un groupement électroattracteur comme le groupe NO_2 va rendre la liaison O-H plus pauvre en électrons. Un groupement électrodonneur, tel que OMe, par exemple, va avoir l'effet inverse.



$pK_a = 4.47$



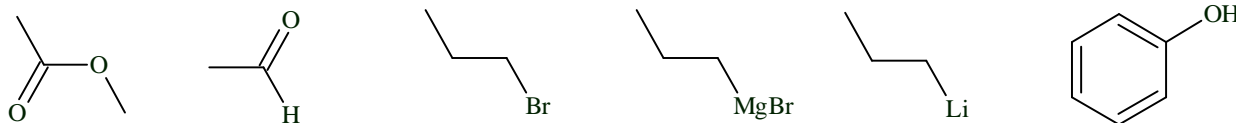
$pK_a = 4.20$



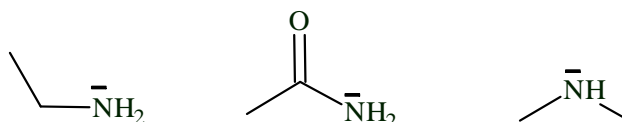
$pK_a = 3.44$

Exercices

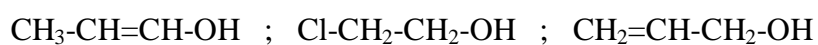
1) Préciser la polarisation des liaisons dans les molécules suivantes, en faisant apparaître les éventuelles charges partielles δ^+ et δ^- .



2) Classer les bases suivantes de la plus faible à la plus forte.



3) Classer les acides suivants du plus faible au plus fort.



4) Les acides carboxyliques substitués $\text{X-CH}_2\text{-COOH}$ regroupés dans le tableau ci-dessous, vous semblent-ils en accord avec les effets inductifs donneurs ou attracteurs des substituants -X ?

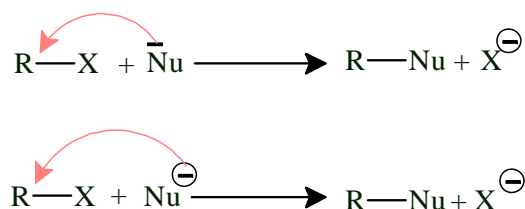
X	NO_2	OCH_3	OCOEt	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	Cl	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	CH_3
pKa	1.7	3.5	3.4	5.0	2.8	4.9	4.8

IV. Etude de quelques mécanismes réactionnels en chimie organique

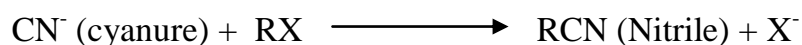
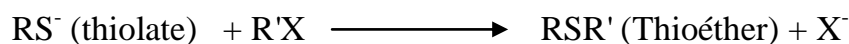
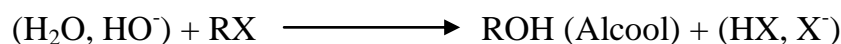
IV.1. Les réactions de substitution :

IV.1.1. Substitutions nucléophiles aliphatiques :

Dans les réactions de substitutions nucléophiles aliphatiques, un réactif nucléophile ayant au moins un doublet d'électrons libre, neutre, $\bar{\text{Nu}}$, ou portant une charge négative, Nu^{\ominus} , attaque un carbone lié à un groupe partant ou sortant (nucléofuge).



Nucléophile + RX \longrightarrow Produit



L'ordre de réactivité des nucléophiles est le suivant:



Mécanisme de la substitution nucléophile aliphatique :

La cinétique de la réaction dépend essentiellement de la stabilité de l'intermédiaire formé.

Il existe deux types de substitution nucléophile : SN1 et SN2

A – Substitution nucléophile 1 (SN1) : la réaction est caractérisée par un mécanisme constitué de deux étapes distinctes.

La première étape, lente, correspond à l'ionisation de la liaison C-X (de la molécule RX) sous l'effet solvant d'un solvant polaire.

Les carbocations tertiaires sont plus stables que les carbocations secondaires et primaires, leur formation est plus favorable et nécessitant moins d'énergie.

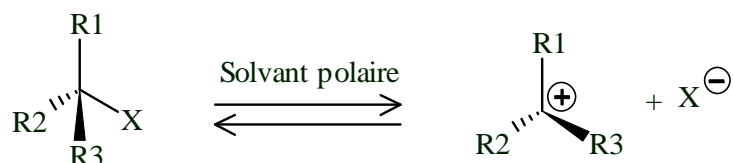
La deuxième étape, s'effectue par l'attaque du carbocation formé par un nucléophile d'un côté ou d'un autre. La vitesse dépend de substrat (réactif RX). C'est une vitesse de premier ordre ou monomoléculaire.

$$\text{Vitesse} = k.[\text{RX}]$$

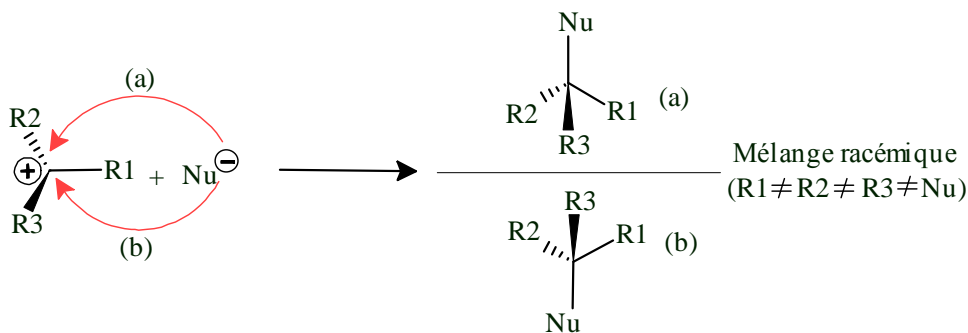
L'attaque du Nucléophile, Nu, des deux côtés du plan du carbocation dans le cas d'un carbone asymétrique conduit à un couple d'énantiomères en quantités égales, c'est-à-dire un mélange racémique. Cela veut dire que les réactions de type SN1 sont *non stéréospécifique*.

Mécanisme :

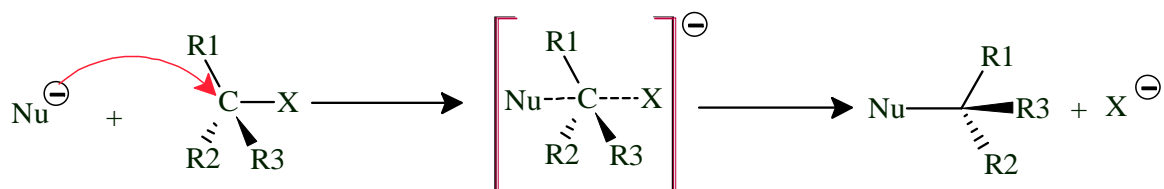
1^{ère} étape :



2^{ème} étape :



B- Substitution nucléophile 2 (SN2) : Dans le mécanisme de cette substitution, le réactif nucléophile Nu[⊖], attaque le carbone lié à X de la molécule (RX) du côté opposé à X avec le départ de X[⊖].



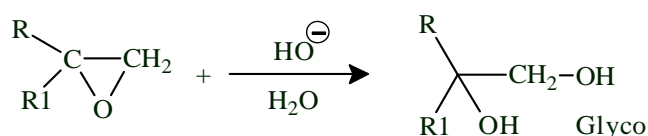
La réaction se fait en une seule étape, la vitesse dépend de substrat (réactif RX) et de nucléophile (Nu). C'est une vitesse d'ordre deux et s'exprime par la relation :

$$\text{Vitesse} = k.[\text{RX}].[Nu].$$

Le produit obtenu subit une inversion de configuration s'il est chiral (inversion de Walden). La substitution SN2 est donc *stéréospécifique*.

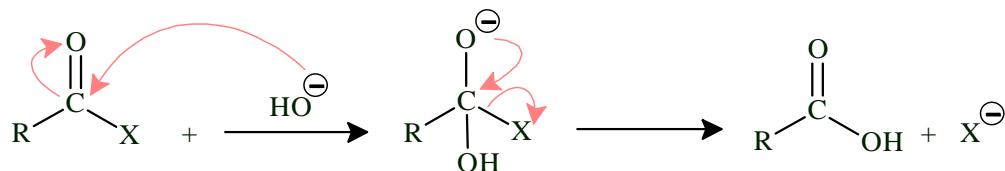
Exemples :

1)

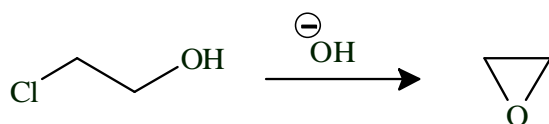


L'attaque se fait sur le carbone le moins substitué.

2)



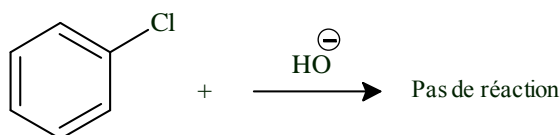
3) Substitution Nucléophile intramoléculaire

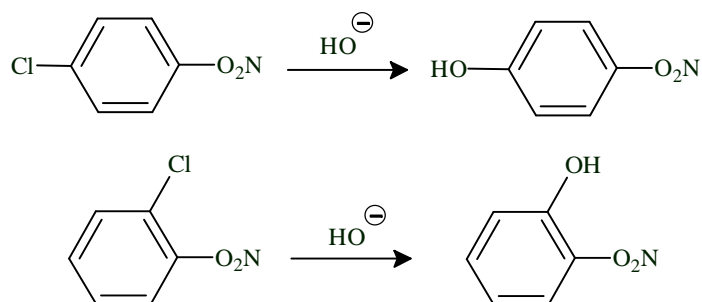


IV.1.2. Substitutions nucléophiles aromatiques :

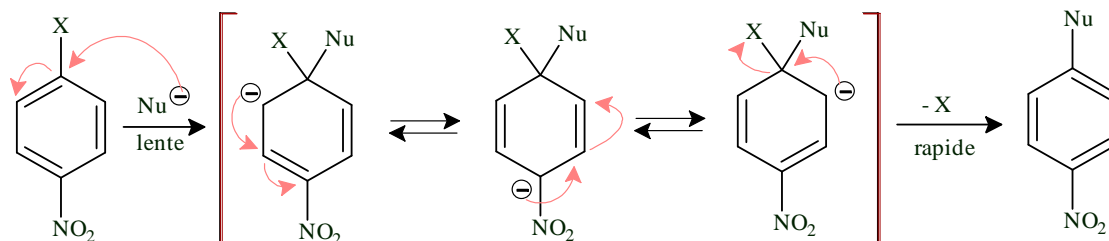
Les substitutions nucléophiles aromatiques sont le plus souvent impossibles et surtout lorsque le carbone concerné appartient à un cycle non substitué. Ces réactions nécessitent, dans la plus part des cas, que le cycle aromatique soit substitué par des groupes électroattracteurs (- I) ou (- M), en position ortho ou para par rapport au groupe partant.

Exemples :



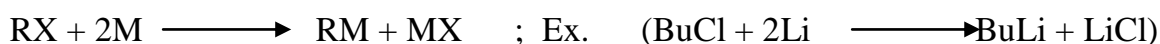
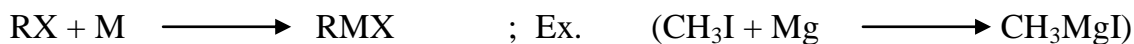


Mécanisme :



IV.1.3. Substitutions électrophiles aliphatiques :

Les réactions de substitutions électrophiles aliphatiques sont moins fréquentes que les substitutions nucléophiles, ils font souvent intervenir des composés organométalliques.



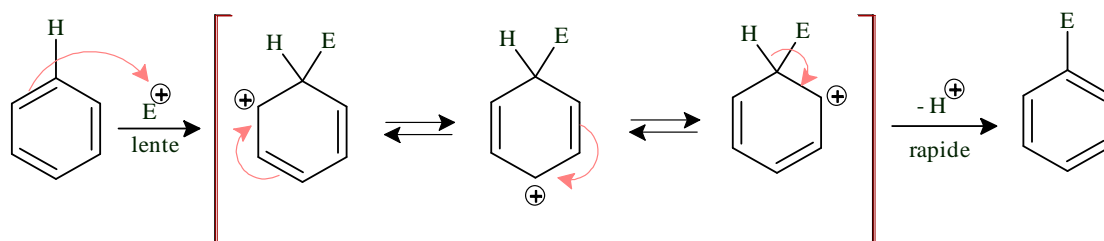
IV.1.4. Substitutions électrophiles aromatiques :

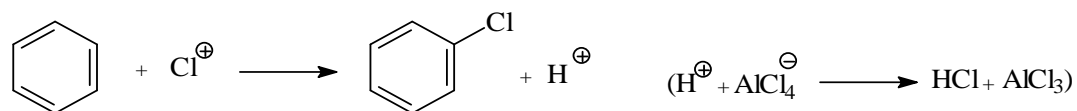
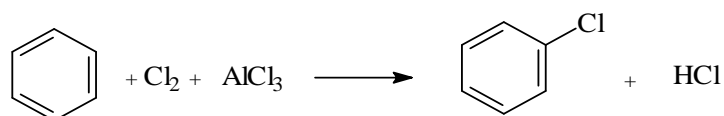
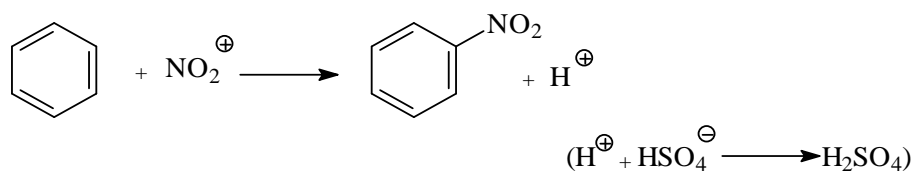
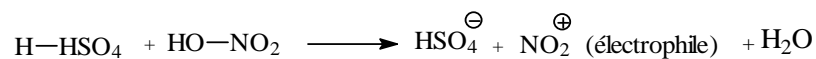
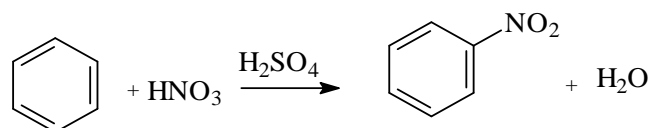
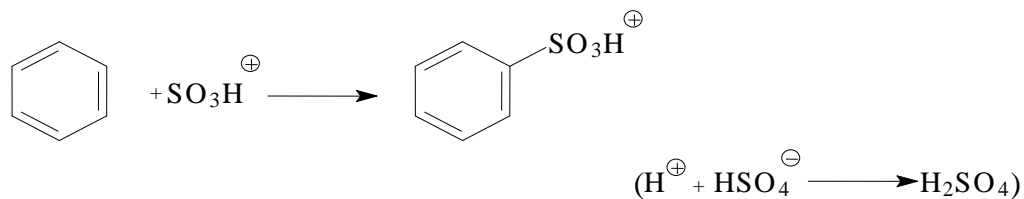
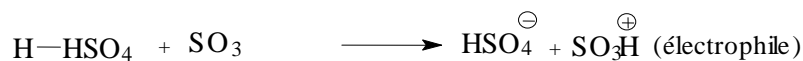
Les réactions de substitutions électrophiles représentent la majorité des réactions effectuées sur les composés aromatiques benzéniques, polycycliques ou hétérocycliques.

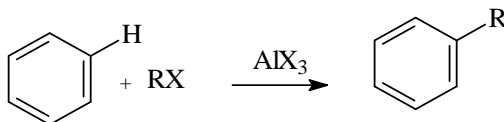
Il existe un mécanisme général :

- Formation de l'électrophile (E^+).
- Addition de cet électrophile sur la liaison π isolée.
- Elimination du proton.

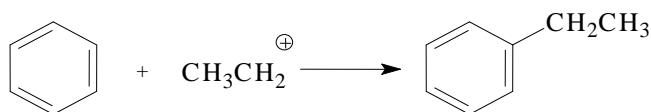
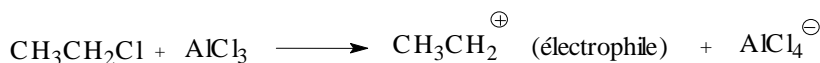
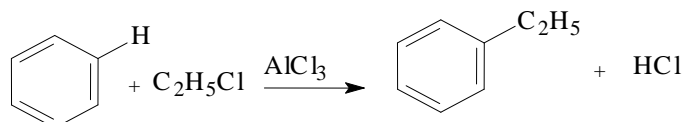
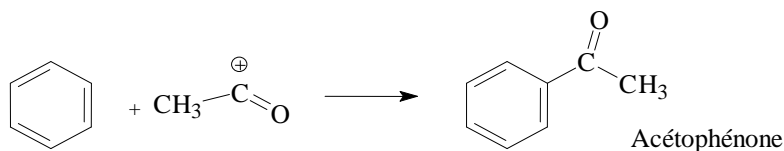
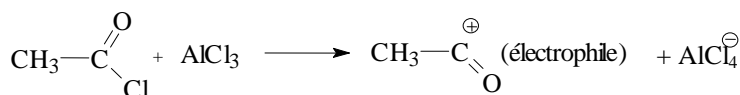
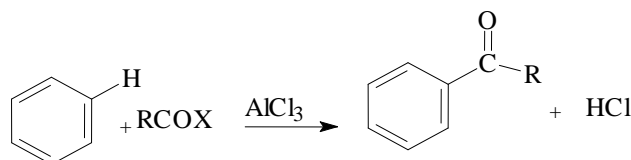
En utilisant des acides de Lewis (AlCl_3 , FeBr_3 ..) ou des acides de Bronsted H^+ (H_2SO_4 , H_3PO_4 ...).



Halogénéation :Nitration :Sulfonation :

Réactions de Fridel et Crafts :Réactions d'alkylation :

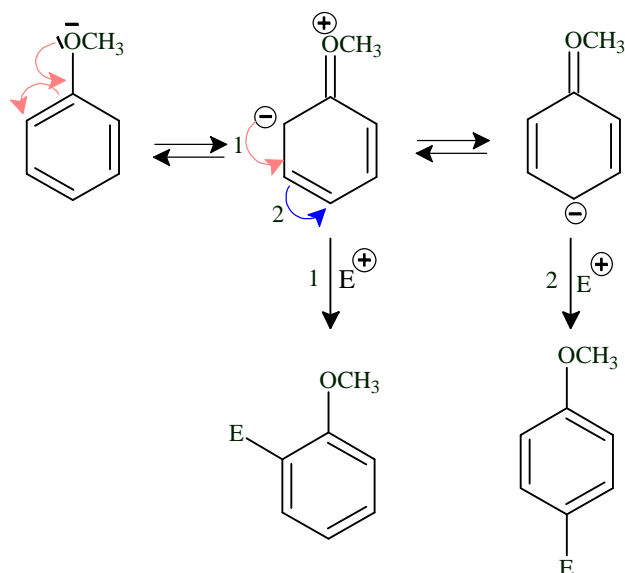
Exemple :

Réactions d'acylation :**Influence des substituants sur la réactivité et l'orientation de la Substitution électrophile aromatique :**

Pour les cycles aromatiques substitués, l'influence du substituant (groupe Z) se manifeste de deux façons :

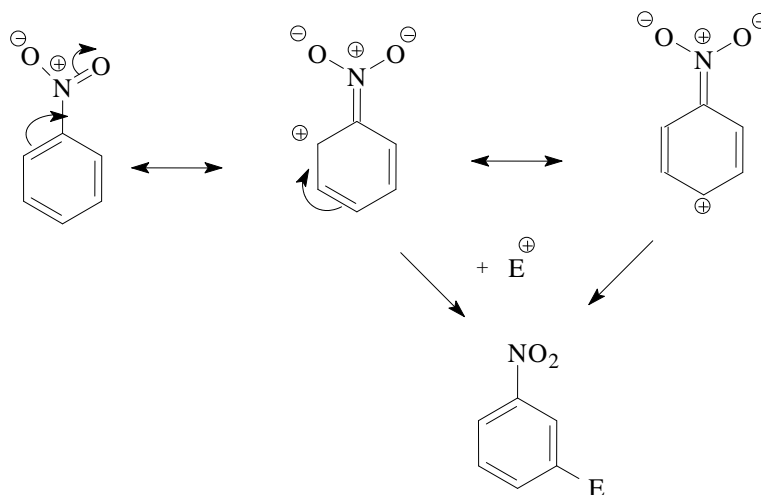
- 1) Sur la vitesse de la réaction du composé substitué par rapport à celle du benzène
- 2) Sur la position de la substitution en fonction du premier groupe
 - Si le groupe Z est électrodonneur, il activera le cycle en augmentant la densité électronique du cycle et la vitesse de la réaction sera plus grande qu'avec le benzène. L'orientation se dirige vers les positions ortho et para.

Exemple :



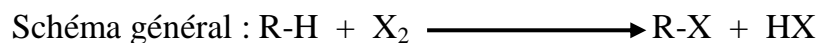
Groupements électrodonneurs : $-\text{OCH}_3$, $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{CH}_3$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$...

Si le groupe Z est électroattracteur, il attirera vers lui les électrons du cycle et désactive le cycle (effet désactivant), la vitesse sera lente et la réaction sera aussi difficile. L'orientation se dirige vers la position méta.



Groupements électroattracteurs : $-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$, $-\text{COOH}$, $-\text{COH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COR}$...

IV.1.5. Substitution radicalaire :



Exemple : La chloration du méthane

A chaud, entre 350 et 600°C, ou en présence de lumière ($\lambda < 490 \text{ nm}$), on obtient un mélange de CH_3Cl , CH_2Cl_2 , CHCl_3 et CCl_4 . Les proportions des divers produits

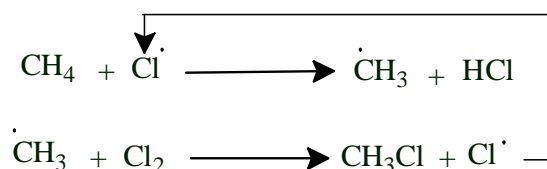
dépendent du rapport Cl_2/CH_4 initial. En présence d'un excès d'alcane par rapport à l'halogène, on observe la **mono-halogénéation**

Mécanisme de la monochloration du méthane :

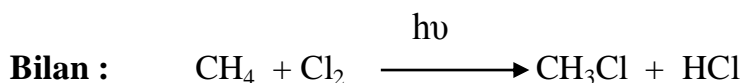
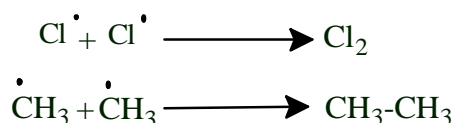
Comme pour tous les processus radicalaires, le mécanisme comprend trois étapes : amorçage, propagation et terminaison.



Propagation :



Terminaison :



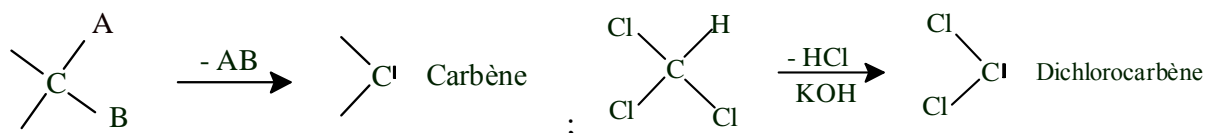
IV.2. Les réactions d'élimination :

Les réactions d'élimination correspondent au retrait intramoléculaire de deux groupes ou atomes A et B portés par un ou deux éléments. A est le plus souvent un atome d'hydrogène et B un groupe électroattracteur (-I).

On distingue trois types d'élimination : α , β et γ .

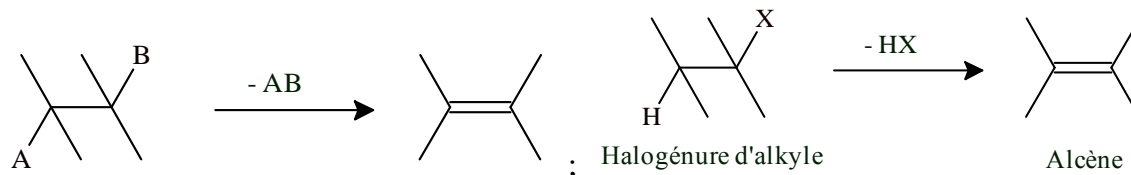
α -élimination :

Lorsque les deux groupes (ou atomes) sont portés par le même élément (carbone par exemple), on parle d'une α -élimination (ou élimination 1,1) et elle conduit à un carbène.

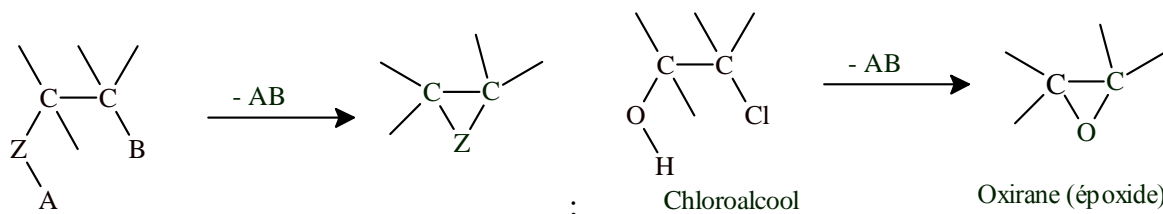


β -élimination :

Lorsque les deux groupes (ou atomes) sont adjacents, il s'agit alors d'une β -élimination (ou élimination 1,2) ; elle conduit à la formation d'une double ou triple liaison. Ce type d'élimination est le plus fréquent.

 **γ -élimination :**

Si les deux éléments porteurs des deux groupes (ou atomes) se trouvent séparés par un troisième élément, on parle d'une γ -élimination (ou élimination-1,3) et conduit à la formation d'un cycle à 3 chaînons.



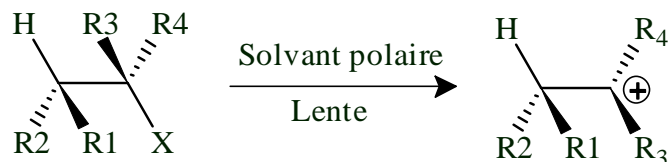
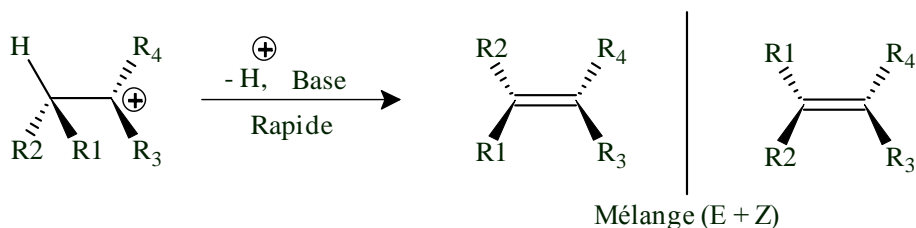
Mécanismes des réactions d'élimination : Ils existent deux types de mécanisme pour les réactions d'élimination (nommés E1 et E2) qui ont beaucoup de ressemblance avec les mécanismes de réactions de substitution SN1 et SN2 respectivement.

Mécanisme d'élimination E1:

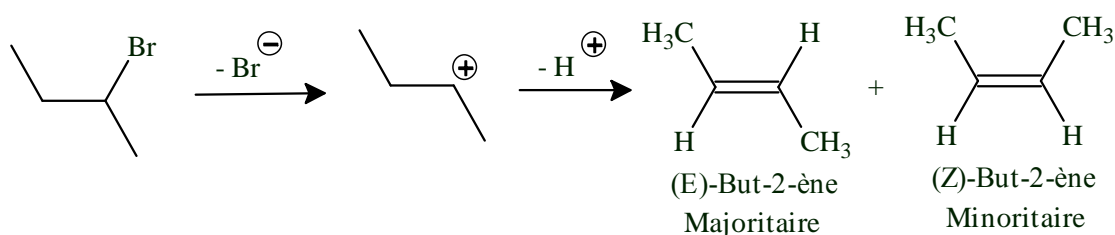
Les réactions d'élimination de type E1 ont un mécanisme proche de celui de SN1. Il se déroule en deux étapes :

- La première étape est lente, et donne la vitesse de la réaction totale. Elle permet l'ionisation de la liaison C-X (X est un groupe électroattracteur) sous l'action d'un solvant polaire, avec formation d'un carbocation et de l'anion X⁻. Cette étape est identique à la première étape de SN1.
- La seconde étape, très rapide, correspond au retrait d'un proton sous l'action d'une base pour former une double liaison.

La vitesse d'élimination E1 est d'ordre 1.

Première étape :Deuxième étape :

L'élimination E1 donne un mélange de deux alcènes (Z + E) dans lequel la forme (E) est majoritaire en raison de sa plus grande stabilité, donc elle est *non stéréospécifique*.

Exemple : Elimination de HBr du 2-bromobutane.

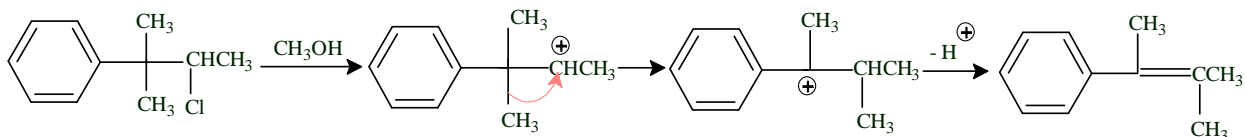
Du fait de la formation d'un carbocation dans la première étape (SN1 ou E1), la base peut arracher un proton (E1) mais dans certains cas elle peut entrer dans la réaction en tant que nucléophile (SN1). Donc, il existe une compétition entre le mécanisme SN1 et E1. L'augmentation de la température favorise l'élimination E1 par rapport à SN1, comme E2 par rapport à SN2.

Réarrangement des carbocations :

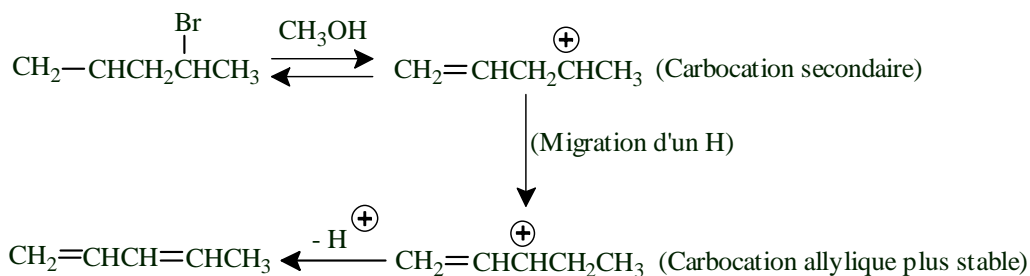
Le carbocation formé lors de la première étape d'une E1 peut soit réagir tel qu'il est en 2^{ème} étape, soit se réarranger pour conduire à un carbocation isomère plus stable.

Exemples :

- Réarrangement par migration d'un méthyle :

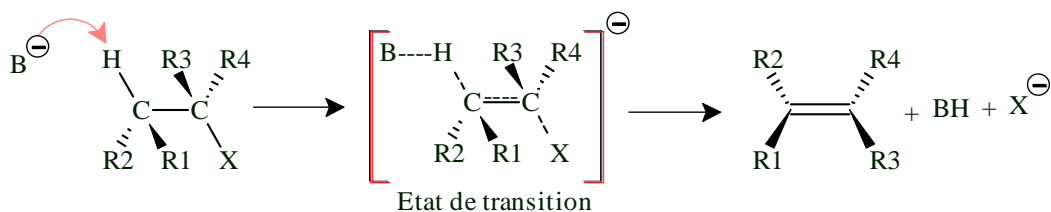


- Réarrangement par migration d'un hydrogène :



Mécanisme d'élimination E2:

Dans le mécanisme E2, l'action d'une base conduit à l'élimination d'un hydrogène a caractère acide (résulte de l'effet électroattracteur -I de X), et se poursuivra par le retrait de X avec formation d'un alcène. La réaction passe par un état de transition qui représente le plus haut niveau d'énergie d'activation. Toutes les liaisons se forment et se rompent simultanément. On dit que E2 est une trans élimination concertée (préparée).



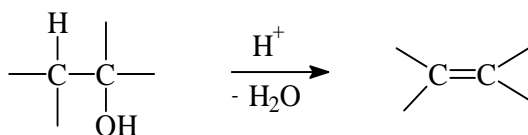
Dans l'état de transition, l'atome d'hydrogène subissant l'élimination et l'halogène sont en trans l'un de l'autre, La réaction d'élimination E2 est *stéréospécifique*.

La vitesse de la réaction dépend de la concentration du substrat et de la base, elle est d'ordre deux.

$$V = k.[\text{substrat}].[\text{base}]$$

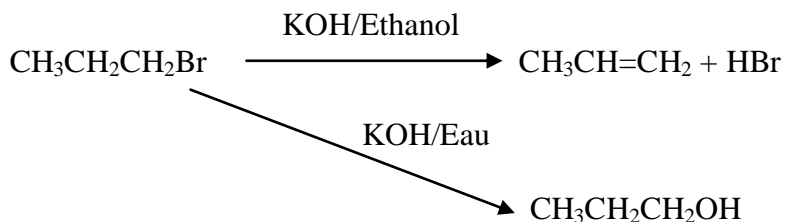
Exemples de réactions d'éliminations :

1- Déshydratation des alcools en milieu acide : En présence d'acides, comme H₂SO₄ ou H₃PO₄, les alcools sont déshydratés pour former des alcènes.

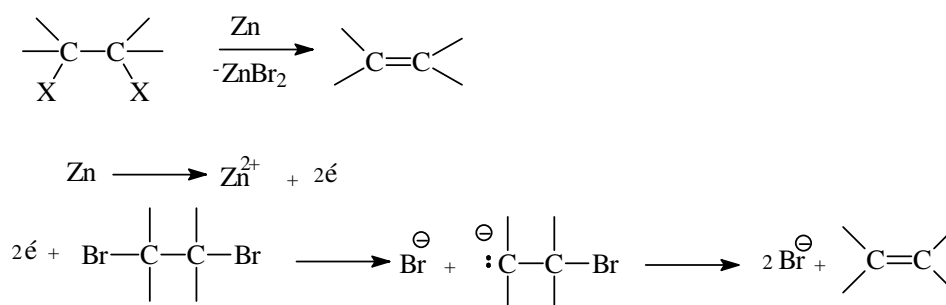


2- Déshydrohalogénéation : la déshydrogénation des halogénures d'alkyles est une réaction très classique pour la préparation des alcènes. En présence d'une base comme la potasse

alcoolique, tertio butylate de potassium, NaNH_2 . Par contre le KOH en solution aqueuse se montre comme Nu, et mène à une substitution nucléophile.



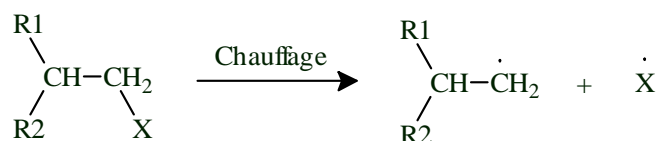
3- Déshalogénéation de dihalogénures vicinaux ou géminés :



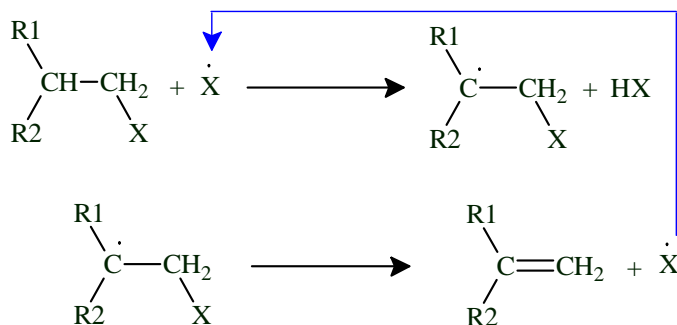
Mécanisme d'élimination radicalaire :

La réaction débute par une initiation avec rupture homolytique de la liaison C-X et formation de deux radicaux, alkyle et halogène. Puis deux étapes de propagation avec formation d'alcène et en fin une étape de terminaison :

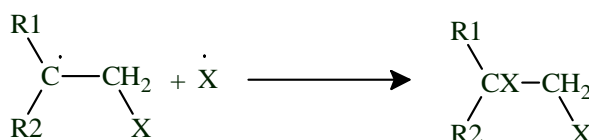
1- Initiation :



2- Propagation :

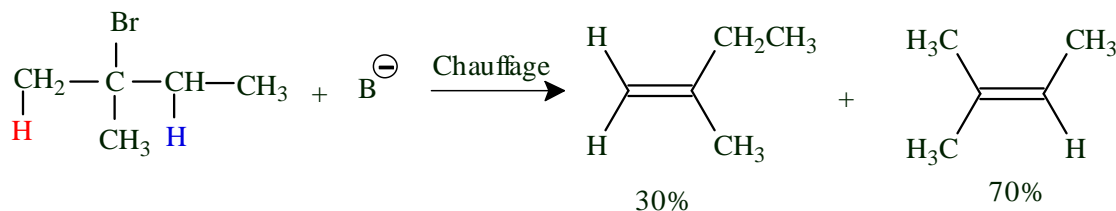


3- Terminaison :



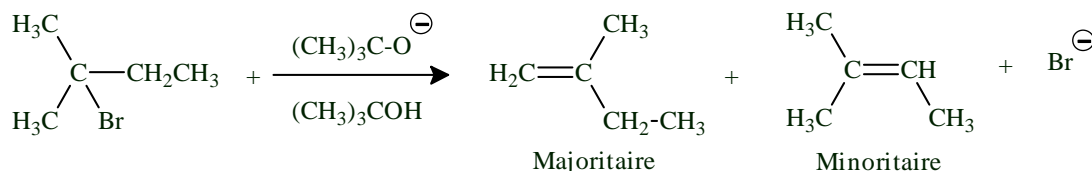
Règle de Zaitsev :

Lorsque plusieurs possibilités se présentent pour former des alcènes par élimination, l'alcène majoritaire formé sera le plus substitué. C'est la règle établie empiriquement par **Zaitsev**.

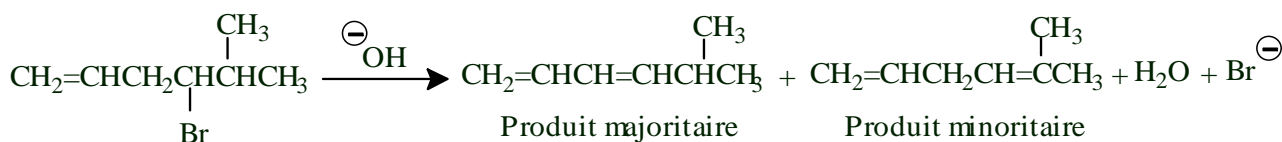
**Cas particulier de la règle de Zaitsev :**

La règle de Zaitsev n'est pas suivie pour les réactions d'élimination E2 dans certains cas :

- Si la réaction s'effectue avec une base forte et encombrée ($t\text{-Bu-O}^-$), l'alcène majoritaire sera l'alcène le moins substitué.



- S'il y a possibilité d'obtention d'un alcène conjugué, il sera préférentiellement formé par rapport au plus substitué.

**IV.3. Les réactions d'addition :**

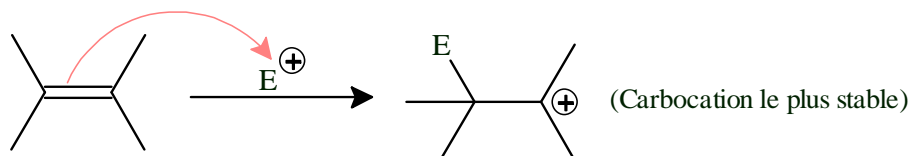
Les réactions d'addition consistent à faire réagir par addition de petites molécules (H_2 , H_2O , HX , X_2 ...) sur des doubles ou triples liaisons des fonctions suivantes : $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{S}$, $\text{C}=\text{N}$, $\text{C}\equiv\text{C}$, $\text{C}\equiv\text{N}$...etc.

IV.3.1. Addition électrophiles :

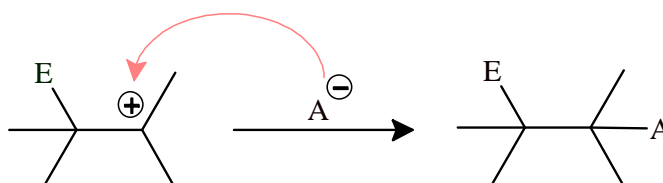
Une double liaison possède une forte densité électronique et elle est considérée comme un site nucléophile. Ces réactions sont facilitées par les réactifs électrophiles (E^+). Le

mécanisme de la réaction passe par deux étapes : formation d'abord un carbocation lors de l'attaque de la double liaison sur le groupe électrophile, puis l'attaque du carbocation par l'anion présent dans le milieu (A^- , dans le cas de HA).

- Attaque de la double liaison sur le groupe électrophile.



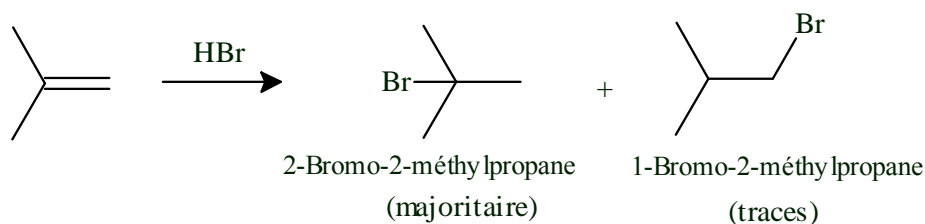
- Attaque du carbocation formé par l'anion du milieu.



Applications :

1) addition d'acides halohydriques (HX) :

Lors de l'addition de HBr dissous dans l'acide éthanoïque sur le méthylpropène à 20 °C, la réaction donne essentiellement du 2-bromo-2-méthylpropane et seulement des traces de 1-bromo-2-méthylpropane.



Ordre de réactivité : $HI > HBr \gg HCl > HF$

Règle de Markovnikov :

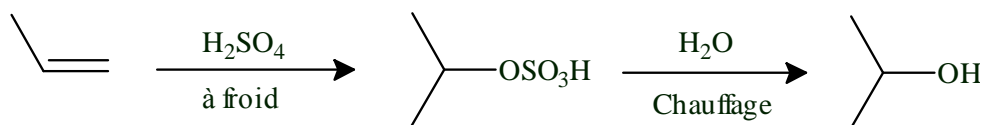
Lors de l'addition d'un hydracide sur un alcène dissymétrique l'atome d'hydrogène se fixe sur l'atome de carbone le moins substitué avec formation préférentielle du carbocation le plus stable (tertiaire > secondaire > primaire). L'addition de HX conduit par ce mécanisme aux halogénures les plus substitués, c'est la règle de *Markovnikov*.

Stéréochimie de l'addition ionique :

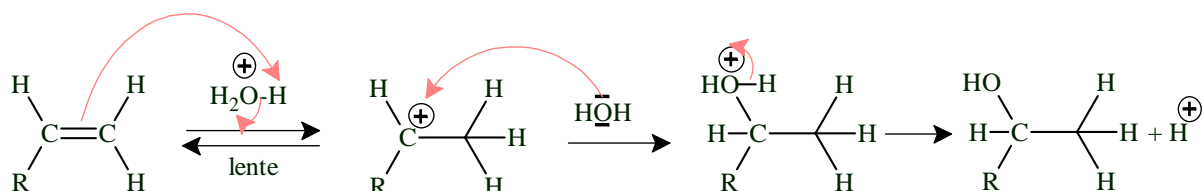
Le carbocation intermédiaire formé peut réagir par les deux faces. L'addition de HX sur un alcène est régiosélective mais pas stéréospécifique (donne un mélange racémique).

2) Addition de l'acide sulfurique :

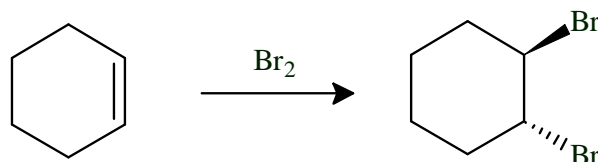
Le traitement des alcènes avec l'acide sulfurique concentré à froid mène à la formation des hydrogénosulfates d'alkyle qui sont facilement hydrolysés en alcools par chauffage.

**3) Addition d'eau :**

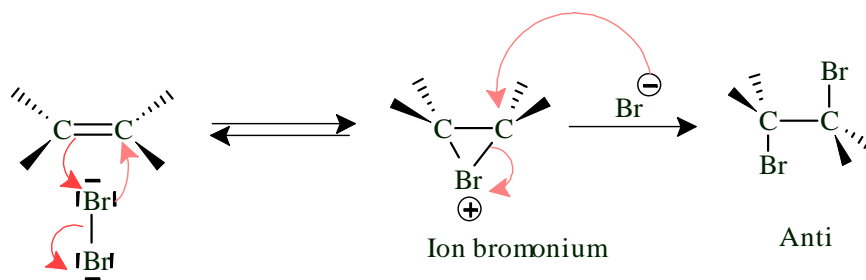
L'hydratation des alcènes par catalyse acide conduit à la formation des alcools avec un mécanisme d'addition selon la règle de Markovnikov.

**4) Addition du Br_2 et Cl_2 aux alcènes :**

Les alcènes réagissent rapidement avec Br_2 ou Cl_2 dans les solvants non polaires.

**Mécanisme de l'addition d'halogène :**

L'interaction des deux atomes de brome qui portent chacun une charge partielle, de signes opposés avec les électrons π de la double liaison conduit à la formation de l'ion bromonium. Ce dernier subit une attaque par l'ion bromure Br^- présent dans le milieu du côté opposé du brome cyclique en raison de la gêne stérique.

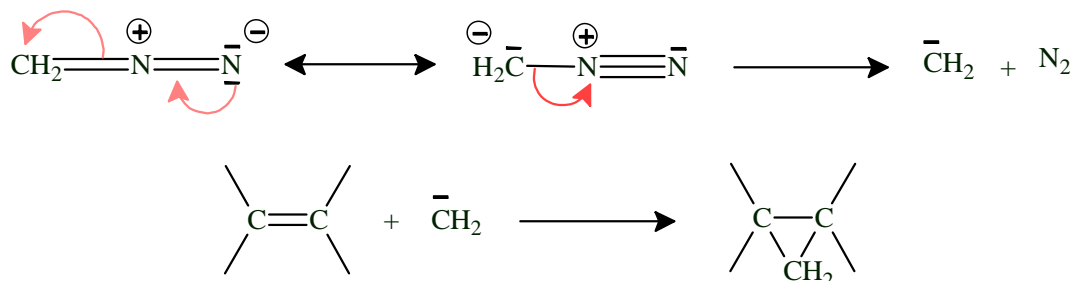


5) Addition des carbènes et dihalogencarbènes :

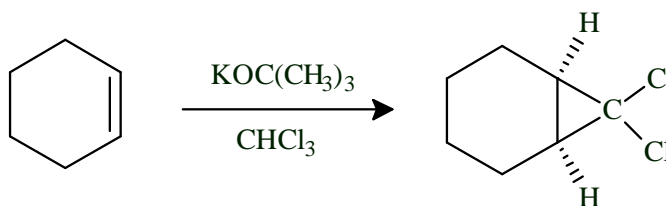
Les carbènes sont des composés carbonés divalents et très réactifs, réagissent avec les alcènes pour donner des cycles à trois chaînons.

Exemple 01 :

- Le méthylène ($:\text{CH}_2$) ; généré à partir du diazométhane.

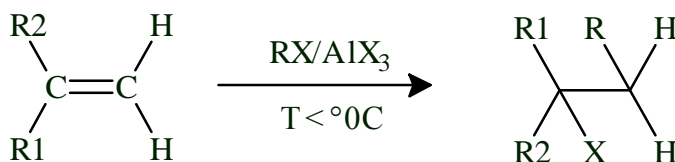


- Le dichlorocarbène ($:\text{CCl}_2$), généré à partir du chloroforme (élimination α) :



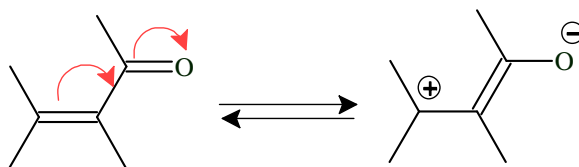
6) Addition d'halogénures d'alkyles et d'acyles :

Les halogénures d'alkyles et les halogénures d'acyles sont additionnés aux alcènes en présence d'acides de Lewis, à basse température, pour former des halogénures d'alkyles et des β -halogénocétone respectivement.

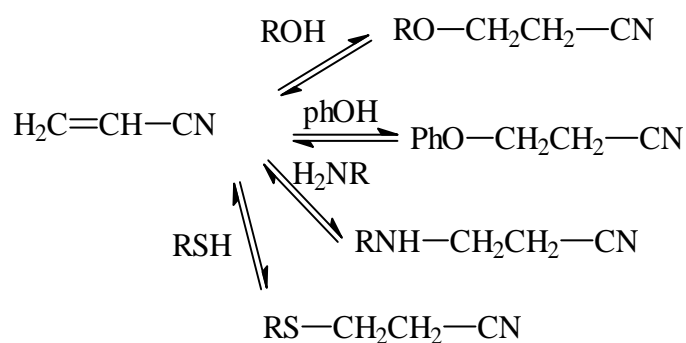


IV.3.2. Addition nucléophile : réactions de Michaël

Lorsque l'un des carbones d'une double liaison est substitué par un groupe à effet électroattracteur ($-\text{M}$) ou ($-\text{I}$), l'addition électrophile sur cette liaison double devient difficile. Cependant la diminution de la densité électronique du carbone éthylénique non substitué par ces groupes favorise l'attaque nucléophile. Ces réactions d'addition de tous les réactifs nucléophiles sur les alcènes ont souvent une appellation, réactions de type *Michaël*. Elles sont très importantes en synthèse organique.



Exemples :

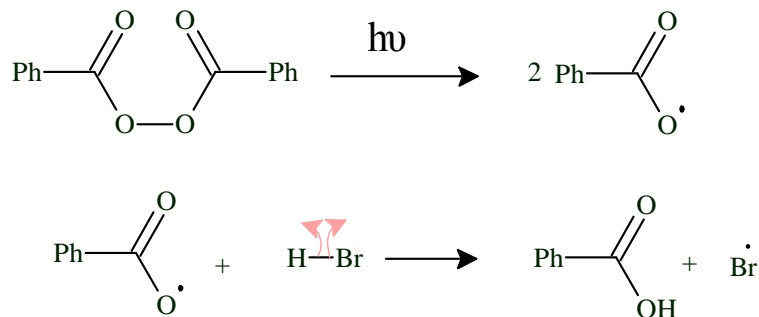


IV.3.3. Additions radicalaires :

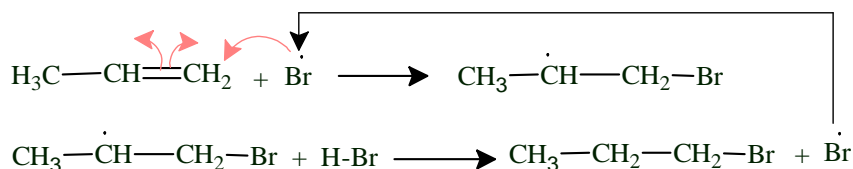
L'addition de HBr en présence de peroxyde conduit à une addition antiMarkovnikov ; le bromure d'alkyle formé est le moins substitué.

Mécanisme :

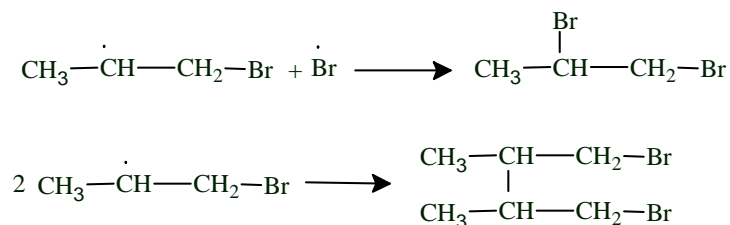
Initiation :



Propagation :



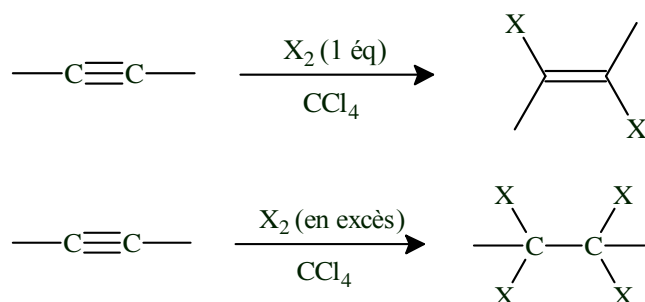
Terminaison :



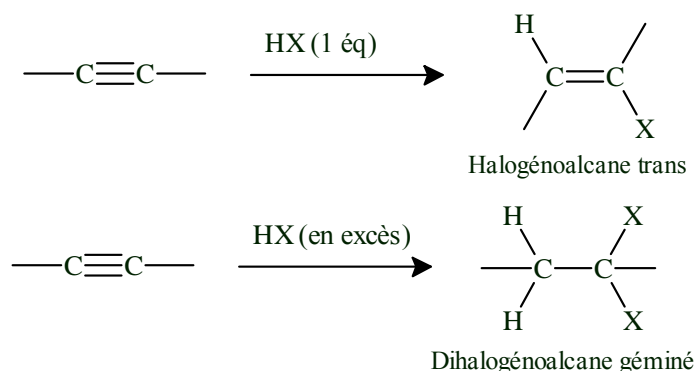
Réaction d'addition sur les alcynes :**1) Addition du Br₂ et Cl₂ :**

Comme les alcènes, les alcynes réagissent rapidement avec Br₂ ou Cl₂ dans les solvants non polaires (stéréosélectivité : *anti*)

Si X₂ est présent en excès, deux réactions d'addition consécutives peuvent avoir lieu.

**2) Additions de HX :**

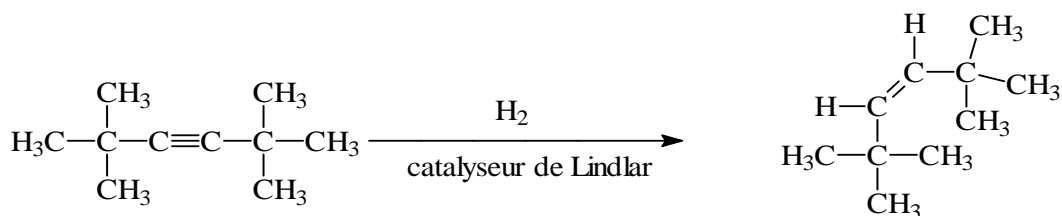
Les alcynes subissent deux réactions consécutives d'addition de HX, selon la règle de Markovnikov et donnent des dihalogénoalcane *gémisés*.

**IV.3.4. Autres types d'additions :****1) Hydrogénation catalytique et réduction chimique :**

L'hydrogénation catalytique fait intervenir des métaux ou des composés métalliques parmi lesquels on peut citer le nickel de Raney (préparé par action de la soude sur l'alliage de Raney Ni-Al), le platine ou son oxyde (catalyseur d'Adams), le palladium et l'oxyde de Zinc. L'addition catalytique d'hydrogène est syn et stéréospécifique.

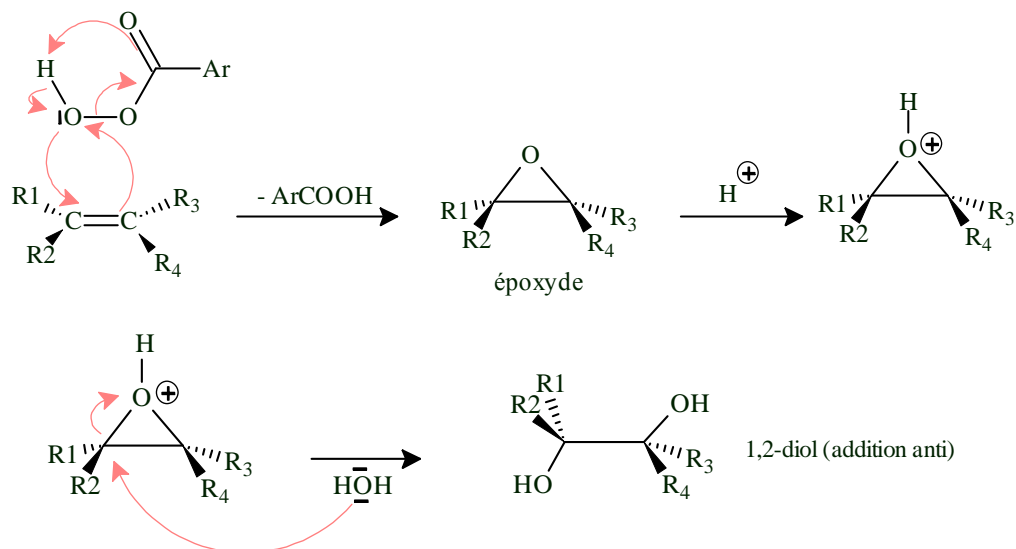


L'hydrogénation des alcynes en alcènes se fait par le catalyseur de Lindlar (palladium déposé sur du carbonate de calcium partiellement empoisonné par du diacétate de plomb pour le rendre moins actif). L'addition est syn et conduit à l'alcène cis.



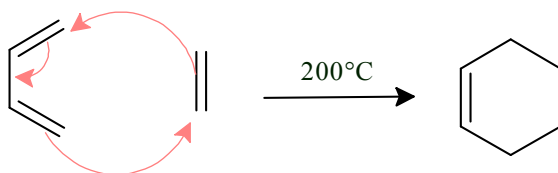
2) Epoxydation des alcènes :

Le peroxyde d'hydrogène et les acides peroxybenzoïques, plus particulièrement l'acide m-chloroperbenzoïque (MCPBA), permettent le passage des alcènes aux oxiranes (ou époxydes) correspondants.



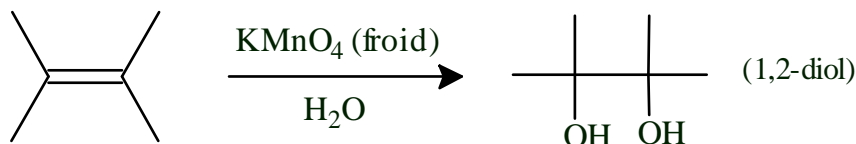
3) Cycloaddition (réaction de Diels-Alder) :

La réaction de Diels-Alder est une cycloaddition (4+2) qui conduit à la formation d'un composé cyclique. Elle s'effectue, sans catalyseur, par chauffage, à sec ou dans un solvant non polaire comme le benzène.



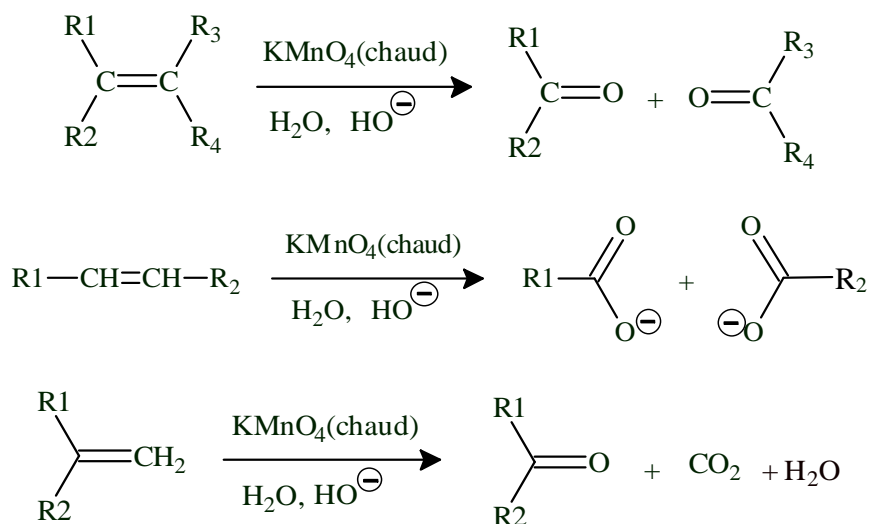
4) Dihydroxylation *syn* des alcènes :

La formation stéréosélective (*syn*) des diols vicinaux peut se faire avec des oxydes métalliques.

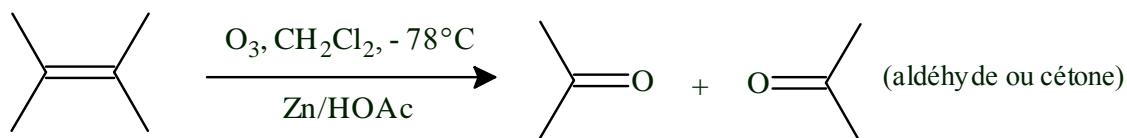


5) Clivage oxydatif des alcènes :

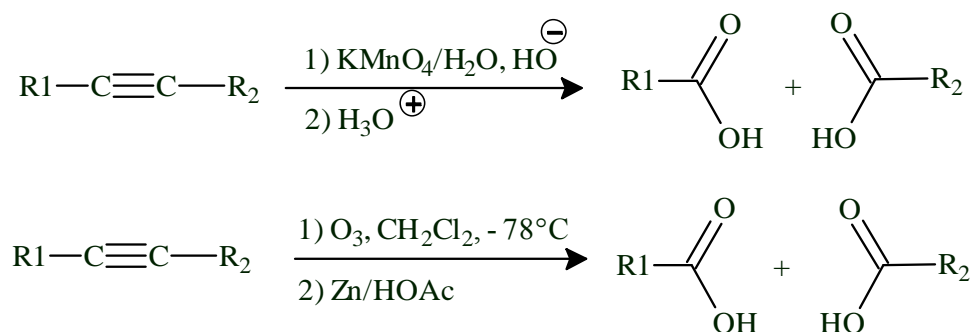
Lorsqu'on utilise le KMnO_4 à chaud, les liaisons doubles sont oxydées en cétones, en acides carboxyliques ou en dioxyde de carbone, selon le degré de substitution :

**6) Ozonolyse des alcènes :**

Clivage oxydatif des alcènes lors de leur réaction avec l'ozone (O_3) à basse température conduit à la formation des aldéhydes ou des cétones.

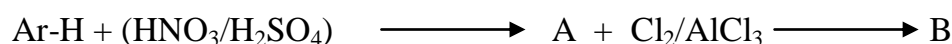
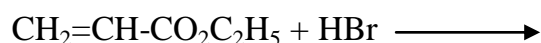
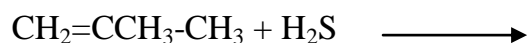
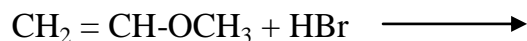
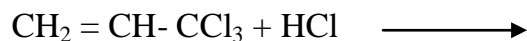
**7) Clivage oxydatif des alcynes :**

Les mêmes conditions utilisées pour les alcènes mènent à la formation des acides carboxyliques :



Exercices

Exercice 1: complétez les réactions suivantes :



Exercice 2 :

Lorsque le 2(*R*)-bromo-3(*S*)-deutéributane $\text{CH}_3-\text{CHBr}-\text{CHD}-\text{CH}_3$ est traité par l'éthylate de sodium $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^\ominus\text{Na}^\oplus$ dans l'éthanol comme solvant, on obtient deux produits majoritaires : le (*E*)-but-2-ène et le (*Z*)-2-deutéribut-2-ène.

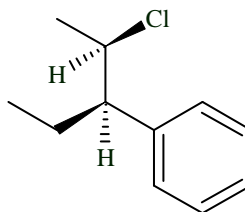
- 1) Représenter en projection de Cram le 2(*R*)-bromo-3(*S*)-deutéributane.
- 2) Montrer que la nature des produits obtenus permet de préciser le mécanisme de la réaction. Développer ce mécanisme.

Exercice 3 :

Le composé **A** : 2-chloro-3-phénylpentane

1- Combien y a-t-il de carbones asymétriques? Quel est le nombre de stéréoisomères attendu ?

2- On considère la représentation suivante (B) :



a- donner le nom de la représentation de B.

b- On traite ce diastéréoisomère, par de la soude diluée dans le DMSO.

Quel produit **C** obtient-on ? Décrire le mécanisme de la réaction. Nommer ce produit

c- Quand on traite le composé **B** par de la soude concentrée, on obtient en plus du composé **C**, un composé **D**. Décrire le mécanisme de la formation de **D**. Préciser la structure et la géométrie du produit **D**.

Exercice 04 :

Un composé **A** optiquement actif, a pour formule moléculaire $C_6H_{13}Br$. Lorsqu'on traite **A** par une solution aqueuse diluée de soude, on obtient trois composés **B**, **C** et **D**.

- Le composé **B** a pour formule moléculaire $C_6H_{14}O$. Il n'est pas optiquement actif et réagit avec le sodium. Lorsqu'on le déshydrate, en présence d'alumine à $400^\circ C$, on obtient **C** et **D**.
- Les composés **C** et **D** ont pour formule moléculaire C_6H_{12} . Par ozonolyse de **C**, suivie d'hydrolyse réductrice, on obtient la propanone et le propanal. Par hydratation de **C** en milieu acide, on obtient un composé **E**, de même formule moléculaire que **B**.

1- Déterminer les formules développées de **A**, **B**, **C**, **D** et **E**, et préciser le type d'isomérisation que peuvent présenter **C** et **D**.

2- Expliquer les mécanismes qui permettent l'obtention des composés **B**, **C** et **D**. Quelle est la proportion relative des composés **C** et **D** ?

Bibliographie

- René MILCENT, Chimie organique, Stéréochimie, entités réactifs et réactions. EDP Sciences, 2007.
- Pierre Krausz, Rachida Benhaddou et Robert Granet, Mini manuel de chimie organique ; Cours + Exos. Dunod, Paris, 2008.
- Francis A. Carey, Organic chemistry fourth edition, McGraw-Hill College, Boston, MA, 2000.
- Wade, L. G, Organic chemistry (6th Edition), Prentice Hall. 2005.
- Nadège Lubin-Germain et Jacques Uziel, Chimie organique en 25 fiches, Dunod, Paris 2008.
- Eddy FLAMAND et Jacques BILODEAU, Chimie organique. Structures, nomenclature, réactions, 2e édition, Modulo. 2008.
- John McMurry, Organic Chemistry, Seventh Edition, Brooks/Cole. a division of Thomson Learning, Inc. 2008.
- **Carey Francis A., Sundberg** Richard J. Advanced Organic Chemistry Part A: Structure and Mechanisms, FOURTH EDITION, Kluwer Academic Publishers New York. 2000.