

ÉCOLE SUPÉRIEURE EN SCIENCES APPLIQUÉES DE TLEMCEM-ESSAT

Dr. Boulanouar MESSAOUDI

Polycopié de cours de chimie organique
classes préparatoires

Polycopié revu et complété avec la participation scientifique de :

Mr. Hocine ALLALI, Professeur en chimie organique à l'université de Tlemcen

2017-2018

Sommaire

CHAPITRE 1

	Page
Introduction.....	1
1-Représentation des molécules	1
a- La formule brute	1
b- La formule développée	1
c- La formule semi-développée.....	2
d- La formule condensée	2
e- La formule topologique.....	2
2- Nomenclature.....	2
a- Intérêt	2
b- Définition	2
3- Alcanes	3
3.1- Alcanes linéaires	3
3.2- Les cyclanes (alcanes cycliques).....	3
3.3- Alcanes ramifiés.....	4
3.3.1- Groupements alkyles normaux ou substituants normaux.....	4
3.3.2- Les règles de nomenclature UICPA.....	4
3.3.3- Groupements alkyles complexes (ou substituants complexes).....	6
Définition	6
3.3.4- Alcanes cycliques ou cyclanes ramifiés	8
4- Les alcènes et les alcynes	9
4.1- Nomenclature des alcènes	9
4.1.1- Alcènes linéaires	9
4.1.2- Alcènes cycliques	10
4.1.3- Alcènes ramifiés (ou substitués).....	10
5- Les alcynes	10
5.1- Nomenclature des alcynes.....	10
5.2- Groupements dérivant des alcynes	11
6- Nomenclature des fonctions organiques	11
6.1- Nomenclature des fonctions organiques simples.....	12
6.1.1- Nomenclature des alcools (R-OH).....	12
6.1.2- Les alcools ramifiés	12
6.1.3- Nomenclature des aldéhydes et cétones	13
a- Aldéhydes.....	13
b-Cétones	14
6.1.4- Les éthers oxydes (alcoxyalcane).....	15
6.1.5- Nomenclature des acides carboxyliques et dérivés	15
6.1.5.1- Acides carboxyliques	16
6.1.5.2- Chlorures d'acyle	16
6.1.5.3- Esters	17
6.1.5.4- Anhydrides d'acide	17
6.1.5.5- Amides	18
6.1.5.6- Nitriles	18
6.1.6- Nomenclature des amines.....	19
6.1.6.1- Amines I (R-NH ₂)	19
6.1.6.2- Amines secondaires (R-NH-R') et amines tertiaires (R) ₃ N	20
6.1.7- Nomenclature des dérivés substitués du benzène	21

6.1.7.1- Dérivés monosubstitués.....	21
6.1.7.2- Dérivés disubstitués.....	21
6.1.7.3- Dérivés polysubstitués.....	22
6.2- Nomenclature des composés plurifonctionnels.....	23
6.2.1- Plusieurs groupements fonctionnels identiques.....	23
6.2.2- Plusieurs groupements fonctionnels différents.....	25

Références.....	29
-----------------	----

CHAPITRE 2

Introduction.....	31
1. Isomérie.....	32
1.1 Les différents types d'isomérie.....	32
Isomères	32
a-Isomères de constitution (plane).....	32
b-Stéréoisomères	33
1.2 Isomérie de constitution.....	33
1.2.1- Isomérie de squelette ou de chaîne.....	33
1.2.2- Isomérie de position.....	33
1.2.3- Isomérie de fonction.....	34
1.2.4- Tautomérie.....	34
a- équilibre cétone-énol	34
b- équilibre énamine-imine.....	34
1.3- Calcul du nombre d'insaturations.....	34
2. Représentation des molécules organiques.....	35
2.1- Différentes façons de représenter une molécule organique.....	35
2.2- La représentation en perspective ou cavalière.....	35
2.3- La projection de Fischer.....	36
2.4- La projection de Newman.....	37
3. La stéréoisomérie.....	37
3.1- Stéréoisomérie de conformation.....	37
a-Définition	37
b-Analyse conformationnelle.....	38
3.1.1- Cas des hydrocarbures linéaires.....	38
a- Conformation du l'éthane	38
b- Conformation de butane	39
3.1.2- Cas des cycles: Cyclohexane.....	40
a- La forme chaise.....	40
b- La forme bateau.....	41
3.2- Interaction diaxiale 1,3.....	42
3.3- Cas d'un cyclohexane monosubstitué.....	42
3.4- Cas d'un cyclohexane disubstitué.....	43
4. Stéréoisomérie de configuration (Isomérie géométrique et optique).....	43
4.1-Chiralité et énantiomérie.....	43
4.2- Stéréocentres.....	44
Définition.....	44
4.3-Cas de chiralité.....	44
4.3.1- Composé avec un seul C*.....	44
a- Règles séquentielles de Cahn-Ingold-Prelog (CIP).....	45
b-Activité optique	47

4.3.2- Molécules comportant plusieurs C*	49
5. Configuration relative	51
5.1- Nomenclature <i>érythro</i> et <i>thréo</i>	51
5.2- Nomenclature <i>méso</i>	53
6. Stéréoisomérisation géométrique.....	53
6.1- Isomérisation <i>cis-trans</i>	53
6.2- Isomérisation cyclanique.....	54
6.3- Nomenclature <i>E, Z</i>	55
a- Cas des alcènes.....	55
b- Cas des polyènes.....	56
Organigramme de stéréoisomérisation.....	57
Références.....	58

CHAPITRE 3

Introduction.....	60
1. Polarisabilité et électro-négativité	60
2. Moment dipolaire	61
3. L'effet inductif	62
3.1- Définition.....	62
3.2- Types d'effet inductif.....	62
4. Facteurs influençant l'effet inductif	63
a. Électro-négativité de l'élément.....	63
b. Distance.....	64
c. Nombre de groupements.....	64
5. Rapport entre effet inductif et pKa.....	65
5.1- Effet inductif et acidité des alcools.....	66
5.2- Influence de l'effet inductif sur la basicité.....	66
6. Effet mésomère.....	68
6.1- Définition de l'effet mésomère.....	68
6.2- Théorie et principes de la mésomérisation.....	69
6.3- Règles d'estimation de la stabilité des structures de résonance.....	70
6.4- Les principaux systèmes conjugués.....	70
6.4.1- Système $[\pi-\sigma-\pi]$	70
6.4.2- Système $[n-\sigma-\pi]$	71
6.4.3- Système [Electron non apparié- $\sigma-\pi$]	71
6.4.4- Système [orbitale vacante- $\sigma-\pi$]	71
6.4.5- Système [orbitale vacante- $\sigma-n$]	72
6.5- Types d'effet mésomère	72
6.6- Effet mésomère et acidité.....	74
6.7- Effet mésomère et basicité.....	75
7. Intermédiaires réactionnels	76
7.1- Les radicaux	77
7.2- Les carbocations	78
- Stabilité des carbocations	78
7.3- Les carbanions.....	79
- Stabilité des carbanions	80
7.4- Les carbènes	80
8. Acido-basicité de Brønsted et de Lewis	80

8.1- Acido-basicité de Brønsted.....	80
- Définition.....	80
8.2- Acido-basicité de Lewis.....	81
- Définition.....	81
8.3- Nucléophilie.....	81
8.4- Electrophilie	82
8.5- Espèces nucléophiles / espèces électrophiles	82
a- Nucléophile.....	82
b- Electrophile.....	82
9. Orientation des réactions ou sélectivité.....	82
9.1- Régiosélectivité	82
9.2- Stéréosélectivité	83
9.3- Stéréospécificité	84
10. Les solvants	84
10.1- Définition.....	84
10.2- Classification des solvants	84
a- Solvants polaires protiques.....	84
b- Solvants polaires aprotiques.....	84
c- Solvants apolaires aprotiques.....	84
Références	85

CHAPITRE 4

Introduction.....	86
1. Théorie de l'état de transition.....	86
2. Energie d'activation.....	87
3. Etape déterminante de la vitesse.....	89
4. La molécularité.....	90
5. Mécanisme réactionnel.....	90
- Le profil énergétique.....	90
a- réaction ($\Delta H < 0$).....	91
b- réaction ($\Delta H > 0$).....	92
c- réaction ($\Delta H < 0$).....	92
d- réaction ($\Delta H > 0$).....	93
6. Contrôle cinétique.....	93
7. Contrôle thermodynamique.....	93
8. Classification des réactions.....	94
a. Réactions de substitution.....	94
b. Réactions d'addition.....	94
c. Réactions d'élimination.....	95
8. 1. Réactions de substitution nucléophile.....	95
8.1.1. Substitution nucléophile monomoléculaire SN1.....	95
8.1.2. Mécanisme.....	95
8.1.3- Stéréochimie.....	97
8.1.4- Influence de différents paramètres.....	97
a - Influence du C portant le groupement partant.....	97
b- Influence du nucléofuge.....	98
c- Influence du nucléophile.....	98
d- Influence du solvant.....	98
8.1.5- Réactions de substitution nucléophile bimoléculaire (SN2).....	98

8.1.5.1- Mécanisme.....	98
8.1.5.2- Stéréochimie.....	99
8.1.5.3- Influence de différents paramètres.....	100
a-Influence du C portant le groupement partant.....	100
b- Influence du nucléofuge.....	100
c- Influence du nucléophile.....	100
d- Influence du solvant.....	100
8.2- Réaction de substitution électrophile (SE).....	101
8.2.1- Mécanisme général de la réaction de substitution.....	103
8.2.2- Réactions de substitution sur le benzène.....	103
8.2.2.1- Halogénéation du benzène.....	103
8.2.2.2- Nitration du benzène.....	104
8.2.2.3- Sulfonation du benzène.....	104
8.2.2.4- Chloration du benzène.....	105
8.2.3- Réactions de substitution électrophile sur les benzènes substitués.....	105
8.3- Les réactions d'élimination.....	107
8.3.1- Mécanisme générale des réactions d'élimination (E).....	108
8.3.2- Régiosélectivité.....	108
- Règle de Zaytsev.....	108
8.3.3- Réaction d'élimination monomoléculaire (E1).....	109
8.3.3.1- Mécanisme.....	109
8.3.3.2- Stéréochimie.....	110
8.3.3.3- Influence de différents paramètres	110
a- Influence du C portant le groupement partant.....	110
b- Influence du nucléofuge.....	111
c- Influence de la base.....	111
d- Influence du solvant.....	111
8.3.4- Réaction d'élimination bimoléculaire (E2).....	111
8.3.4.1- Mécanisme.....	111
8.3.4.2- Stéréochimie.....	113
8.3.4.3- Influence de différents paramètres.....	113
a- Présence d'un H en position β	113
b- Influence du C portant le groupement partant.....	113
c- Influence du nucléofuge.....	113
d- Influence de la base.....	114
e- Influence du solvant.....	114
8.4- Compétition entre la réaction de substitution nucléophile et l'élimination.....	114
8.4.1- Compétition SN1-E1.....	114
8.4.2- Compétition SN2-E2.....	115
8.5- Les réactions d'addition.....	115
8.5.1- Les réactions d'addition électrophile.....	115
8.5.2- Les réactions d'addition électrophile sur les alcènes (C=C).....	115
8.5.2.1- Mécanisme.....	116
- La règle de Markovnikov.....	117
8.5. 3- Les réactions d'addition nucléophile.....	117
8.5. 3.1- Les réactions d'addition sur les carbonyles (C=O).....	117
8.5. 3.2- Mécanisme.....	117
Références.....	119

PREFACE

Ce support de cours de chimie organique est destiné aux étudiants inscrits dans le module « *Chimie 04* » du semestre II, des filières de la deuxième année classe préparatoire. Il est conforme au programme de la nouvelle réforme entrée en vigueur depuis 2015.

Dans ce support de cours, l'étudiant apprendra, dans un premier chapitre, un certain nombre de règles adoptées par l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC). Ces règles lui permettront de nommer les molécules en chimie organique.

Dans un second chapitre, il se familiarisera avec les représentations des molécules dans l'espace ainsi qu'avec leurs conformations les plus stables, d'une part. D'autre part, la règle séquentielle de Cahn-Ingold-Prelog (CIP) est aussi incluse pour lui permettre de bien déterminer les configurations géométriques E et Z ou absolues R et S et enfin, la chiralité, l'énantiomérisation, la diastéréoisomérisation et la projection de Fischer des molécules optiquement actives.

Un troisième chapitre est consacré à l'étude des différents effets électroniques à savoir les effets électroniques inductifs et les effets électroniques mésomères ainsi que leurs différentes applications dans l'explication de la stabilité des intermédiaires réactionnels, l'acidité et la basicité des composés organiques.

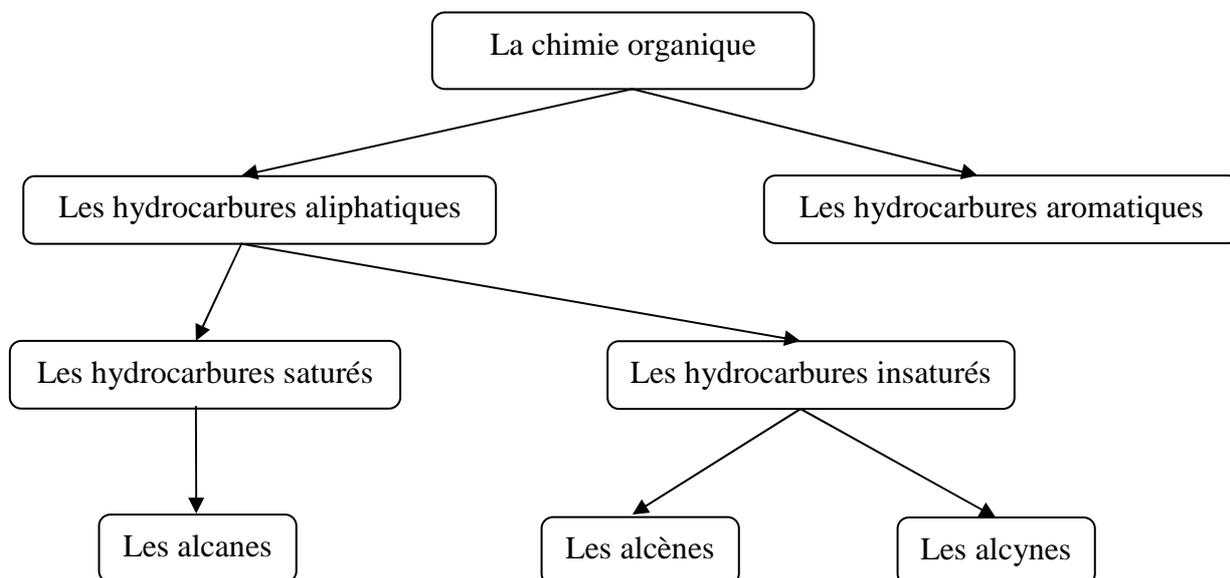
Le quatrième chapitre est destiné à l'étude de quelques réactions prévues dans le programme de « *Chimie 04* » telles que : substitution (S_N1 et S_N2), élimination (E1 et E2) et addition (électrophile, nucléophile et aromatique). Ces réactions permettront aux étudiants l'acquisition des notions de bases nécessaires à la compréhension des mécanismes réactionnels des réactions de la chimie organique.

Chapitre 1 :

Nomenclature

Introduction :

Les hydrocarbures sont des composés organiques constitués uniquement de C et de H. On les classifie d'après les structures de la chaîne carbonée et d'après le degré de saturation de l'atome de carbone: (alcane, alcène, alcyne et benzéniques).

**1- Représentation des molécules :**

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

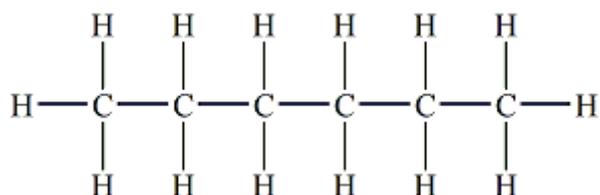
a- La formule brute :

La formule brute d'un composé donne sa composition en chacun des éléments le constituant : C_3H_8O pour le propanol, $C_8H_9O_2N$ pour le paracétamol.

b- La formule développée :

Elle donne l'agencement des atomes au sein de la molécule. Elle fait apparaître toutes les liaisons tout en respectant la valence de chaque atome (4 pour C, 1 pour H, 2 pour O, 3 pour N...).

Exemple: C_6H_{14}

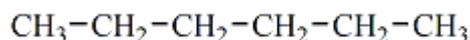
**N.B :**

Les formules développées sont rarement utilisées. Il est préférable d'utiliser les formules semi-développées moins encombrantes.

c- La formule semi-développée :

Elle s'obtient en ne représentant pas les liaisons des atomes d'hydrogène avec les autres atomes.

Exemple : C_6H_{14}

**d- La formule condensée :**

Les liaisons C-C et C-H n'apparaissent pas.

Exemple : C_6H_{14}

**e- La formule topologique :**

La chaîne carbonée est disposée en zigzag avec éventuellement des ramifications et des segments doubles ou triples pour les liaisons multiples. Les atomes de C et H ne sont pas représentés. Les hétéroatomes sont mentionnés ainsi que les atomes d'hydrogènes qui leur sont attachés.

Exemple : C_6H_{14}



Chaque bout de segment correspond à un atome de carbone C.

2- Nomenclature :**a- Intérêt :**

Les premières molécules organiques étaient extraites de produits naturels et portaient le nom de leur découvreur ou un nom rappelant leur origine. Ce nom ne renseignait en rien sur la structure de la molécule.

Avec l'explosion des méthodes d'extraction et surtout de la synthèse organique, un nombre considérable de molécules a fait son apparition, nécessitant l'introduction de règles de nomenclature systématique.

b- Définition :

La nomenclature est un ensemble de règles permettant de nommer, un composé donné en précisant l'enchaînement de ses atomes de carbone, ainsi que la nature et la position des différentes fonctions qu'il renferme.

Une nomenclature systématique a été établie par un organisme international, l'UICPA (Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée), souvent désigné par son nom anglais IUPAC.

Le nom de la molécule doit contenir toutes les informations sur l'organisation des atomes dans la molécule, à savoir :

- (1) Présence de la fonction chimique principale ;
- (2) Chaîne carbonée la plus longue comportant la fonction principale ;
- (3) Présence des substituants par ordre alphabétique et fonctions chimiques secondaires ;
- (4) Indication de la stéréochimie.

3- Alcanes :

Les alcanes sont des hydrocarbures saturés ou paraffines (peu réactifs) dans lesquels les atomes de carbone sont liés par des liaisons σ (sigma). Toutes les autres valences des carbones sont liées à des atomes d'hydrogène.

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

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

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

Pour $n = 2$, on a C_2H_6

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

3.1- Alcanes linéaires :

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

Les premiers termes des alcanes linéaires portent les noms suivants :

CH_4 méthane, CH_3CH_3 éthane, $CH_3CH_2CH_3$ propane, $CH_3(CH_2)_2CH_3$ butane,

$CH_3(CH_2)_3CH_3$ pentane, ou *n*-pentane

$CH_3(CH_2)_4CH_3$ hexane, ou *n*-hexane

$CH_3(CH_2)_5CH_3$ heptane....

N.B :

Si on ne précise pas, il s'agit de l'alcane normal.

3.2- Les cyclanes ou alcanes cycliques :

Les cyclanes porteront le même nom que l'alcane linéaire correspondant au même nombre d'atomes de carbone précédé du préfixe « cyclo ».

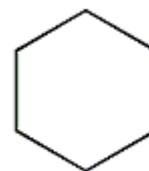
Exemples :



cyclopropane



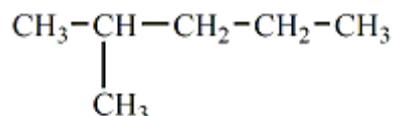
cyclopentane



cyclohexane

3.3- Alcanes ramifiés :

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

Exemple :**3.3.1- Groupements alkyles normaux ou substituants normaux :**

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

Leurs noms dérivent de l'alcane correspondant par remplacement de la terminaison -ane par -yle.

Tableau 1 : Quelques exemples des alkyles dérivés des alcanes correspondants.

Alcane	$\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$	Alkyle	$-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$
Méthane	CH_4	Méthyle (Me)	$-\text{CH}_3$
Éthane	C_2H_6	Éthyle (Et)	$-\text{C}_2\text{H}_5$
Propane	C_3H_8	Propyle (Pr ou <i>n</i> -Pr)	$-\text{C}_3\text{H}_7$

3.3.2- Les règles de nomenclature UICPA :

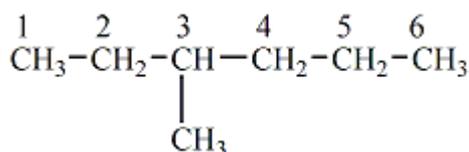
Règle UICPA n°1 : La chaîne principale est toujours la chaîne carbonée la plus longue, elle porte le nom de l'alcane correspondant. Si une molécule présente deux ou plusieurs chaînes d'égale longueur, on choisit comme chaîne principale, celle qui porte le plus grand nombre de substituants.

Règle UICPA n°2 : En préfixe, on ajoute le nom (sans le « e » final) du groupement alkyle fixé sur la chaîne principale. On donne le plus petit indice au carbone qui porte ce groupement. Lorsqu'il y a plusieurs groupements, on numérote la chaîne dans le sens qui donne l'indice le plus faible entre les deux modes de numérotation possibles.

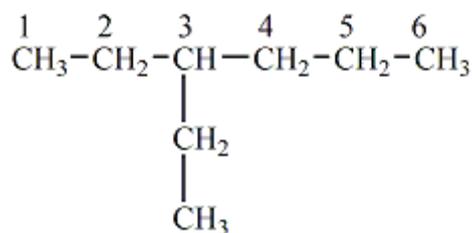
Règle UICPA n°3 : Lorsqu'il y a plusieurs groupements identiques, on place les indices : di, tri, tétra, penta, hexa, hepta, octa, nona, déca... devant le nom du groupement.

Règle UICPA n°4 : Lorsqu'il y a plusieurs chaînes latérales, on les nomme dans l'ordre alphabétique. Le plus petit nombre étant affecté au groupe placé en tête dans l'ordre alphabétique.

Exemples :



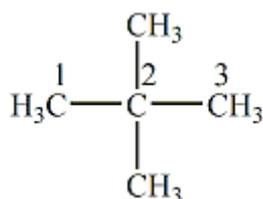
3-méthylhexane



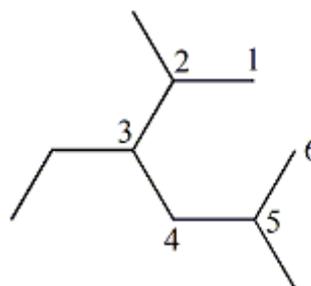
3-éthylhexane

Remarques :

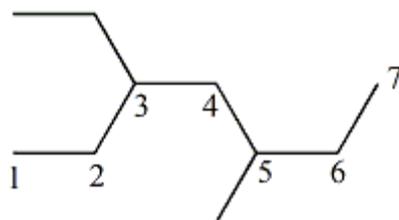
- Les termes di, tri, tétra..., n'entrent pas dans l'ordre alphabétique.
- Lorsque les indices des groupes alkyles sont les mêmes dans les deux sens de numérotations le premier nommé recevra l'indice le plus petit.



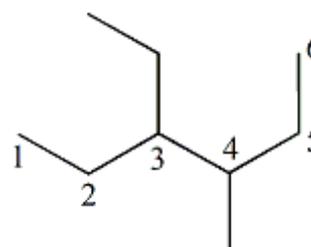
2,2-diméthylpropane



3-éthyl-2,5-diméthylhexane



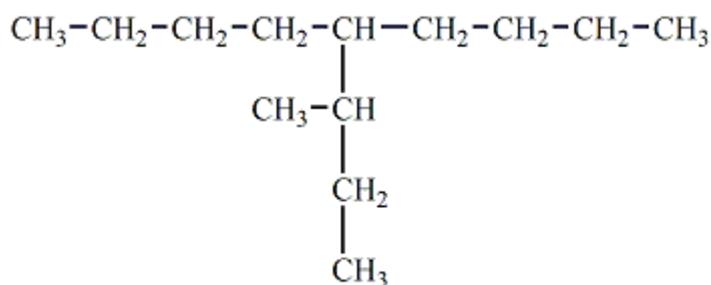
3-éthyl-5-méthylheptane



3-éthyl-4-méthylhexane

Règle UICPA n°5 : La nomenclature des chaînes latérales suit les mêmes règles que celle des chaînes principales avec la seule exception que le carbone d'attache ou de bronchement à la chaîne principale porte le numéro 1.

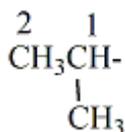
Exemple :



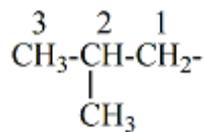
5-(1-méthylpropyl)nonane

3.3.3- Groupements alkyles complexes ou substituants complexes :**Définition :**

Les groupements alkyles complexes sont des groupements alkyles portant eux-mêmes des groupements alkyles plus petits.

Exemples :

isopropyle ou 1-méthyléthyle



isobutyle ou 2-méthylpropyle

Tableau 2 : Exemples de quelques groupements alkyles complexes.

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

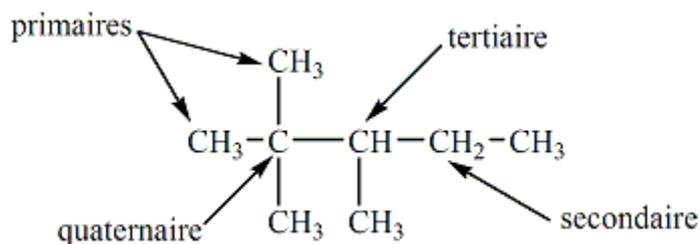
Remarques :

Les termes *sec*, *tert* n'entrent pas dans l'ordre alphabétique.

- Les carbones primaire, secondaire, tertiaire et quaternaire sont définis comme :

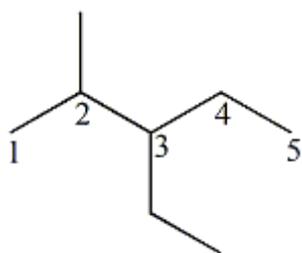
- C primaire ≡ lié à un seul atome de carbone
 C secondaire ≡ lié à deux atomes de carbone
 C tertiaire ≡ lié à trois atomes de carbone
 C quaternaire ≡ lié à quatre atomes de carbone

Exemple :

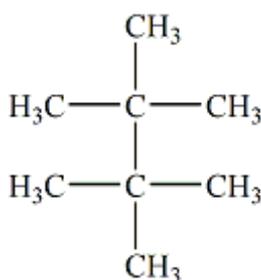


Exemples :

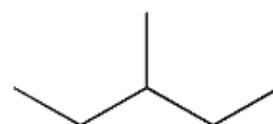
Exemple 1 :



3-éthyl-2-méthylpentane



2,2,3,3-tétraméthylbutane

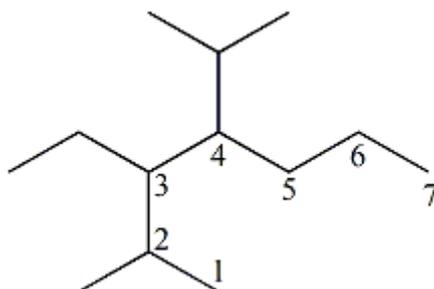


3-méthylhexane

N.B :

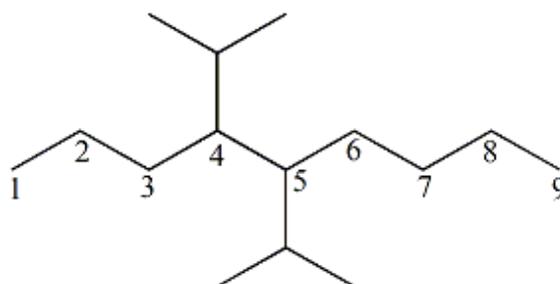
La chaîne principale est celle qui a le maximum de substituants.

Exemple 2 :

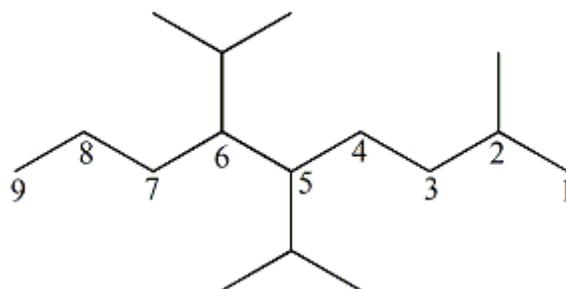


3-éthyl-4-isopropyl-2-méthylheptane ou 3-éthyl-4-(1-méthyléthyl)-2-méthylheptane

Exemple 3 :



4,5-diisopropylnonane

Exemple 4 :

5,6-diisopropyl-2-méthylnonane ou 5,6-bis(1-méthyléthyl)- 2-méthylnonane

Remarque :

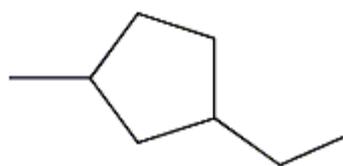
Les préfixes multiplicatifs (bis, tris, tétrakis...) multiplient un substituant lui-même substitué (exemples 3 et 4 précédents).

3.3.4- Alcanes cycliques ou cyclanes ramifiés :

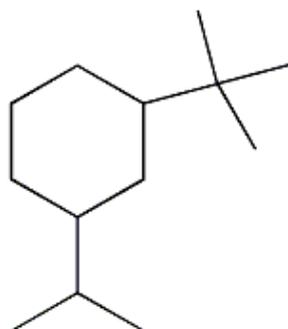
Le nom des alcanes cycliques ramifiés se forme en accolant le préfixe « cyclo » au nom de l'alcane de même nombre de carbone précédé des noms des substituants.

Exemples :

1-éthyl-1-méthylcyclopropane

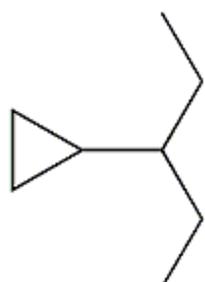


2-éthyl-4-méthylcyclopentane



1-*tert*-butyl-3-isopropylcyclohexane ou 1-(1,1-diméthyléthyl)-3-(1-méthyléthyl)cyclohexane

N.B : Si le substituant est de plus grande dimension c'est lui qui sera l'alcane substitué prenant le nom principal.



3-cyclopropylpentane

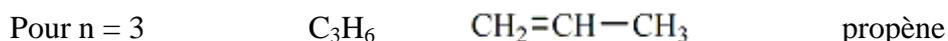
4- Les alcènes :

Les alcènes sont des hydrocarbures présentant une double liaison (composés insaturés). Le suffixe de la famille est : -ène. Leur formule générale est C_nH_{2n} avec $n \geq 2$.

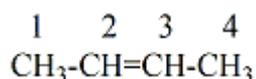
4.1- Nomenclature des alcènes :**4.1.1- Alcènes linéaires :**

Leur nom est formé à partir du nom de l'alcane correspondant en remplaçant le suffixe « ane » par « ène » et le nom systématique est ainsi ; alc (ane) + ène.

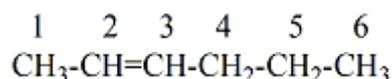
Le premier terme, en C2, « éthène » est appelé usuellement éthylène, d'où le nom de composés « éthyléniques » donné parfois aux alcènes.



- On numérote la chaîne principale du côté le plus proche de la double liaison.

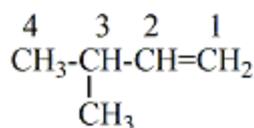


but-2-ène



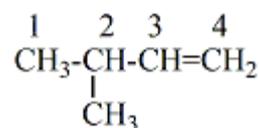
hex-2-ène

- Si la double liaison a le même numéro quel que soit le sens de numérotation de la chaîne principale, on attribuera aux substituants les numéros les plus bas possibles.

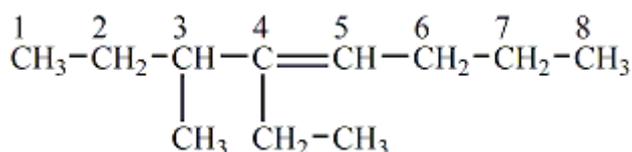
Exemples :

3-méthylbut-1-ène

et non pas

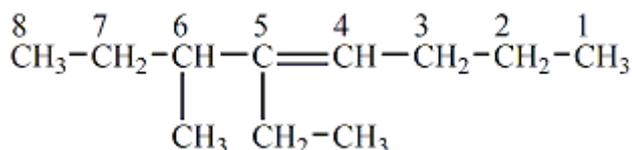


2-méthylbut-3-ène



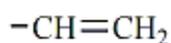
4-éthyl-3-méthyl-oct-4-ène

et non pas



5-éthyl-6-méthyl-oct-4-ène

Le nom d'un radical insaturé dérivant d'un alcène s'obtient en remplaçant le suffixe « ène » par « ényle ». Cependant, les termes les plus simples ont reçu des noms usuels particuliers :



vinyle au lieu de éthényle



allyle au lieu de prop-2-ényle

4.1.2- Alcènes cycliques :

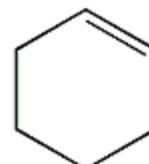
On les nomme comme pour les alcènes linéaires correspondants précédé du préfixe « cyclo » (cycloalcènes), la racine « alc » rendant compte du nombre de carbones dans le cycle.

Exemples :

cyclobutène



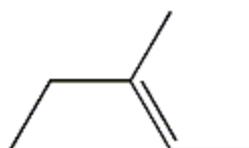
cyclopentène



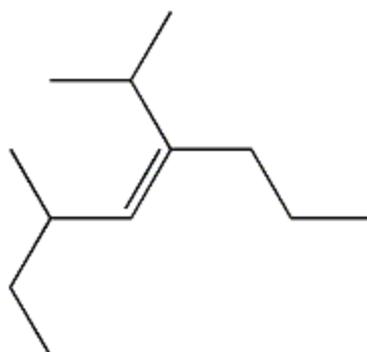
cyclohexène

4.1.3- Alcènes ramifiés (ou substitués) :

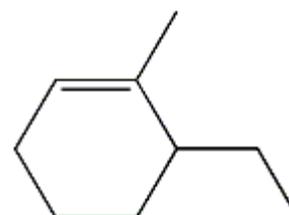
Les alcènes ramifiés linéaire ou cyclique sont nommés en faisant précédé le nom principal de l'alcène par les noms des substituants constituant les ramifications.

Exemples :

3-méthylpent-2-ène



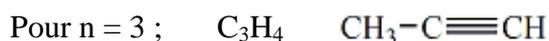
5-isopropyl-3-méthyloct-4-ène



3-éthyl-2-méthylcyclohexène

5- Les alcynes :

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



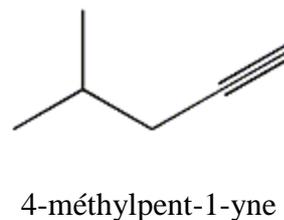
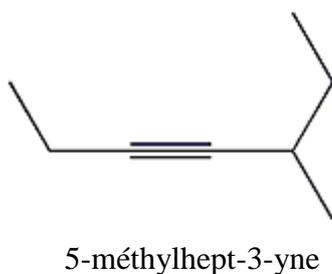
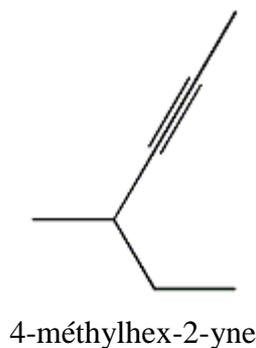
Le 1^{er} terme est l'éthyne (de nom usuel « acétylène »), d'où l'appellation de composés « acétyléniques » attribuée aux alcynes.

5.1- Nomenclature des alcynes :

Leur nomenclature suit le même raisonnement que pour les alcènes en remplaçant juste la terminaison « ène » par « yne » (-yne remplaçant -ène).

La chaîne principale est la chaîne linéaire comportant le plus de carbones et comprenant obligatoirement la triple liaison.

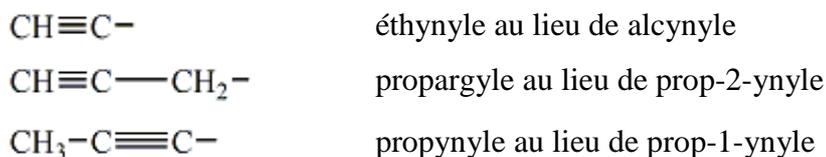
Exemples :



5.2- Groupements dérivant des alcynes :

Les groupements dérivés des alcynes ont leur terminaison en **ynyle**.

Exemples :

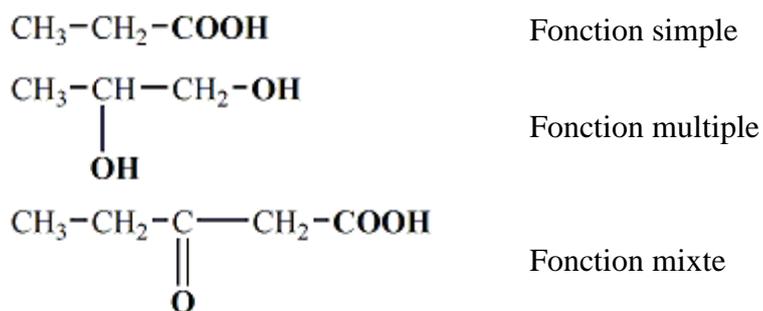


6- Nomenclature des fonctions organiques :

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

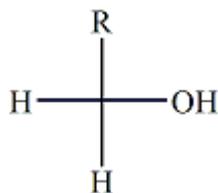
- Si la molécule contient un seul groupe fonctionnel, elle est dite à fonction simple.
- Si elle contient deux ou plusieurs groupes fonctionnels identiques, elle est dite à fonction multiple.
- Si elle contient des groupes fonctionnels différents, elle est dite à fonction mixte.

Exemples :

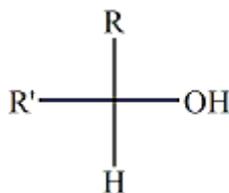


6.1- Nomenclature des fonctions organiques simples :**6.1.1- Nomenclature des alcools (R-OH) :**

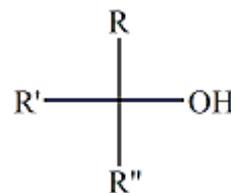
Le groupe fonctionnel d'une fonction alcool est le groupe hydroxyle OH. Il existe trois classes d'alcools, selon la classe du carbone porteur de l'hydroxyle.



alcool primaire

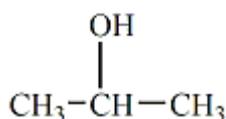


alcool secondaire

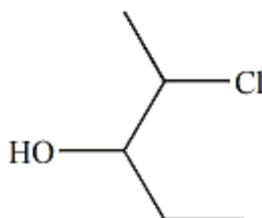


alcool tertiaire

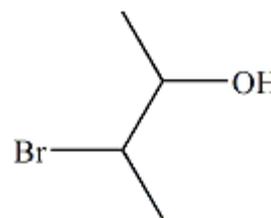
Le nom d'un alcool prend la terminaison « ol » au lieu de « ane » de l'alcane correspondant. Pour 1C; le méthanol, 2C l'éthanol, etc. A partir du propanol, il est nécessaire d'indiquer la position de « OH » dans le nom juste avant « ol » précédé et suivi de tiret.

Exemples :

propan-2-ol

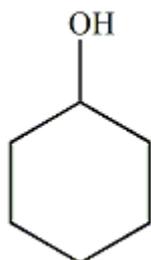


2-chloropentan-3-ol

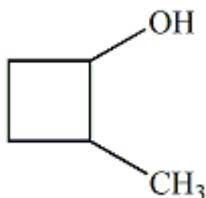


3-bromobutan-2-ol

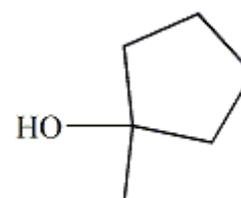
- Pour les alcools cycliques, le nom de l'alcool est précédé par le préfixe « cyclo ».

Exemples :

cyclohexanol



2-méthylcyclobutanol



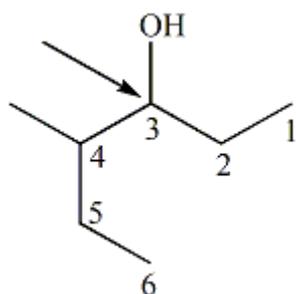
1-méthylcyclopentanol

6.1.2- Les alcools ramifiés :

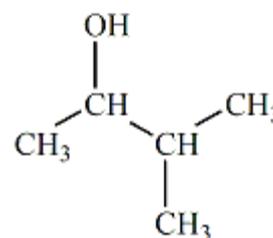
La chaîne de carbone la plus longue est numérotée de bout en bout de telle sorte que l'indice le plus faible soit attribué d'abord à « -OH », puis aux substituants éventuels.

Exemples :

La chaîne principale doit obligatoirement comporter le carbone portant la fonction alcool (OH).



4-méthylhexan-3-ol et non pas
3-méthylhexan-4-ol



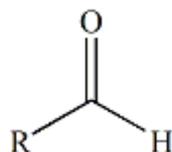
3-méthylbutan-2-ol et non pas
2-méthylbutan-3-ol

6.1.3- Nomenclature des aldéhydes et cétones :

Les aldéhydes et les cétones sont des dérivés carbonylés (carbonyle « C=O »).

a- Aldéhydes :

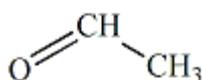
La fonction aldéhyde est :



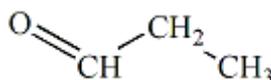
- Le nom de l'aldéhyde dérive de celui de l'alcane correspondant en remplaçant le suffixe « -ane » par « -al ».

- Le carbone du groupe -CHO porte toujours le numéro 1.

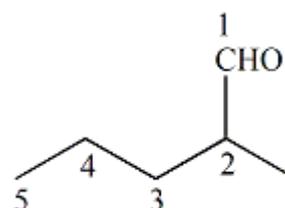
Exemples :



éthanal



propanal



2-méthylpentanal

Tableau 3 : Noms usuels de certains aldéhydes.

Aldéhyde	Nom systématique	Nom usuel
HCHO	méthanal	formaldéhyde
CH ₃ CHO	éthanal	acétaldéhyde

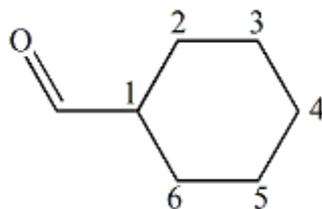
La fonction aldéhyde est une fonction « terminale » (obligatoirement au bout de chaîne).

Remarque :

Pour les aldéhydes cycliques (fonction aldéhyde greffée à un cycle), on utilise le suffixe « carbaldéhyde ». Dans ce cas, le carbone de la fonction aldéhyde est déjà pris en compte dans

le suffixe « carbaldéhyde » et donc ne sera pas pris en considération dans la numérotation lors de la nomenclature d'une molécule donnée.

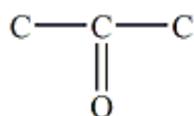
Exemple :



cyclohexanecarbaldéhyde

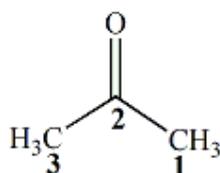
b-Cétones :

La fonction cétone est :



Le nom comporte le suffixe « one » (au lieu de « ane ») précédé de la position.

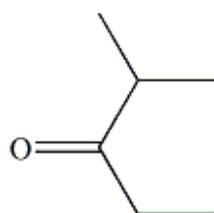
Le premier terme est l'acétone :



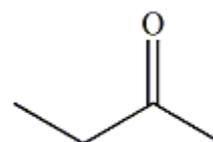
propan-2-one = acétone

La chaîne principale est la plus longue des chaînes contenant le groupement (C=O).

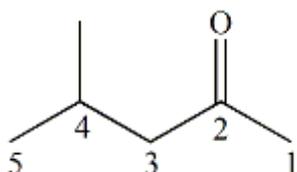
Exemples :



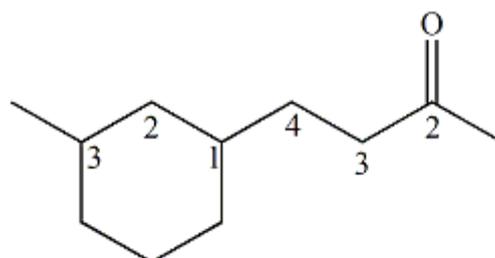
2-méthylpentan-3-one



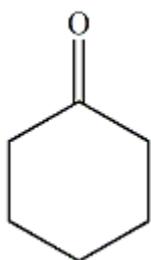
butan-2-one



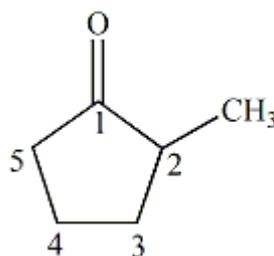
4-méthylpentan-2-one



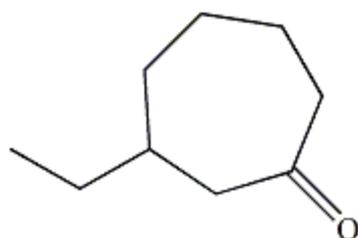
4-(3-méthylcyclohexyl)butan-2-one



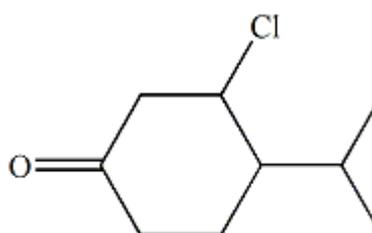
cyclohexanone



2-méthylcyclopentanone



3-éthylcycloheptanone



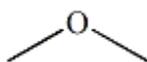
3-chloro-4-isopropylcyclohexanone

6.1.4- Les éthers oxydes (alkoxyalcanes) :

Les éthers sont représentés par la formule générale R-O-R (éthers symétriques) ou R-O-R' (éthers mixtes). La formule générale des alkoxyalcanes est : $C_nH_{2n+2}O$.

La chaîne la plus longue de part et d'autre de l'oxygène est la chaîne principale (R' par exemple) qui prend le nom de l'alcane correspondant. Le plus petit groupe RO- de l'éther R-O-R' sera alors considéré comme un substituant « alkoxy » de l'alcane R'-H. Le nom du substituant « alkoxy » pour les quatre premiers termes sont : méthoxy, éthoxy, propoxy, butoxy. A partir de cinq carbones et plus, ces substituants sont nommer « alkyloxy » donc on aura : pentyloxy pour cinq carbones, hexyloxy pour six carbones, heptyloxy pour sept carbones,...etc. Une autre façon de nommer un éther est de faire suivre le nom « oxyde », attribué à l'atome d'oxygène, par celui des groupements alkyles R et R' (liés à l'atome O), énumérés par ordre alphabétique.

Exemples :



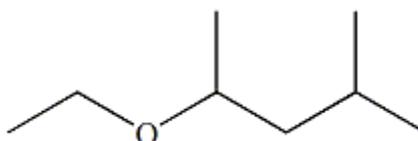
oxyde de diméthyle ou méthoxyméthane



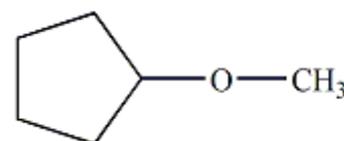
oxyde d'éthyle et de méthyle ou méthoxyéthane



méthoxypropane



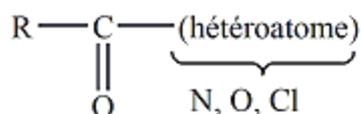
2-éthoxy-4-méthylpentane



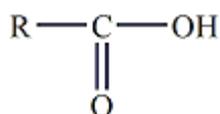
méthoxycyclopentane

6.1.5- Nomenclature des acides carboxyliques et dérivés :

Ce sont des dérivés qui ont pour structure générale :

**6.1.5.1- Acides carboxyliques :**

Un acide carboxylique est de formule générale :



Le suffixe de la famille est -anoïque, mais beaucoup d'acides portent un nom usuel. Le nom de ces composés est formé de « acide » en plus du nom de l'alcane correspondant en ajoutant le suffixe « oïque » tout en omettant le « e » de « ane ».

Exemples :

acide méthanoïque



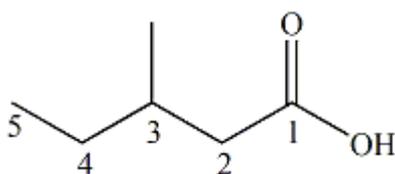
acide éthanoïque



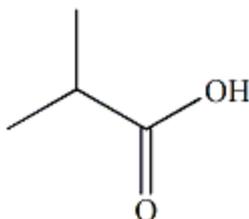
acide propanoïque

La fonction acide carboxylique est une fonction « terminale ».

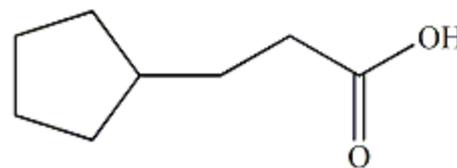
-Le carbone de la fonction sera numéroté 1. La numérotation est, ensuite, poursuivie sur la chaîne linéaire la plus longue.

Exemples :

acide 3-méthylpentanoïque



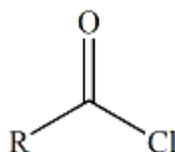
acide 2-méthylpropanoïque

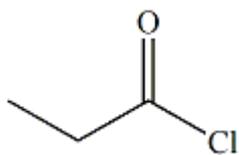


acide 3-cyclopentylpropanoïque

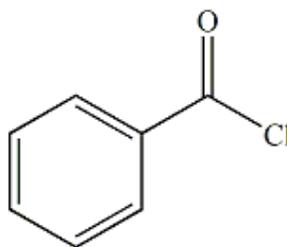
6.1.5.2- Chlorures d'acyle :

Le nom du chlorure d'acyle dérive du nom de l'acide correspondant. La terminaison « oïque » est remplacée par la terminaison « oyle ».

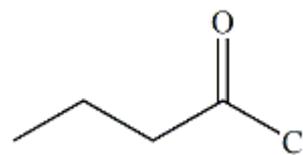


Exemples :

chlorure de propanoyle



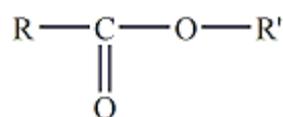
chlorure de benzoyle



chlorure de butanoyle

6.1.5.3- Esters :

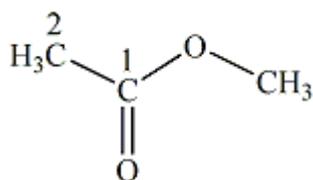
Un ester est caractérisé par l'enchaînement :



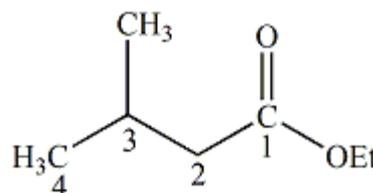
Le suffixe de la famille est -anoate d'alkyle.

Le carbone de la fonction -COO- porte l'indice 1.

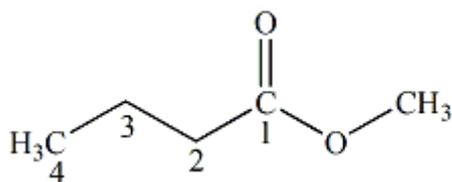
On numérote la chaîne de carbone la plus longue (donc pas du côté de l'oxygène -COO-).

Exemples :

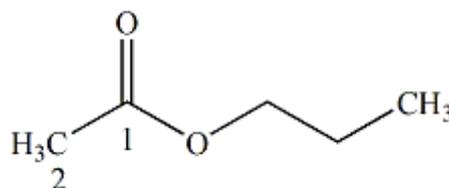
éthanoate de méthyle = acétate de méthyle



3-méthylbutanoate d'éthyle



butanoate de méthyle

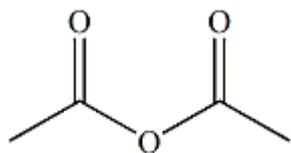


éthanoate de propyle = acétate de propyle

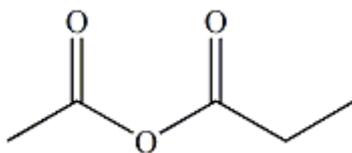
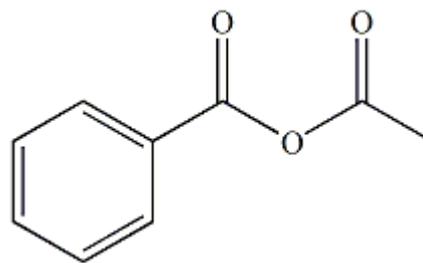
6.1.5.4- Anhydrides d'acide :

Un anhydride d'acide résulte de la « greffe » (avec élimination d'eau) de deux molécules d'acide carboxylique.

Le nom dérive de l'acide correspondant en remplaçant le terme « acide » par « anhydride ».

Exemples :

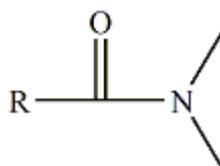
anhydride éthanoïque

anhydride éthanoïque
propanoïque

anhydride benzoïque éthanoïque

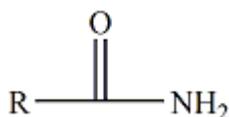
6.1.5.5- Amides :

Un amide est caractérisé par l'enchaînement :

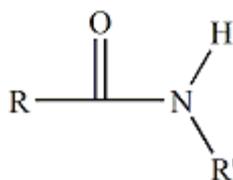


Le suffixe de la famille est « -amide ».

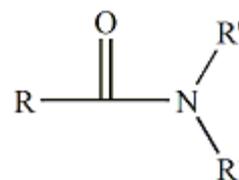
Comme les amines, ils peuvent être classés en trois familles selon le nombre d'hydrogènes portés par l'azote :



amide primaire

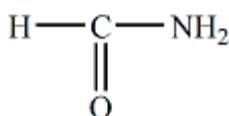


amide secondaire

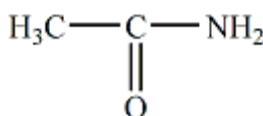


amide tertiaire

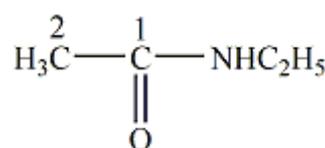
Le carbone du (C=O) est numéroté 1.

Exemples :

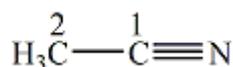
méthanamide = formamide



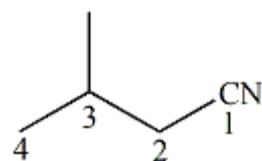
éthanamide = acétamide

N-éthyléthanamide
= N-éthylacétamide**6.1.5.6- Nitriles :**

Le suffixe de la famille est « -anenitrile ». Le nom dérive de celui de l'alcane correspondant (+ suffixe nitrile).

Exemples :

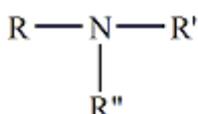
éthanenitrile = acétonitrile



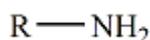
3-méthylebutanenitrile

6.1.6- Nomenclature des amines :

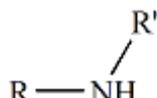
Les amines ou encore appelés alcanamines sont des composés comportant pour fonction un azote lié à des carbones ou à des hydrogènes. L'enchaînement général des amines est :



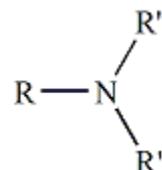
On distingue trois grandes classes d'amines, en fonction du nombre de carbones liés à l'azote :



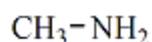
amine primaire



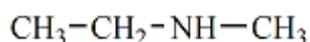
amine secondaire



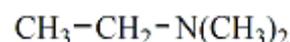
amine tertiaire

Exemples :

amine primaire



amine secondaire



amine tertiaire

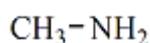
Le suffixe de la famille est « -anamine », ou « -an-x-amine », x étant l'indice de position du carbone lié à l'azote.

6.1.6.1- Amines I (R-NH₂) :

On choisie la chaîne de carbones la plus longue contenant le carbone relié à l'azote.

On affecte le plus petit indice possible d'abord au carbone relié à l'azote, puis aux substituants éventuels.

Les premiers termes sont la méthanimine (un carbone) et l'éthanamine (deux carbones).

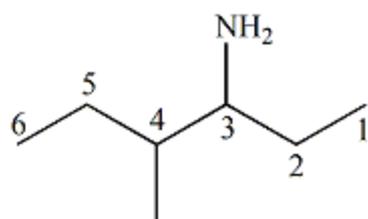


méthanimine ou méthylamine



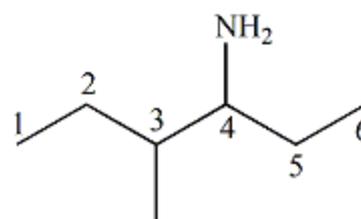
éthanamine ou éthylamine

Ainsi, on peut nommer le composé suivant :



4-méthylhexan-3-amine

et non pas



3-méthylhexan-4-amine

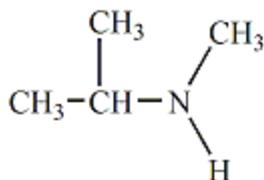
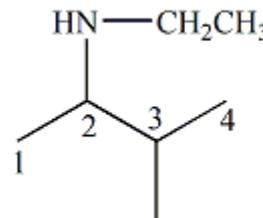
6.1.6.2- Amines secondaires (R-NH-R') et amines tertiaires (R)₃N :

La chaîne la plus longue contenant l'azote « -N » donne la racine du nom (alcan-x-amine où « x » est l'indice de position de l'azote) précédé du nom du substituant.

Le nom du substituant est précédé de *N*- pour bien indiquer qu'il est relié à l'azote.

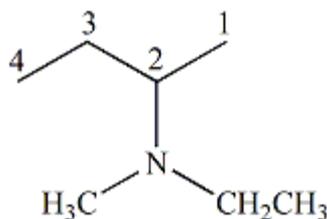
On énonce les noms des autres groupements devant celui de l'amine, dans l'ordre alphabétique.

Exemples :

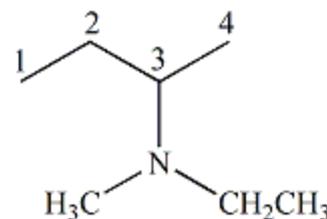
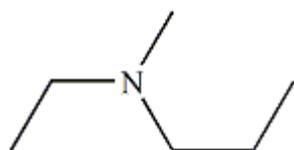
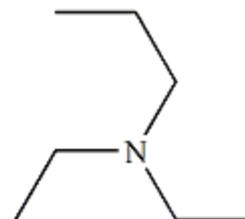
*N*-méthylpropan-2-amine*N*-éthyl-3-méthylbutan-2-amine

- Si les substituants alkyles sont identiques, on les nomme « *N,N*-di.....yl... ».

- La numérotation se fait toujours en attribuant le plus petit indice possible au carbone relié à l'atome d'azote N.

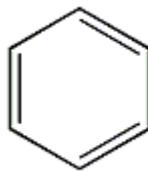
*N*-éthyl-*N*-méthylbutan-2-amine

et non pas

*N*-éthyl-*N*-méthylbutan-3-amine*N*-éthyl-*N*-méthylpropan-1-amine*N,N*-diéthylpropan-1-amine

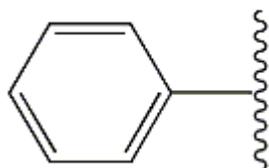
6.1.7- Nomenclature des dérivés substitués du benzène :

Le benzène a pour structure :

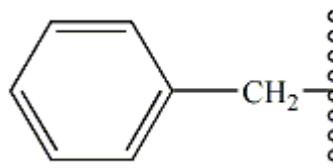


benzène, C_6H_6

Les substituants dérivés du benzène sont :



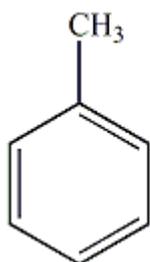
phényle ($-C_6H_5$, Ph-, $\phi...$)



benzyle ($-CH_2C_6H_5$)

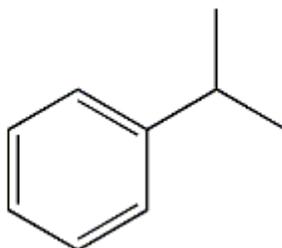
6.1.7.1- Dérivés monosubstitués :

Dans une molécule aromatique simple, le benzène devient la chaîne principale. On nomme en préfixe les noms des chaînes latérales greffées sur le benzène.

Exemples :

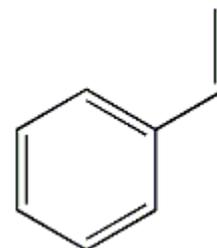
méthylbenzène

≡ toluène



isopropylbenzène

≡ cumène

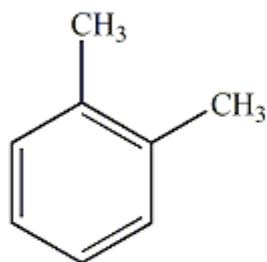


vinylbenzène

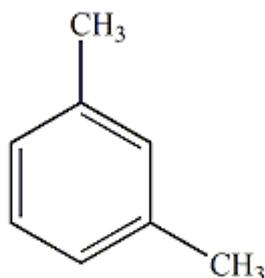
≡ styrène

6.1.7.2- Dérivés disubstitués :

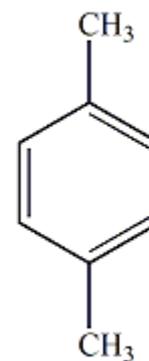
Les dérivés di-substitués du benzène peuvent exister sous trois formes isomères, pour lesquelles on emploie les préfixes ortho, méta et para, souvent abrégés en *o*, *m* et *p*, au lieu de « 1,2 », « 1,3 » et « 1,4 ».

Exemples :

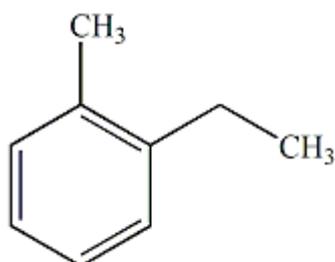
1,2-diméthylbenzène
 ≡ *o*-diméthylbenzène
 ≡ *o*-xylène



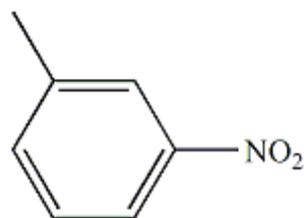
1,3-diméthylbenzène
 ≡ *m*-diméthylbenzène
 ≡ *m*-xylène



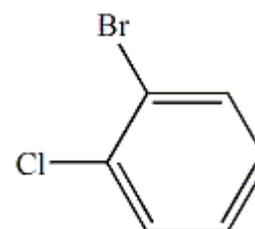
1,4-diméthylbenzène
 ≡ *p*-diméthylbenzène
 ≡ *p*-xylène



1-éthyl-2-méthylbenzène
 ≡ 2-éthyltoluène
 ≡ *o*-éthyltoluène



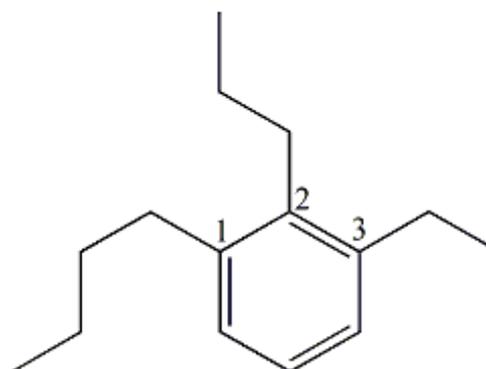
1-méthyl-3-nitrobenzène
 ≡ *m*-nitrotoluène



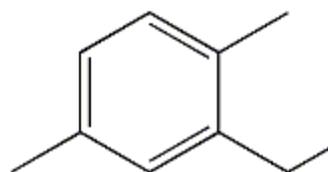
1-bromo-2-chlorobenzène
 ≡ *o*-bromochlorobenzène

6.1.7.3- Dérivés polysubstitués :

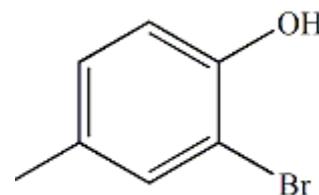
On numérote les carbones du benzène de façon à ce que l'ensemble des indices de position des substituants soit le plus faible possible.

Exemples :

1-butyl-3-éthyl-2-propylbenzène



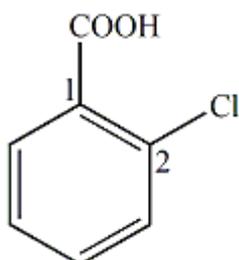
2-éthyl-1,4-diméthylbenzène



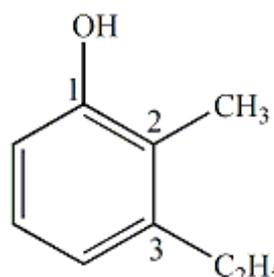
2-bromo-4-
méthylphénol

Quand le benzène porte une fonction, le carbone relié à cette fonction est obligatoirement numéroté 1.

Exemples :

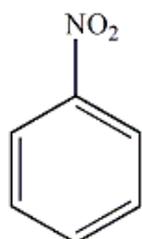


acide *o*-chlorobenzoïque
(acide 2-chlorobenzoïque)

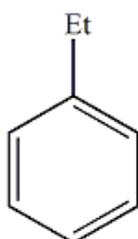


3-éthyl-2-méthylphénol

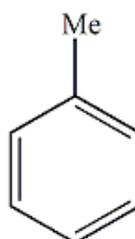
Exemples :



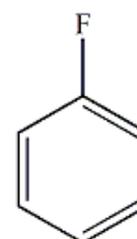
nitrobenzène



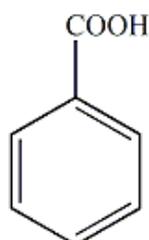
éthylbenzène



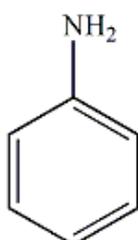
méthylbenzène (toluène)



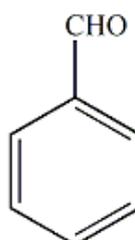
fluorobenzène



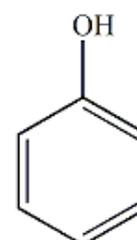
acide benzoïque



aniline



benzaldéhyde



phénol

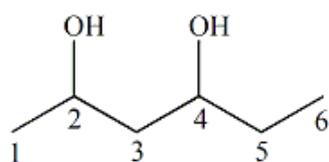
6.2- Nomenclature des composés plurifonctionnels :

On distingue deux catégories de composés plurifonctionnels ; des composés à groupements fonctionnels identiques et composés à groupements fonctionnels différents.

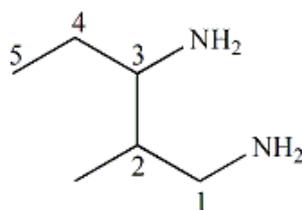
6.2.1- Plusieurs groupements fonctionnels identiques :

- On utilise les multiplicateurs di, tri, tétra, penta, hexa, etc. placés devant le suffixe de la fonction, précédés des indices de position des groupements fonctionnels.
- La chaîne principale est la chaîne de carbone la plus longue contenant soit tous les carbones de la fonction pour les fonctions qui en comportent un (-COOH, -CHO etc.), soit tous les carbones portant le groupement fonctionnel (pour les fonctions telles que -OH, -NH₂, etc.).
- On attribue les plus petits indices possibles aux carbones des fonctions (ou aux carbones qui portent le groupement fonctionnel).

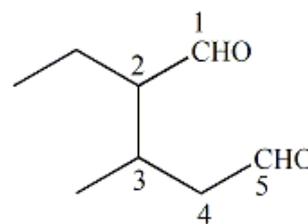
Exemples :



hexane-2,4-diol



2-méthylpentane-1,3-diamine

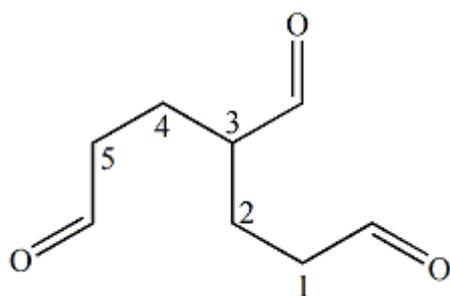


2-éthyl-3-méthylpentanedial

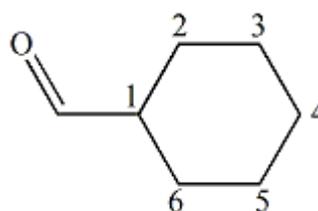
Remarques :

Dans le cas du propan-1-ol, par exemple, où on omet le « e ». Ce dernier est ajouté après « an », car il est suivi d'une consonne (exemple : hexane-2,4-diol).

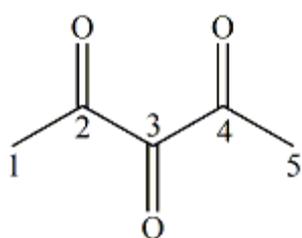
- Pour les molécules portant plus de deux fonctions aldéhyde ou pour les aldéhydes cycliques (fonction aldéhyde greffée à un cycle), on utilise le suffixe « carbaldéhyde ». Dans ce cas, le carbone de la fonction aldéhyde est déjà pris en compte dans le suffixe « carbaldéhyde » et ne sera pas considéré dans la numérotation lors de la nomenclature d'une molécule donnée.



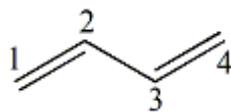
pentane-1,3,5-tricarbaldéhyde



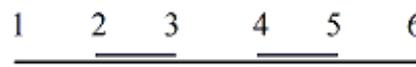
cyclohexanecarbaldéhyde



pentane-2,3,4-trione



buta-1,3-diène (butadiène)



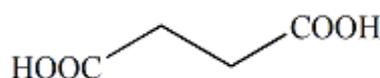
hexa-2,4-diyne

Remarque :

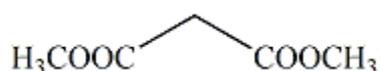
Dans le cas du but-2-ène, par exemple, on ajoute un « a » après « but » car suivi d'une consonne (butadiène).



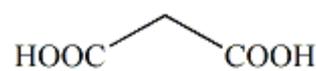
acide éthanedioïque
ou acide oxalique



acide butanedioïque
ou acide succinique



propanedioate de diméthyle
ou malonate de diméthyle



acide propanedioïque
ou acide malonique

6.2.2- Plusieurs groupements fonctionnels différents :

Une des fonctions sera prioritaire (voir tableau 4) et son suffixe figurera à la fin du nom. Les autres seront considérées comme des fonctions secondaires et elles figureront dans le nom en tant que substituant (dans le préfixe).

- La plus longue chaîne linéaire de carbones donne la racine du nom, et :

a- contient obligatoirement le carbone de la fonction prioritaire (ou le carbone la portant) ;

b- contient un maximum des liaisons multiples présentes (doubles ou triples) ;

c- ne contient pas forcément la ou les fonctions secondaires.

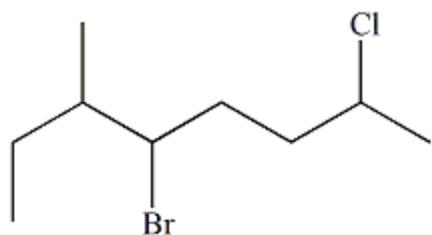
Tableau 4 : Le plus petit indice possible est attribué à la fonction prioritaire, puis au carbone sp^2 (double liaison) ou sp (triple liaison), pour l'indication de l'insaturation éventuelle puis aux substituants.

	Fonctions		Préfixe non prioritaire	Suffixe prioritaire
Fonctions trivalentes	1- Acides carboxyliques	-COOH		acide....oïque
	2- Esters	-COOR		..oate de R(alkyle)
	3- Amides	-CONH ₂		...amide
	4- Nitriles	-C≡N	Cyano...nitrile
Fonctions divalentes	5- Aldéhydes	-CHO	Formyl...	...al
	6- Cétones	-CO-	Oxo...	...one
Fonctions monovalentes	7- Alcools	-OH	Hydroxy....	...ol
	8- Amines	-NH ₂	Amino...	...amine

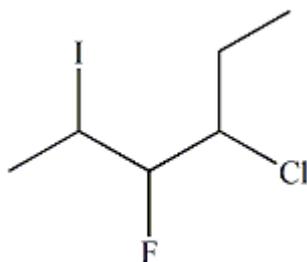
N.B : Les halogènes ne sont jamais prioritaires, ils sont toujours désignés par des préfixes « halogéno ».

-F fluoro -Cl chloro
-Br bromo -I iodo

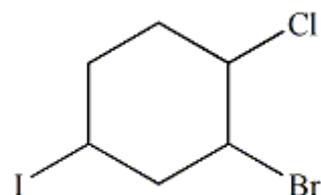
Exemples :



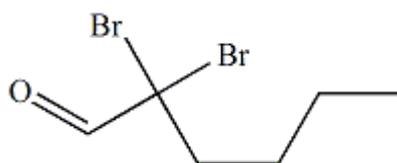
5-bromo-2-chloro-6-méthyloctane



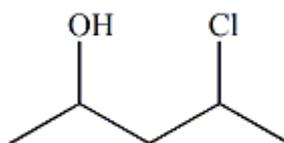
4-chloro-3-fluoro-2-iodohexane



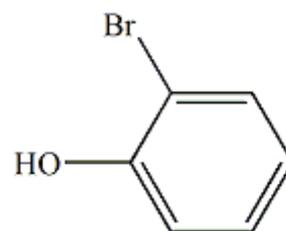
2-bromo-1-chloro-4-iodocyclohexane



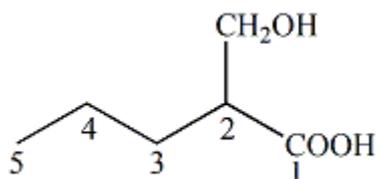
2,2-dibromohexanal



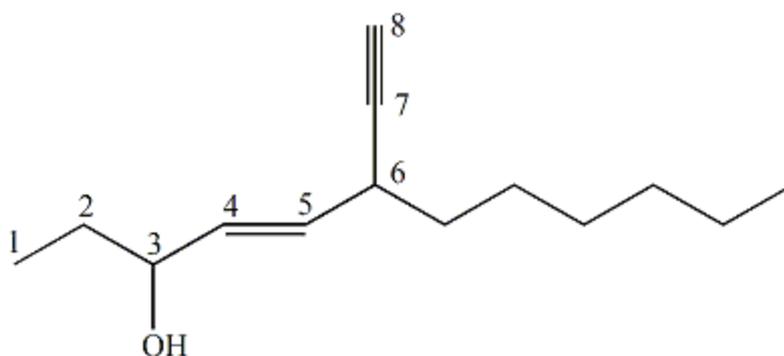
4-chloropentan-2-ol



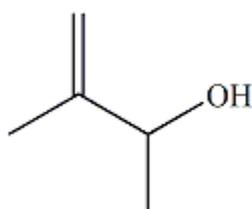
2-bromophénol



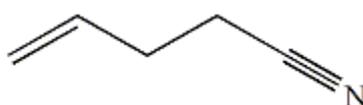
acide 2-(hydroxyméthyl)
pentanoïque



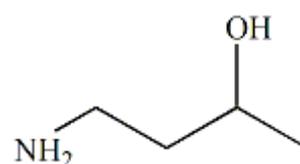
6-hexyloct-4-én-7-yn-3-ol



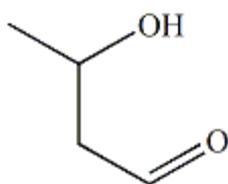
3-méthylbut-3-én-2-ol



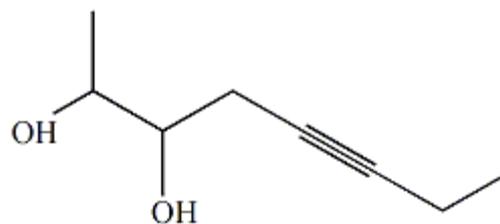
pent-4-ènenitrile



4-aminobutan-2-ol



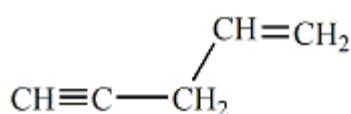
3-hydroxybutanal



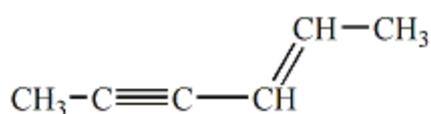
oct-5-yne-2,3-diol

Remarque :

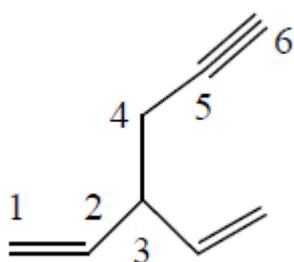
Dans le nom, l'indication d'une double liaison (èn) est placée avant l'indication de la triple liaison (yne), on parle d'ailleurs d'« ényne ».

Exemples :

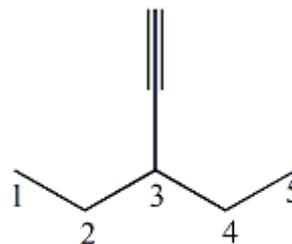
pent-1-én-4-yne



hex-2-én-4-yne et non pas hex-4-én-2-yne



3-vinylhex-1-én-5-yne

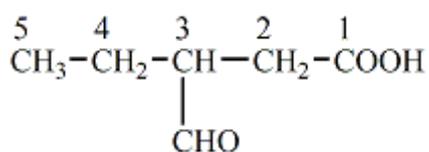


3-éthynylpenta-1,4-diène

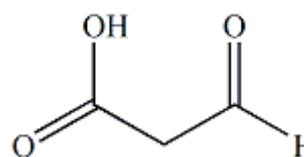
Pour ce dernier composé, au maximum deux liaisons multiples peuvent être comprises dans la chaîne principale : une double + une triple, ou les deux doubles. Le nombre de carbones est équivalent dans les deux cas (C5). Dans ce cas, on donne la priorité à la double liaison.

Remarque :

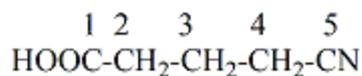
Si l'aldéhyde se trouve en présence d'un autre groupement fonctionnel considéré comme prioritaire, son groupement carbonyle (C=O), portera le préfixe « -oxo » dans le cas où son carbone fait partie de la chaîne principale -(C) HO ou « -formyl » dans le cas où il n'en fait pas partie -CHO.

Exemples :

acide 3-formylpentanoïque

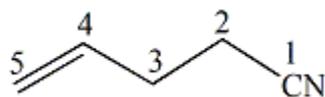
acide 3-oxopropoïque
ou acide 2-formyléthanoïque

Dans l'acide 3-oxopropanoïque, il y a deux possibilités de nomenclature. Dans le cas de « acide 2-formyléthanoïque » le terme « formyl » le carbone de ce groupe est déjà indiqué dans le préfixe, n'est donc pas pris en compte dans la chaîne principale. Par contre, dans le cas de « acide 3-oxopropanoïque » le terme « oxo » ne comporte pas ce carbone est donc sera pris en considération lors de la nomenclature.



acide 4-cyanobutanoïque

Dans l'acide 4-cyanobutanoïque, le terme « cyano » représente le groupe -CN , et le carbone de ce groupe est déjà indiqué dans le préfixe. Il n'est donc pas pris en compte dans la chaîne principale.



pent-4-ènenitrile

Pour le cas du pent-4-ènenitrile, ici la fonction prioritaire est bien le nitrile par rapport à l'alcène, il n'est plus une fonction secondaire et dans ce cas-là le carbone du « -CN » sera pris en compte lors de la nomenclature.

Références :

- [1] Evelyne Chelain, Nadège Lubin-Germain, Jacques Uziel, Maxi-fiches. Chimie organique, 3^{ème} Édition, DUNOD, 2015.
- [2] Nadège-Lubin Germain, Jacques Uziel, Chimie organique en 25 fiches, DUNOD, 2008.
- [3] Pierre Krausz, Rachida Benhaddou, Robert Granet, Mini manuel de chimie organique, 2^{ème} Édition, DUNOD, 2008.
- [4] Françoise Rouquérol, Gilberte Chambaud, Roland Lissillour, Exercices résolus de chimie physique, 3^{ème} Édition, DUNOD, 2008.
- [5] Paul Depovere, Aide-mémoire de Chimie organique, DUNOD, 2006.
- [6] Hervé Galons, Chimie Organique - Pharma essentiel du cours et exos, 3^{ème} Édition, MASSON, 2007.
- [7] Jonathan Clayden, Nick Greeves, Stuart Warren, Peter Wothers, Chimie Organique, De BOECK, 2003.
- [8] René Milcent, Chimie organique, Stéréochimie, entités réactives et réactions, EDP Sciences, 2007.
- [9] William A. Johnson, Invitation à la chimie organique, De BOECK, 2002.
- [10] Sylvain Robert, Notes de cours Chimie Organique 1, COR-1001, Qu'pla, Automne 2000.
- [11] André Durupthy, Odile Durupthy, Rosine Fanguet, Magali Giacino, Alain Jaubert, Objectif prép CHIMIE, HACHETTE, 2008.
- [12] Karim Slama, Chimie générale et organique, Édition WOLTERS KLUWER, 2000.
- [13] Richard Huot, Gérard-Yvon Roy, Chimie Organique : Notions fondamentales, Exercices résolus, 5^{ème} édition, Éditions Saint-Martin, 2011.
- [14] Paul Arnaud, Cours de chimie organique, 14^{ème} Édition, Gauthier-Villars, 1989.
- [15] Colette Ouahes, Chimie Organique, sciences biomédicales et sciences de la nature, Office des publications universitaires (OPU), 2003.
- [16] Yamina Tchoulak-Dahoun, Principaux éléments de la nomenclature des composés chimiques, Office des Publications Universitaires (OPU), 2004.
- [17] Élise Marche, Chimie organique-UE1, 4^{ème} Édition, DUNOD, 2013.
- [18] Pierre Krausz, Rachida Benhaddou, Robert Granet, Mini manuel de chimie organique, Cours + Exos, 2^{ème} Édition, DUNOD, Paris, 2012.
- [19] Élise Marche, Chimie organique-UE1, 1^{ère} Année santé, 3^{ème} Édition, EdiScience, 2013.
- [20] Harold Hart, Leslie E. Craine, David J. Hart, Christopher M. Hadad, Chimie organique 1, 12^{ème} Édition, DUNOD, Paris, 2008.

[21] Élise Marche, Fiches de révision en chimie générale, Rappels de cours, QCM et QROC corrigés, EdiScience, DUNOD, Paris, 2008.

[22] Adam Carter, Tiffany Culver, Robert Cichewicz, Practice Problems in Biomedical Organic Chemistry: Self-Guided Problems and Answers for Students in Bioorganic and Organic Chemistry, Volume I. (1st Edition), 2016.

[23] John D. Robert, Marjorie C. Caserio, Basic Principles of Organic Chemistry, 2nd Edition. W. A. Benjamin, Inc., Menlo Park, CA, 1977.

Chapitre 2 :

Stéréochimie

Introduction :

La stéréochimie précise plus particulièrement la disposition spatiale des atomes dans les molécules. C'est une étude tridimensionnelle des arrangements dans l'espace des atomes d'une structure donnée (constitution bien définie).

Le nombre des atomes connus à présent est relativement petit par rapport aux molécules qui existent déjà et d'autres qui ont été synthétisées. Ceci fait que pour une même formule brute donnée, plusieurs molécules peuvent se présenter. Afin de bien différencier ces dernières, on a recours à leur représentation dans l'espace. D'où la naissance de ce qu'on appelle la stéréochimie qui a pour objet l'étude des propriétés dépendant de la géométrie des molécules. Cette discipline donne une large description spatiale des molécules en se basant sur les notions de conformation et configuration tout en précisant la disposition des atomes dans l'espace et la façon dont celle-ci peut varier au cours du temps. L'analyse conformationnelle, basée sur l'étude des degrés de liberté des différents mouvements possibles, cherche à connaître le degré de flexibilité pour trouver les formes les plus stables ayant une énergie plus faible. L'analyse des configurations, qui nécessite une barrière d'énergie importante pour passer d'une configuration à l'autre, permet de distinguer les structures des stéréoisomères et aussi d'établir les relations d'énantiomérisation et de diastéréoisomérisation.

L'activité optique est aussi traitée dans ce chapitre. A titre d'exemple, la molécule d'ibuprofène possède un centre chiral. Par conséquent, deux isomères optiques sont possibles : la forme (S)-ibuprofène et la forme (R)-ibuprofène.

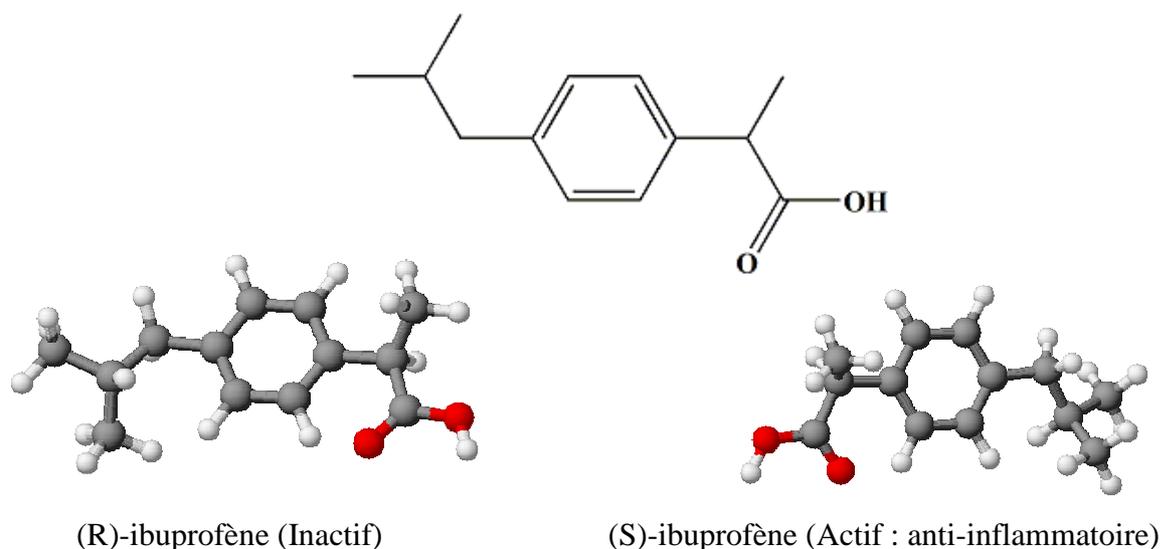


Figure 1 : Structure chimique des deux formes énantiomères de l'ibuprofène

Les deux isomères optiques de l'ibuprofène présentent des effets biologiques différents. L'isomère (S) a un grand intérêt dans la médecine car il est pharmacologiquement actif et

constitue un analgésique et anti-inflammatoire. Par contre, la configuration R, quant à elle, est inactive.

Dans ce chapitre, les rappels de cours traitant essentiellement la stéréochimie ont été abordés en détail.

1. Isomérisation :

1.1 Les différents types d'isomérisation :

Les différents types d'isomérisation sont regroupés dans l'organigramme suivant :

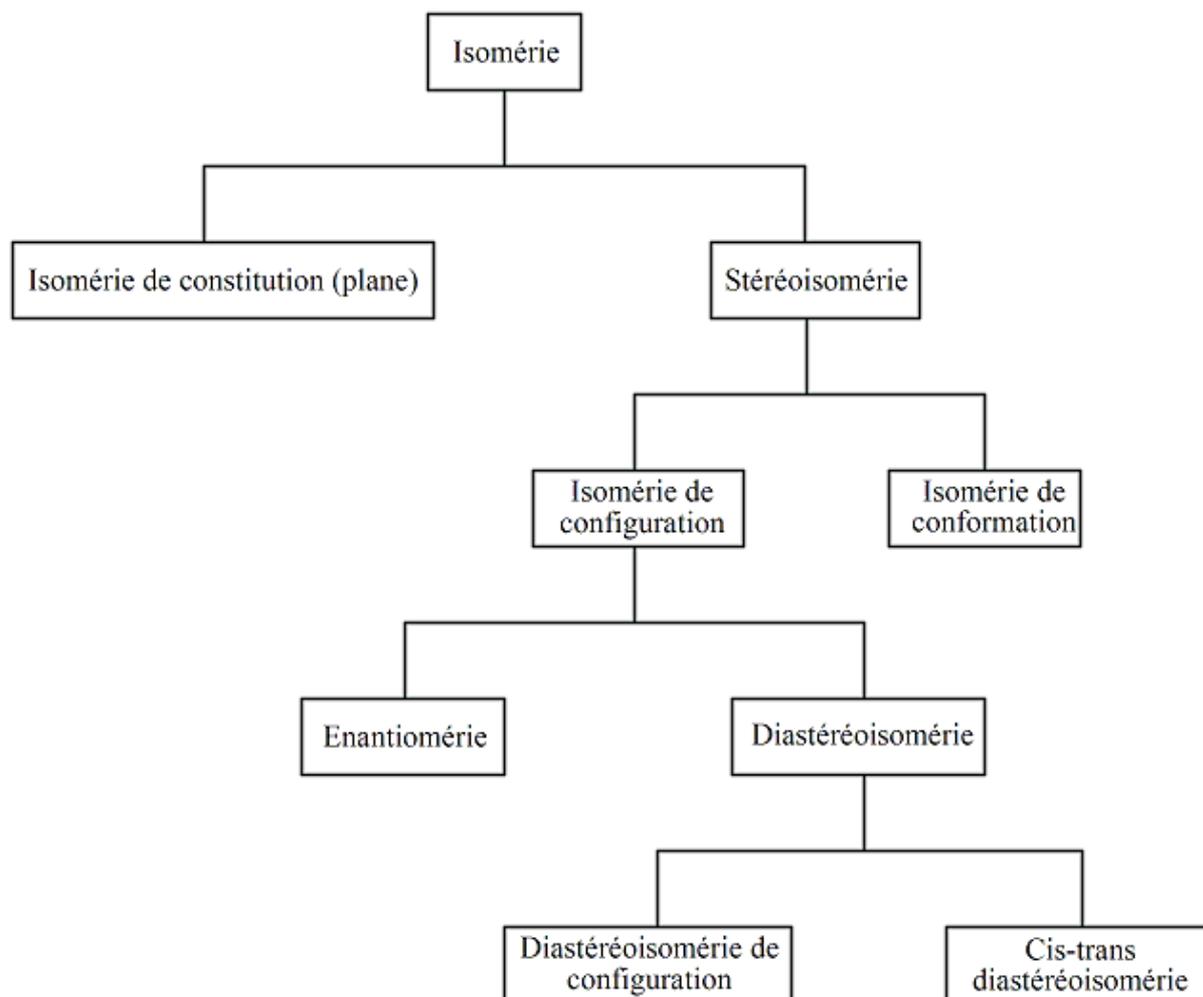


Figure 2 : Organigramme des différents types d'isomérisation

Isomères :

Molécules qui possèdent la même formule brute mais des formules développées différentes (ordre et nature de liaison, arrangement).

Il y a deux grands types d'isomérisation: isomérisation plane et stéréoisomérisation.

a- Isomères de constitution (plane) :

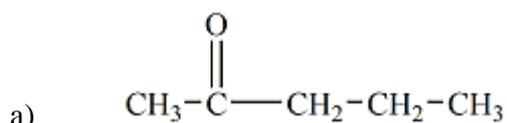
Ce type d'isomérisation est aussi encore appelé plane. Les atomes sont reliés de façon différente entre eux.

Exemples :**b- Stéréoisomères :**

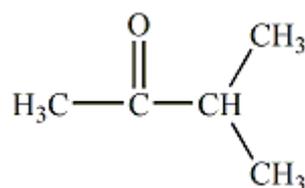
Les atomes des molécules sont connectés de façon identique, mais leurs géométries sont différentes.

1.2 Isomérisation de constitution :**1.2.1- Isomérisation de squelette ou de chaîne :**

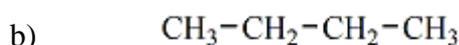
Les composés ne diffèrent que par leur chaîne carbonée (ramification).



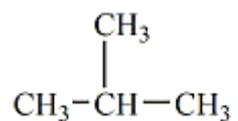
pentan-2-one



3-méthylbutan-2-one



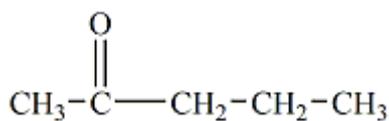
butane



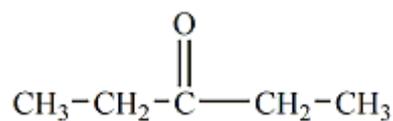
2-méthylpropane

1.2.2- Isomérisation de position :

Les composés diffèrent par la position d'une fonction.



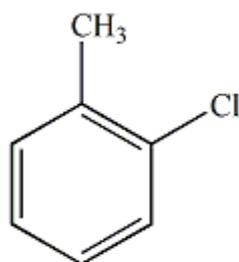
pentan-2-one



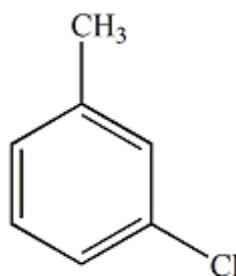
pentan-3-one

Remarque :

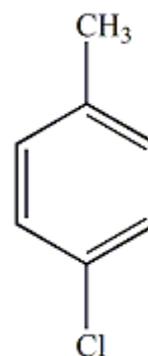
Les isomères de position sont également rencontrés dans le cas de noyaux benzéniques polysubstitués.



ortho



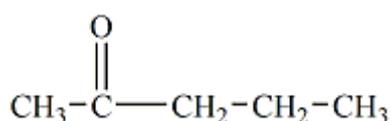
méta



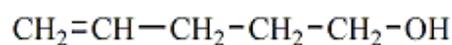
para

1.2.3- Isomérisation de fonction :

Les composés diffèrent par la nature d'une fonction.



pentan-2-one



pent-4-én-1-ol

1.2.4- Tautomérie :

On appelle tautomères des isomères de fonction qui coexistent en équilibre chimique. On peut passer de l'un à l'autre réversiblement.

a- équilibre cétone-énol :**b- équilibre énamine-imine :****1.3- Calcul du nombre d'insaturations :**

Le degré (nombre) d'insaturation correspond au nombre de liaisons π et de cycles présents dans une molécule.

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

$$N_i = (2n_C + 2 - n_H + n_N - n_X)/2$$

Avec :

n_C : le nombre d'atomes de carbone

n_H : le nombre d'atomes d'hydrogène

n_N : le nombre d'atomes d'azote

n_X : le nombre d'atomes d'halogène

N_i : le nombre d'insaturations ou de cycle

Remarque :

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

Exemples :

1- C_5H_{12} :

$N_i = (2n_C + 2 - n_H + n_N - n_X)/2 = (2 \times 5 + 2 - 12)/2 = 0$ insaturation, alors la molécule est saturée.

2- C_5H_{10} :

$N_i = (2n_C + 2 - n_H + n_N - n_X)/2 = (2 \times 5 + 2 - 10)/2 = 1$ insaturation, on dit que ce composé possède une double liaison ou un cycle.

3- $C_6H_9BrO_2$:

$N_i = (2n_C + 2 - n_H + n_N - n_X)/2 = (2 \times 6 + 2 - 9 - 1)/2 = 2$ insaturations, donc, on peut tirer les possibilités suivantes :

- deux doubles liaisons ou une triple liaison
- une double liaison + un cycle
- ou bien deux cycles

2. Représentation des molécules organiques :

En chimie, il y a différentes façons de représenter une molécule organique.

2.1- La représentation de Cram (projective ou Coin Volant) :

La représentation de Cram permet de visualiser les molécules organiques dans l'espace.

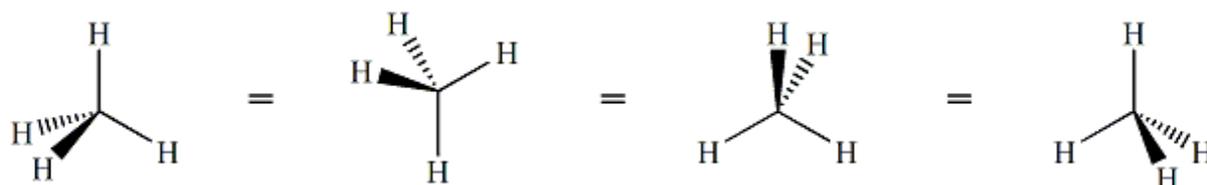
- Les liaisons dans le plan de feuille en trait plein tout en respectant les angles de liaison

- Les liaisons en avant par un triangle allongé plein 

- Les liaisons en arrière par des traits pointillés 

Exemple :

-Le méthane : CH_4



2.2- La représentation en perspective ou cavalière :

Les liaisons sont représentées par des segments qui représentent la perspective de la molécule.

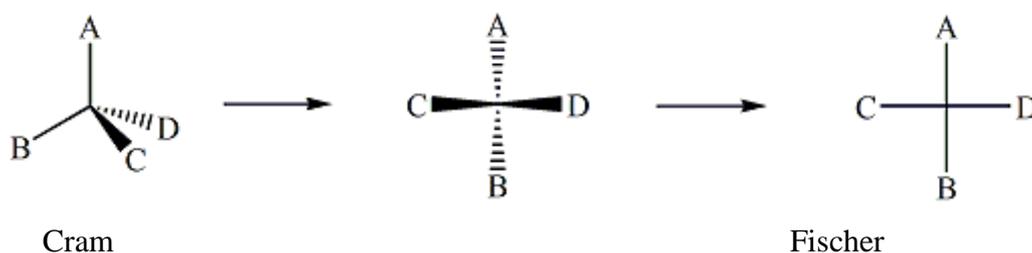
Elle est utilisée pour représenter les molécules cycliques surtout le cyclohexane et ses dérivés.

Exemple :



2.3- La projection de Fischer :

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



Les traits verticaux représentent les liaisons en arrière du plan de la figure.

Les traits horizontaux représentent les liaisons en avant du plan de la figure.

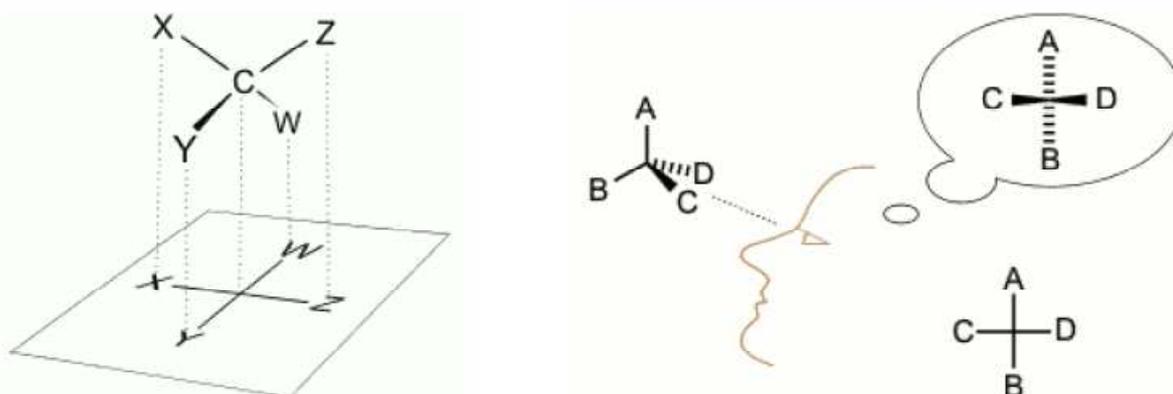


Figure 3 : Passage de la représentation de Cram à Fischer

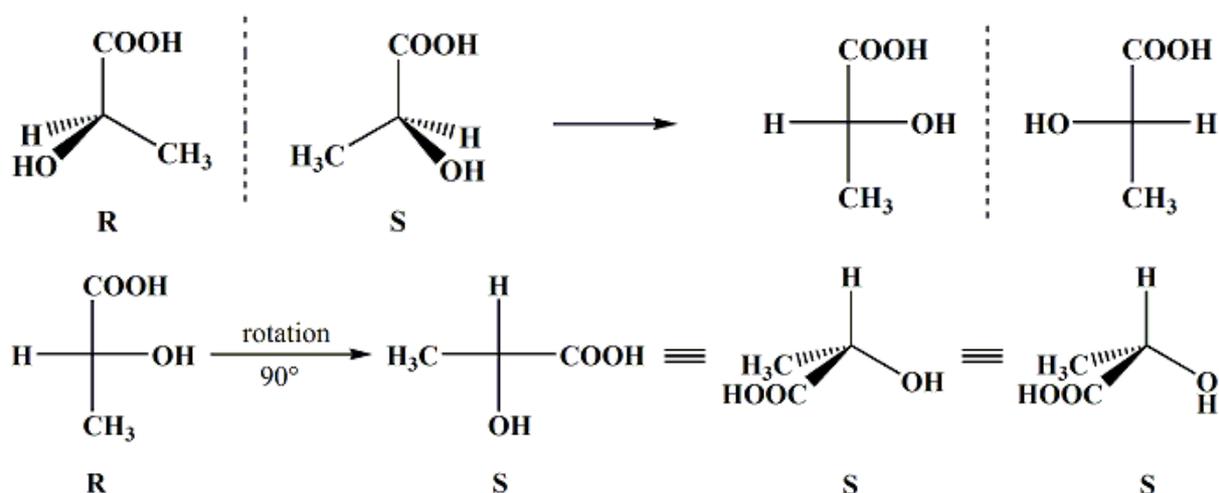
La chaîne carbonée la plus longue est placée verticalement et numérotée de haut en bas.

Le chaînon de plus faible indice (le plus souvent associé au carbone le plus oxydé) est placé en haut.

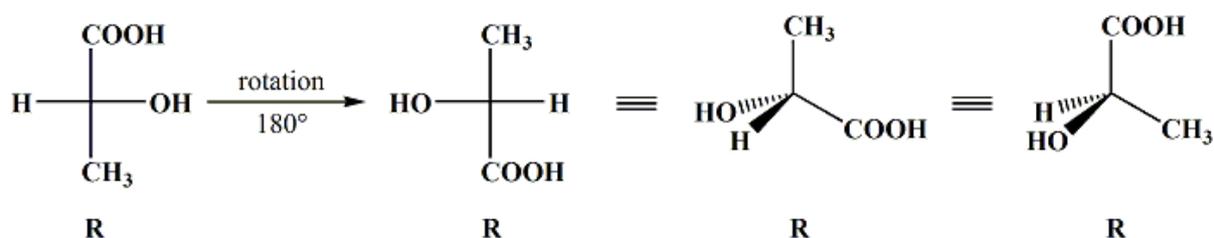
Remarque :

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

Exemple : L'acide lactique



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



Une rotation de 180° ne change pas un isomère.

2.4- La projection de Newman :

La projection de Newman est utilisée pour montrer la disposition relative des liaisons formées par deux atomes de carbone adjacents.

La molécule est regardée selon l'axe de la liaison étudiée.

La molécule est projetée dans le plan de la feuille. L'atome de devant représenté par un cercle, celui de derrière est masqué par celui de devant.

Exemple : Molécule d'éthane

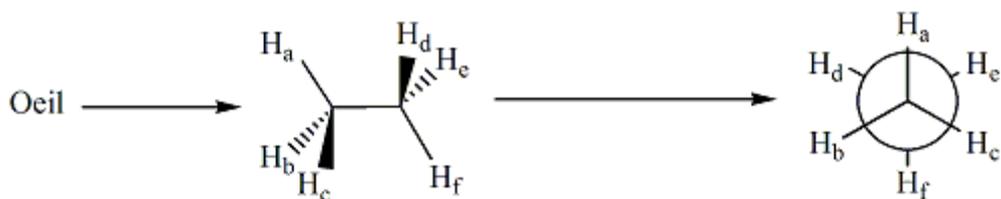


Figure 4 : Projection de Newman

3. La stéréoisomérisation :

3.1- Stéréoisomérisation de conformation :

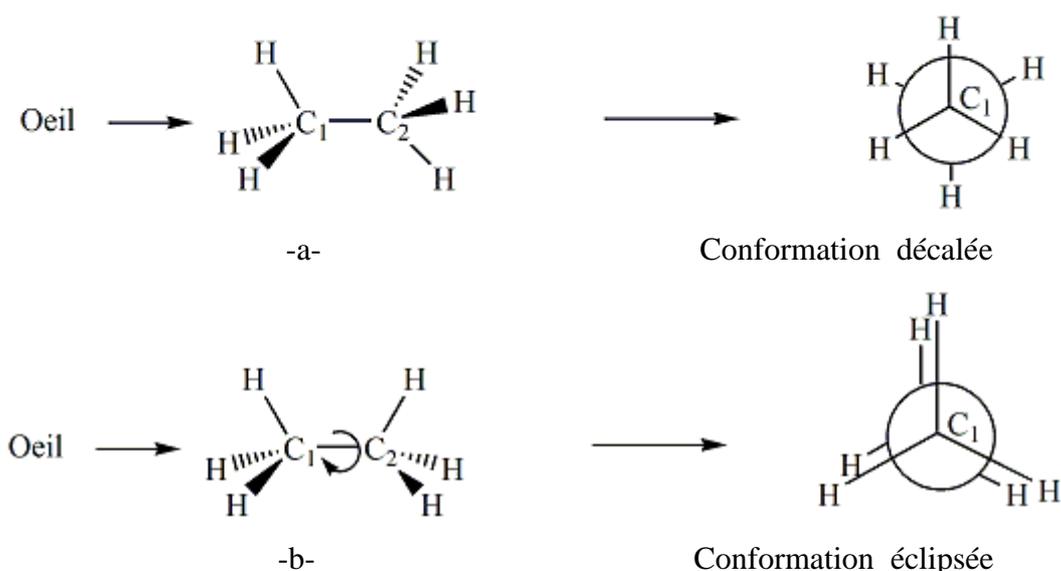
a- Définition :

Des structures spatiales que peut prendre une molécule et qui ne diffèrent que par rotation autour de ses liaisons simples sont appelées conformations de la molécule (ou conformères).

b-Analyse conformationnelle :

C'est l'étude des équilibres entre les différentes conformations d'une même molécule. La barrière d'énergie à franchir pour passer d'une conformation à l'autre est faible, ce qui explique que les molécules tournent librement autour de la liaison C-C.

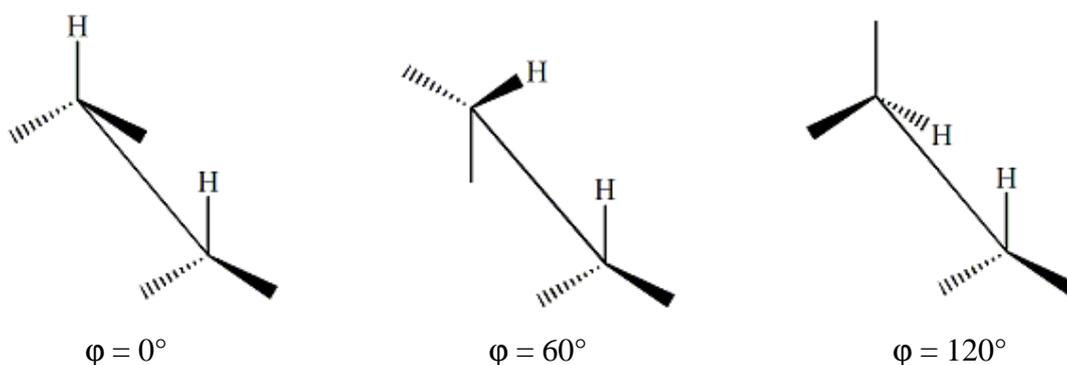
En d'autres termes, l'analyse conformationnelle est l'étude des stabilités relatives des différentes conformations en analysant leurs énergies potentielles respectives.

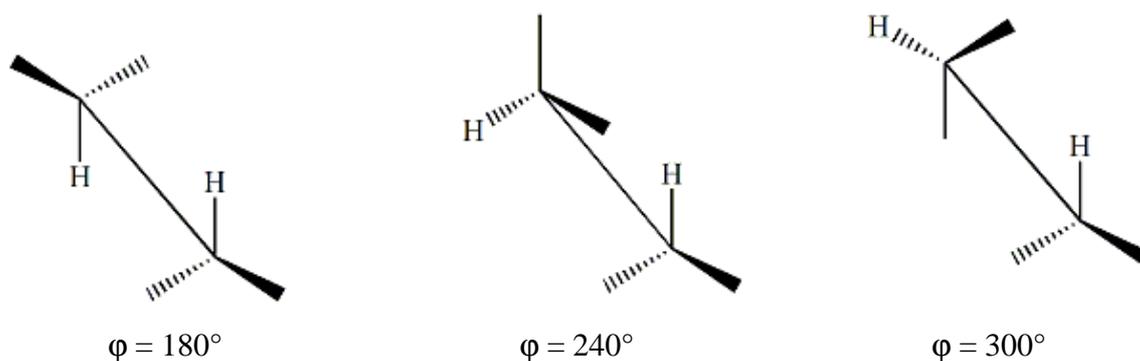
3.1.1- Cas des hydrocarbures linéaires :**a- Conformations de l'éthane :**

L'éthane éclipsé présente la conformation la moins stable (énergie potentielle maximale), tandis que, l'éthane décalé a la conformation la plus stable (énergie potentielle minimale). Les deux conformères a et b sont des stéréoisomères de conformation.

A température ambiante, il y a libre rotation autour de la liaison simple. Le passage de l'un à l'autre se fait sans rupture de liaison.

La valeur de l'énergie potentielle de la molécule varie en fonction de l'angle dièdre φ entre deux liaisons C – H prises comme référence. Elle est de l'ordre de 12 kJ lorsque les atomes sont en vis-à-vis.





La variation de l'énergie potentielle en fonction de φ est :

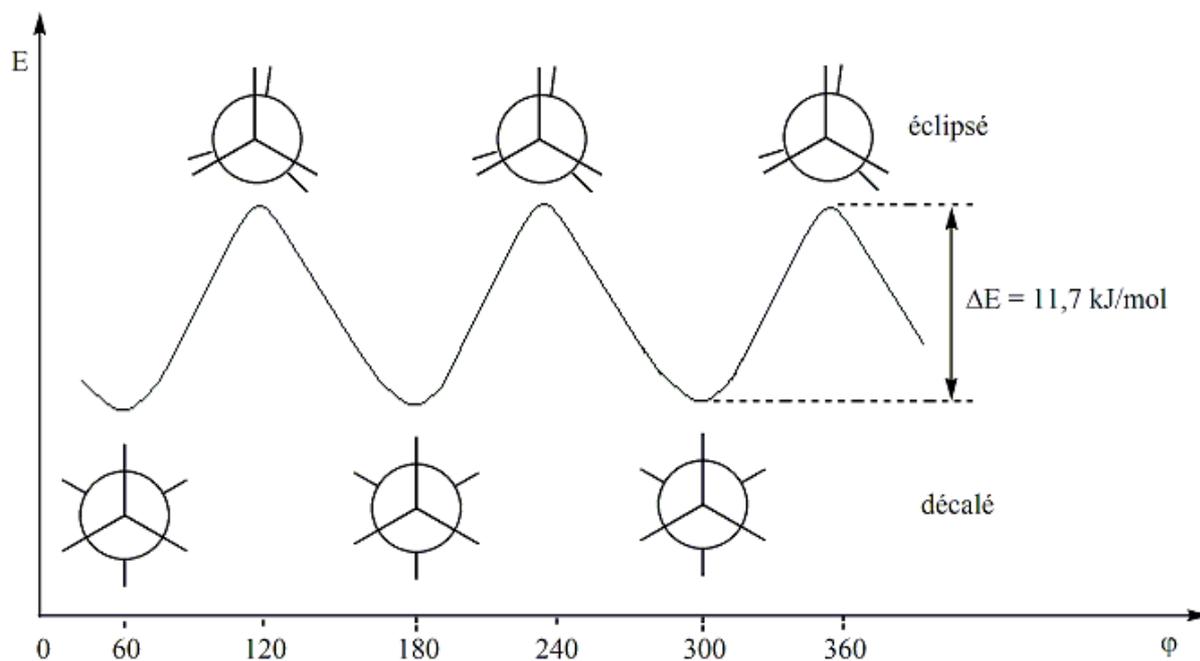
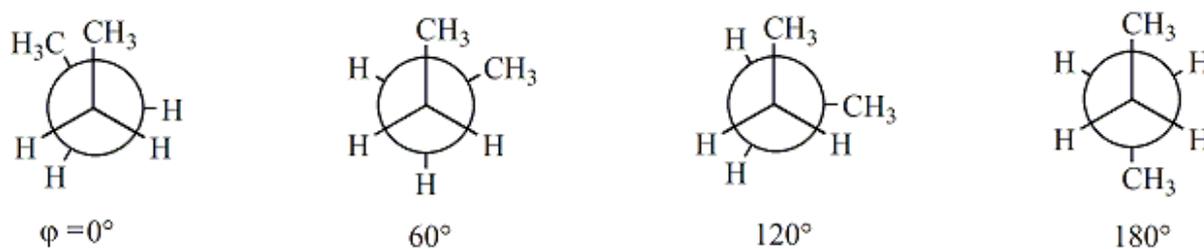


Figure 5 : Niveaux d'énergie potentielle molaire relatifs de quelques conformations remarquables de l'éthane.

b- Conformation du butane :

Dans le cas du butane, par rotation autour de la liaison C_2-C_3 , on distingue quatre conformères d'énergies et de symétries particulières.



La variation d'énergie de formation est maintenant la suivante :

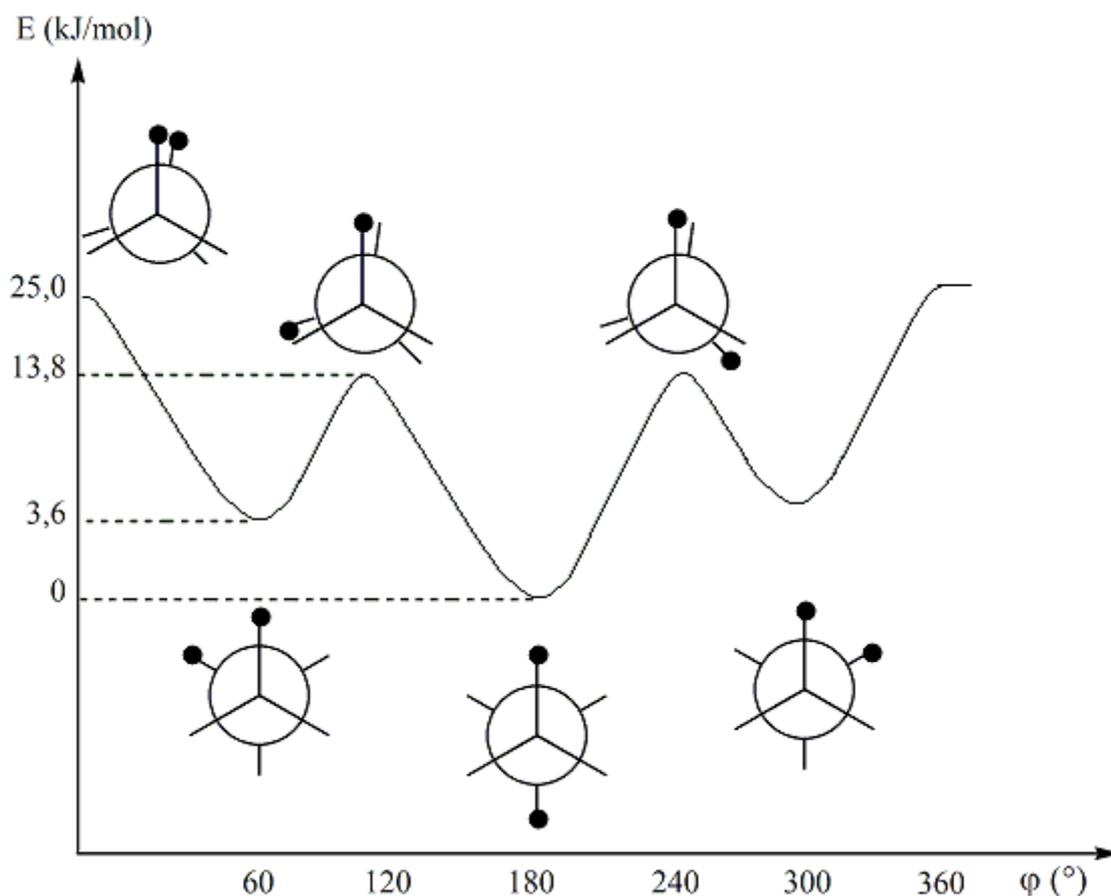
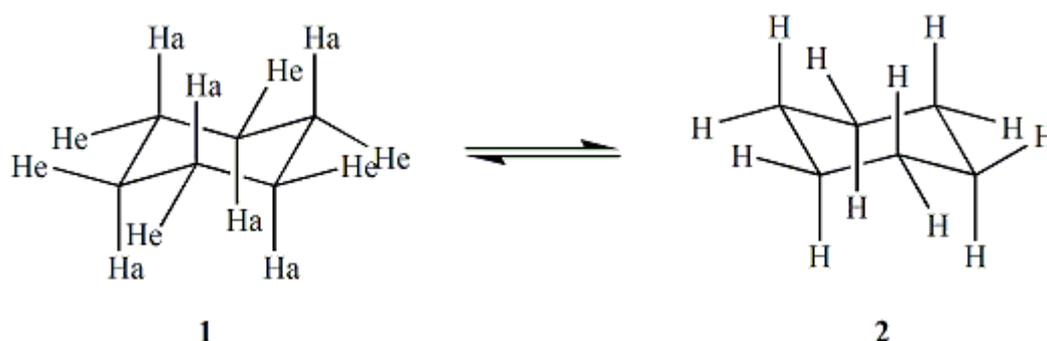


Figure 6 : Niveaux d'énergie potentielle relatifs de quelques conformations remarquables du butane.

3.1.2- Cas des cycles : Cyclohexane

Il existe deux conformations privilégiées pour le cyclohexane : la conformation chaise et la conformation bateau.

a- La forme chaise :



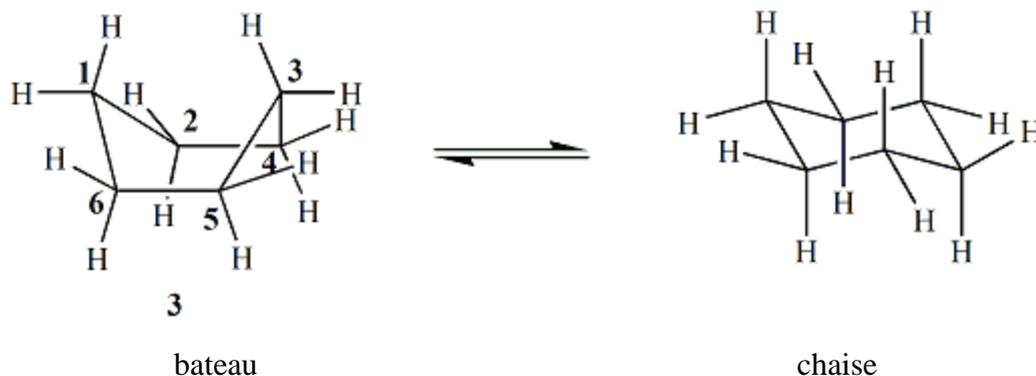
Dans la conformation chaise il y a deux types de liaisons C-H :

- six liaisons perpendiculaires au plan moyen du cycle, sont dites liaisons axiales (Ha) ;
- six liaisons qui s'étendent latéralement hors du cycle, sont dites équatoriales (He).

Il y a un équilibre d'inversion entre les deux formes chaises 1 et 2 en passant par la conformation bateau 3 (voir ci-dessous).

Au cours de cette inversion, toutes les liaisons axiales deviennent équatoriales et toutes les liaisons équatoriales deviennent axiales.

b- La forme bateau :



Dans la représentation en perspective, les quatre atomes de carbone C2 ; C4 ; C5 et C6 sont dans le même plan.

Les deux autres sont au dessous et au dessus de ce plan pour la forme chaise et au dessus de ce plan pour la forme bateau.

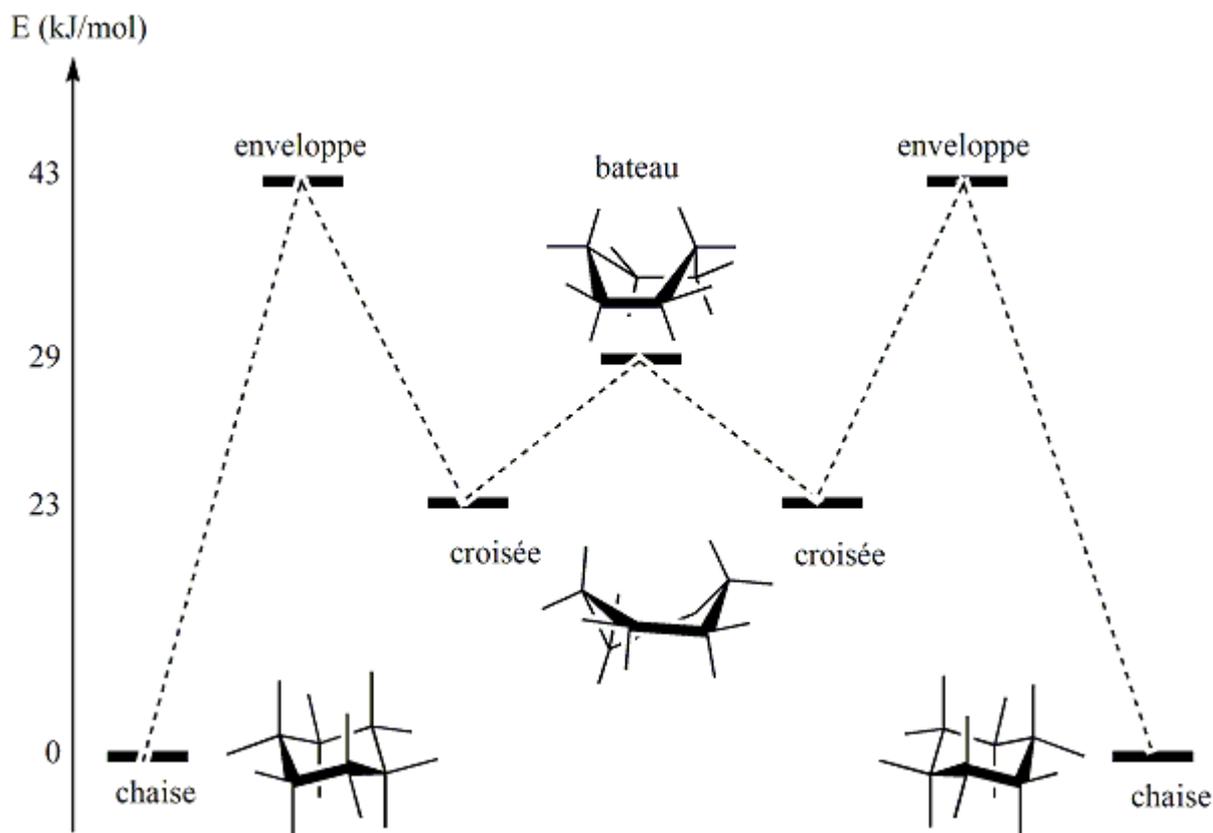


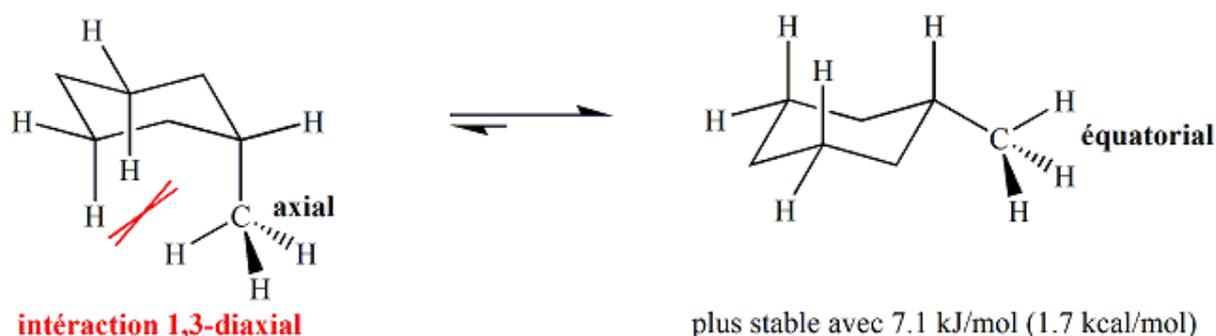
Figure 7 : Niveaux d'énergie potentielle relatifs de quelques conformations du cyclohexane.

Ce diagramme fait apparaître plusieurs conformères : les conformations chaises et croisées. Les conformations « bateaux » et « enveloppes » sont des maxima de la courbe d'énergie potentielle. Pour passer d'une conformation chaise à une autre, le cyclohexane passe par des conformations moins stables. Le niveau d'énergie particulièrement bas du cyclohexane en conformation chaise par rapport aux autres conformations permet de dire qu'à température ambiante, la population de cette conformation est importante.

En effet, la conformation bateau est une forme éclipsée alors que la conformation chaise est une forme décalée. Cette dernière est donc la plus stable.

Par la suite, on n'étudiera que cette conformation. Il ne faut cependant pas en conclure que les autres conformations ne sont pas accessibles dans des cas particuliers : de nombreuses molécules polycycliques rigides sont bloquées dans les conformations « bateau » et « croisée ».

3.2- Interaction diaxiale 1,3 :



Le substituant « méthyle » en position axiale interfère avec les hydrogènes axiaux en position 3 (C3) et 5 (C5).

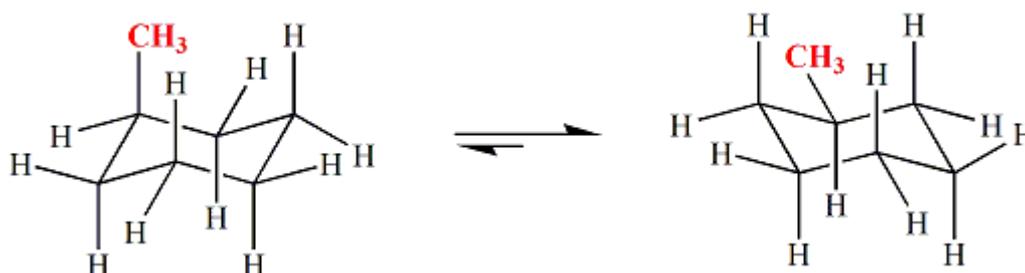
Cette interférence est dite : interaction diaxiale 1,3.

Remarque :

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

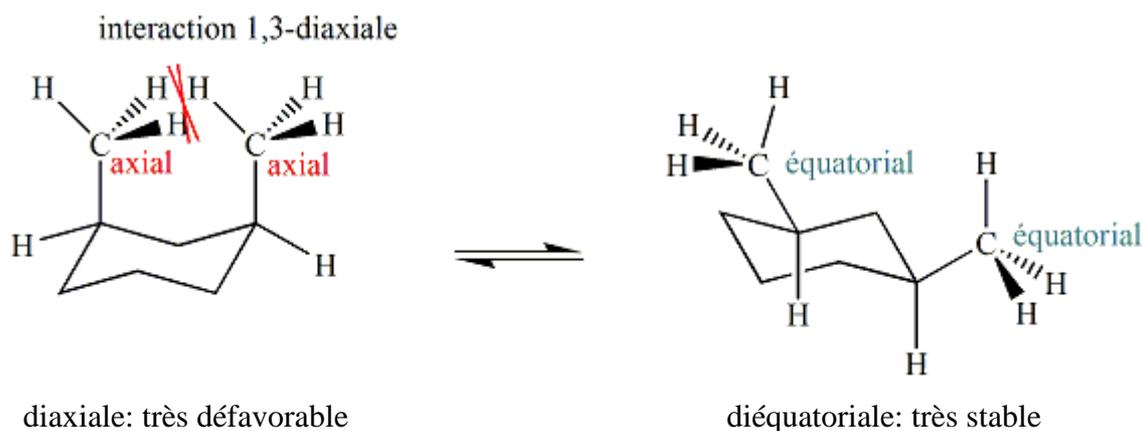
3.3- Cas d'un cyclohexane monosubstitué :

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

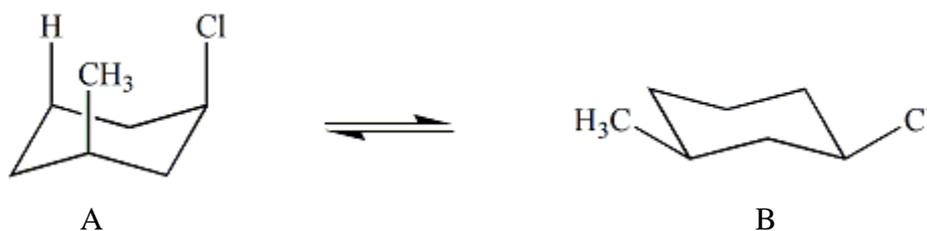


3.4- Cas d'un cyclohexane disubstitué :**Exemple 01 :** *Cis*-1,3-diméthylcyclohexane

Cis-1,3-diméthylcyclohexane peut avoir les deux méthyles en position axiale (a, a) ou tous les deux en position équatoriale (e, e) comme il peut avoir les couples méthyles en position (a, e) et (e, a) d'égale énergie mais moindre que celle de (a, a) et plus grande que celle de (e, e).



En fait, le conformère avec les deux méthyles en position équatoriale est le plus stable.

Exemple 02 : 1-chloro-3-méthylcyclohexane

Le conformère A contient une interaction 1,3-diaxiale Me/H, Cl/H, et une autre interaction Me/Cl.

D'autre part, le conformère B n'a pas d'interactions 1,3-diaxiale.

Ainsi, le conformère B, avec un méthyle et un chlore en position équatoriale, est plus stable que A (différence d'énergie de 3,7 kcal/mol).

4. Stéréoisomérisie de configuration (Isomérisie géométrique et optique) :**4.1- Chiralité et énantiomérisie :**

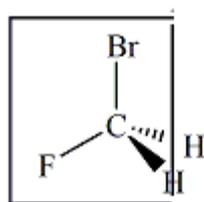
La chiralité (du grec « χεῖρ », la main) c'est la non superposition de l'objet et de son image par rapport à un miroir plan.

Exemple : main gauche et main droite.

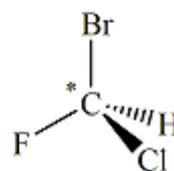
En d'autres termes, la molécule est chirale si elle...

- n'a ni centre, ni plan de symétrie.
- contient un seul stéréocentre.

Plan de symétrie



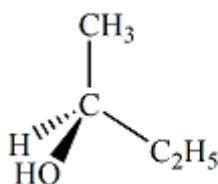
Pas de plan de symétrie



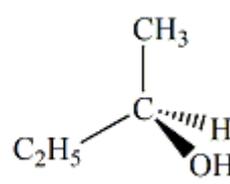
La molécule et son image forment un couple d'énantiomères (ou isomères optiques ou encore inverses optiques).

Exemple :

Miroir



Molécule



Image

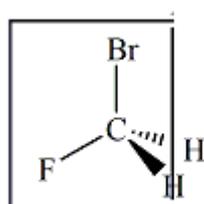
Couple d'énantiomères

4.2- Stéréocentres :

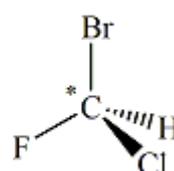
Pour que la molécule soit chirale, il faut qu'elle possède un carbone asymétrique ou stéréocentre.

Définition :

Un carbone asymétrique ou stéréocentre est un carbone tétraédrique hybridé sp^3 qui possède quatre substituants différents donc ni centre, ni axe, ni plan de symétrie. Il est noté C^* .

Exemple :

achirale



chirale

Exemples de carbones qui ne sont pas asymétriques : CH_2 , CH_3 , $C=C$, $C\equiv C$, et $C=O$.

4.3- Cas de chiralité :

Dans une molécule chirale, la disposition spatiale des quatre substituants autour du C^* est appelée configuration absolue.

4.3.1- Composé avec un seul C^* :

Pour distinguer les deux énantiomères d'un composé chirale, on détermine la configuration absolue du C^* de chaque énantiomère.

Cette détermination se fait selon la procédure suivante :

1°) On classe les quatre substituants du C* par ordre de priorité décroissante selon les règles séquentielles de Cahn-Ingold-Prelog (CIP) ($1 > 2 > 3 > 4$).

2°) On regarde le C* selon l'axe opposé au substituant classé 4^{ème}.

3°) Si pour passer du 1^{er} substituant au 2^{ème} substituant puis au 3^{ème}, on tourne dans le sens des aiguilles d'une montre, on a la configuration R (Rectus : droite).

Si on tourne dans le sens inverse c'est S (Sinister : gauche).

a- Règles séquentielles de Cahn-Ingold-Prelog (CIP) :

La règle de base est qu'un niveau doit être complètement exploré avant de passer au suivant.

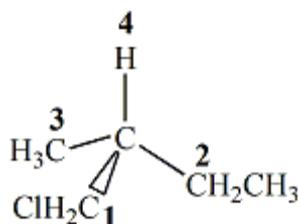
Règle 1 :

La priorité des atomes diminue quand le numéro atomique diminue (si Z augmente, la priorité augmente). Pour les groupes qui ne diffèrent que par leur composition isotopique, les isotopes les plus lourds prévalent.



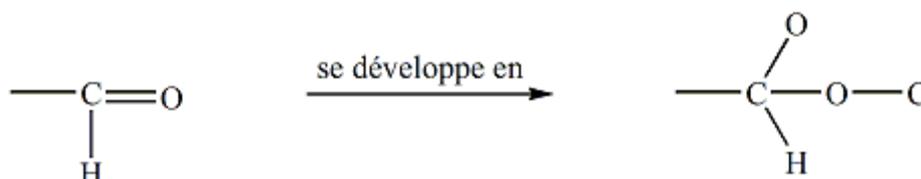
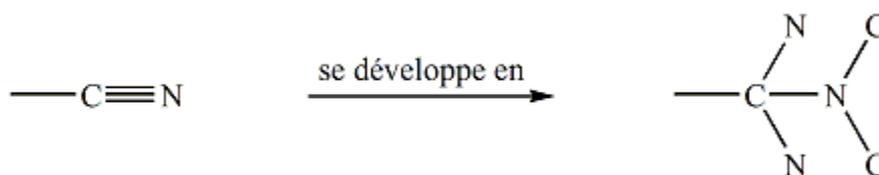
Règle 2 :

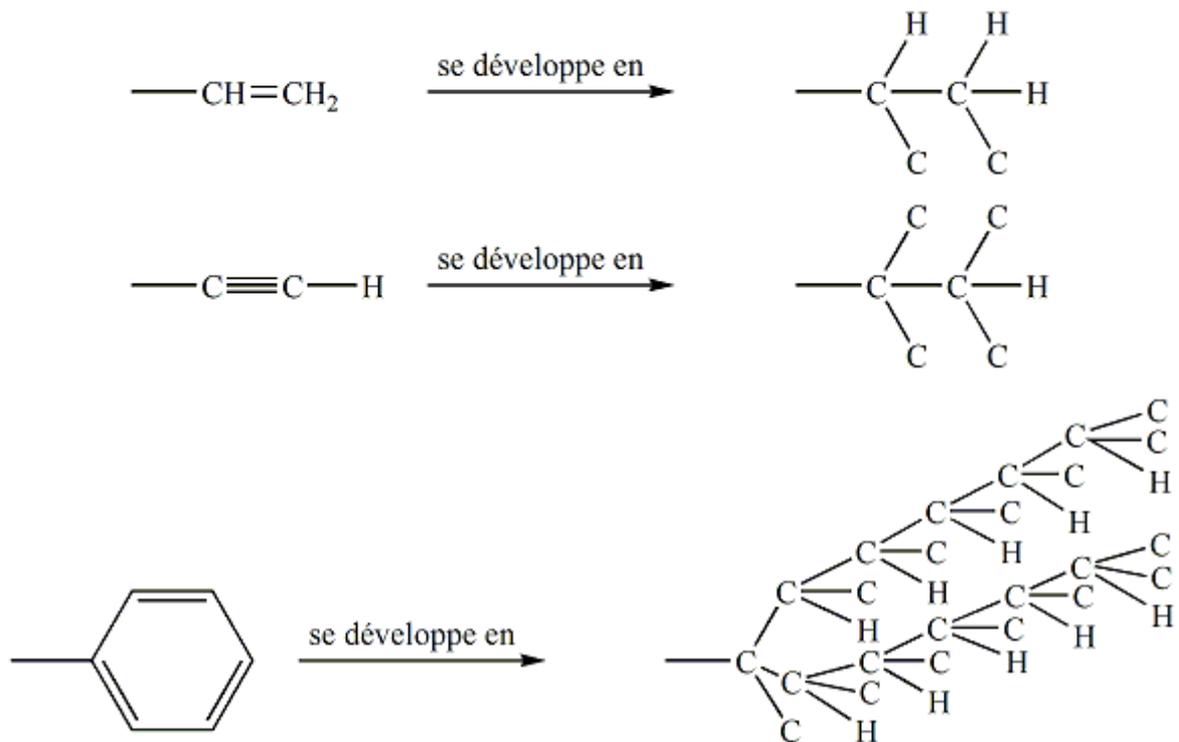
En cas d'égalité au premier rang, on applique la règle 1 avec les atomes de rang 2.



Règle 3 :

Une liaison multiple équivaut à plusieurs liaisons simples entre deux atomes (règle de duplication).





Règle 4 : Les isomères Z sont prioritaires sur les isomères E

Règle 5 : Les substituants R sont prioritaires sur les S : RR > SS > RS > SR

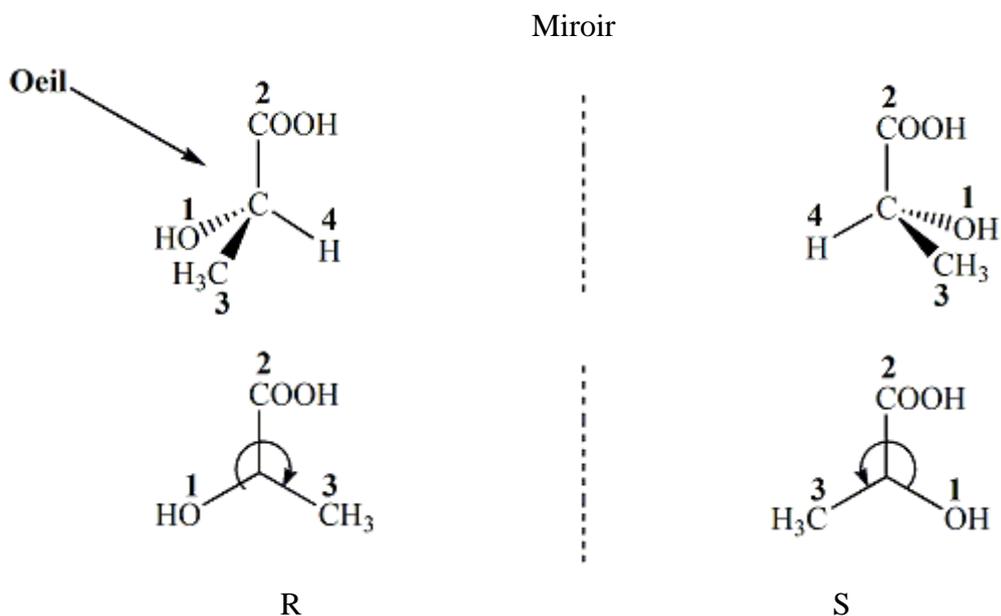
Exemple :



1C* → deux énantiomères

D'après les règles CIP, l'ordre de priorité est : OH > CO₂H > CH₃ > H

La représentation des deux énantiomères selon Cram est :



Remarque :

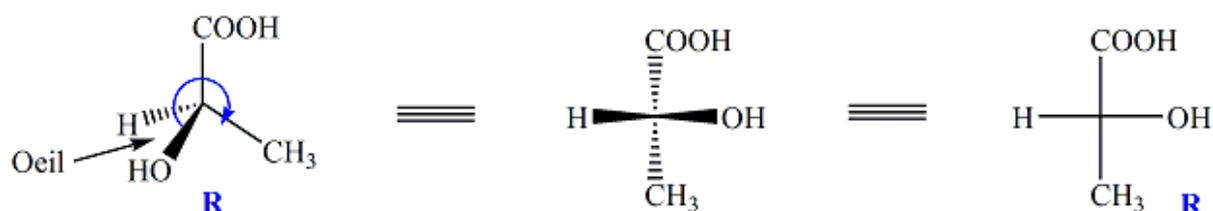
On peut déterminer la configuration absolue sur la projection de Fischer :

Si le substituant 4 est placé sur la verticale, on lit directement la séquence 1→2→3 (vers la droite c'est R, vers la gauche c'est S).

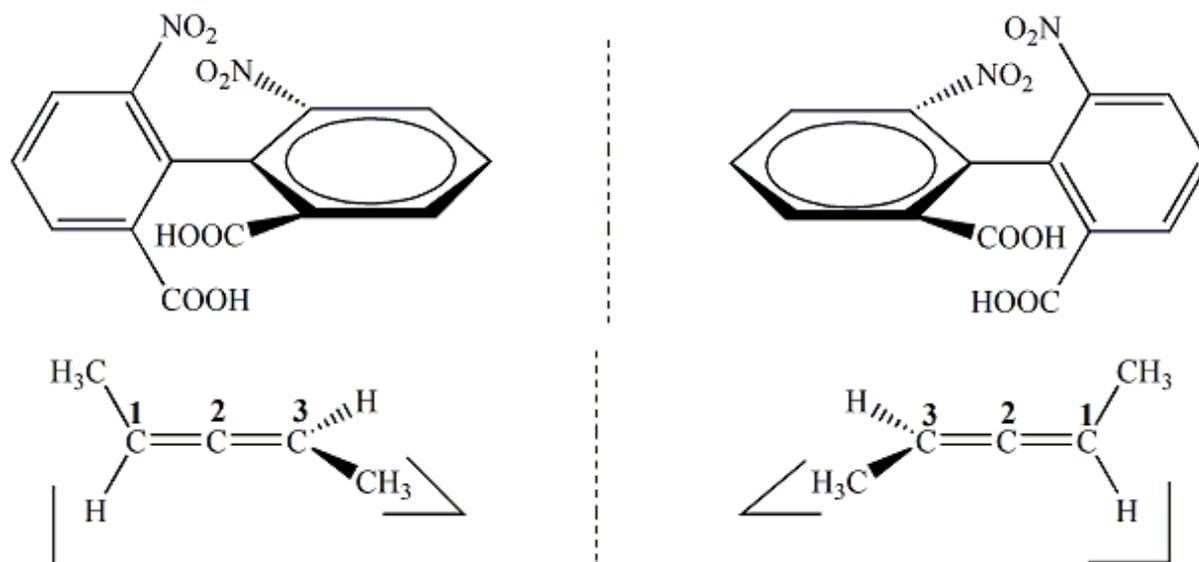
Si le substituant 4 est sur l'horizontal, on regarde le sens 1→2→3 puis on inverse ce sens pour trouver soit R soit S.

Exemple :

Passage de Cram à Fischer



En revanche, certaines molécules peuvent être chirales, sans posséder de carbone asymétrique.

Exemples :

En conclusion, la chiralité est une propriété globale de la molécule, il ne faut pas se focaliser sur la présence ou l'absence de carbones asymétriques, même si la présence de ces derniers rend très souvent la molécule chirale.

b-Activité optique :

Toutes les propriétés physiques classiques (température de fusion et d'ébullition, masse volumique, solubilité, etc.) de deux énantiomères sont identiques. Ils ont également les mêmes caractères chimiques, sauf parfois à l'égard d'une autre molécule chirale.

La seule propriété permettant de distinguer deux énantiomères est l'action d'une solution de chacun d'eux sur la lumière polarisée.

La solution d'un énantiomère dévie la lumière polarisée d'un angle α . La solution de l'autre énantiomère, à la même température et à la même concentration, dévie la lumière polarisée d'un angle $-\alpha$.

Lorsque la déviation du plan de polarisation de la lumière polarisée est vers la droite ou (α est positif), l'énantiomère est dit : dextrogyre ou (d) ou (+).

Dans le cas contraire, il est lévogyre ou (l) ou (-).

D'où leurs noms isomères optiques ou inverse optique.

On dit alors que la substance est optiquement active ou chirale.

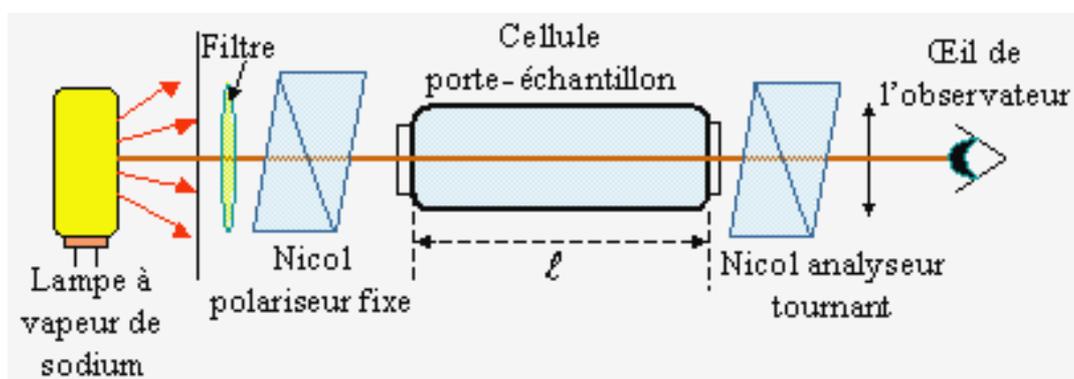


Figure 8 : Polarimètre

Pour chacun des deux énantiomères d'une molécule chirale, on définit un pouvoir rotatoire spécifique.

$$\left[\alpha \right]_{\lambda}^t \quad \text{donné par la loi de Biot :} \quad \left[\alpha \right]_{\lambda}^t = \frac{\alpha}{l \cdot c}$$

α : angle de rotation optique observée ou le pouvoir rotatoire de la solution (en degrés).

l : longueur de la cuve contenant la solution (en dm).

c : concentration de la solution (en g/mL).

T : température ($^{\circ}\text{C}$).

$[\alpha]$ est le pouvoir rotatoire spécifique qui dépend lui-même de la température, de la longueur d'onde utilisée, et du solvant notamment (on donne souvent dans les tables ce pouvoir rotatoire spécifique à 20°C et pour la longueur d'onde de la raie jaune du sodium à $589,3 \text{ nm}$).



Pouvoir rotatoire du (R)-camphre = + 44.26°

Pouvoir rotatoire du (S)-camphre = - 44.26°

Un mélange en concentrations égales de deux énantiomères est appelé un mélange racémique.

Un mélange 50-50 des deux énantiomères (un mélange racémique) a un pouvoir rotatoire nul et est optiquement inactif. En d'autres termes, il ne dévie pas la lumière polarisée.

4.3.2- Molécules comportant plusieurs C* :

La diastéréoisomérisie est due à la présence de deux (ou plus) C* dans une molécule.

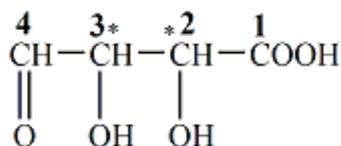
De telles molécules sont fréquentes dans la nature et notamment dans les composés naturels: sucres, acides aminés...

Si la molécule contient n carbones asymétriques le nombre maximal de stéréoisomères possibles est 2ⁿ.

Remarque :

Une molécule contenant plus d'un carbone asymétrique n'est pas nécessairement chirale. Pour une structure donnée, il n'existe qu'une molécule image dans un miroir ; les autres structures possibles sont des diastéréoisomères.

Exemple :



Deux carbones asymétriques C2* et C3* → quatre stéréoisomères.

- Classement des quatre substituants de chaque C* (règles CIP)

C2*: OH > CO₂H > C3 > H

C3*: OH > CO₂H > C2 > H

Les quatre stéréoisomères possibles sont : (2R, 3R); (2S, 3S); (2R, 3S); (2S, 3R).

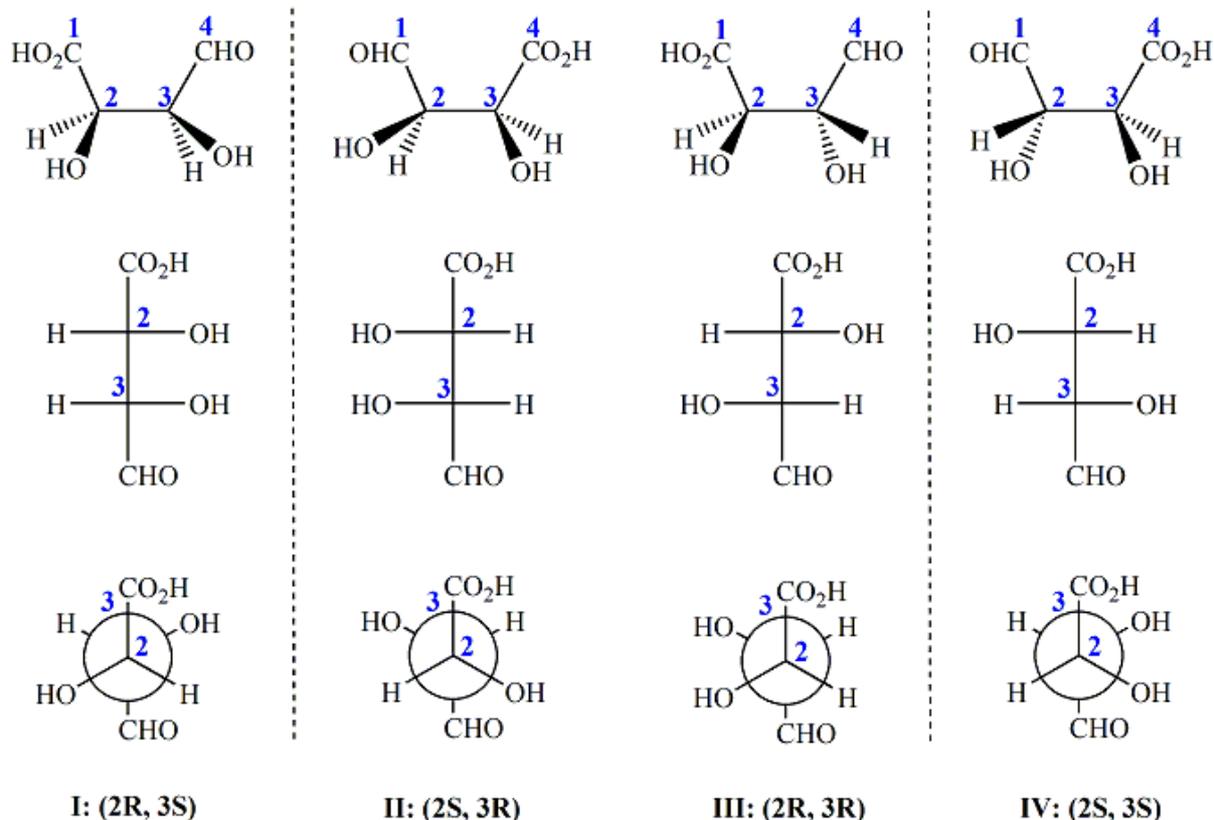


Figure 9 : Différents énantiomères et stéréoisomères possibles pour une molécule comportant deux carbones asymétriques.

- (I, II) et (III, IV) sont des couples d'énantiomères

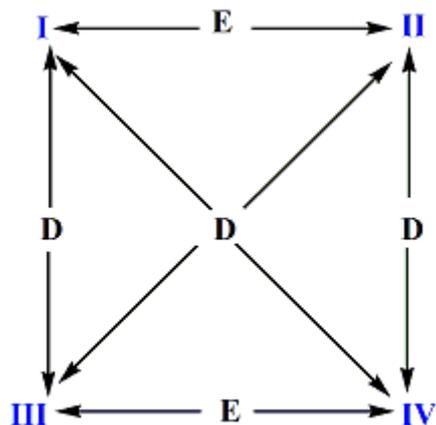
- Les stéréoisomères de chacun des couples suivants :

(I, III) ; (I, IV) ; (II, III) et (II, IV) diffèrent l'un de l'autre par la configuration absolue d'un seul C*.

Ils forment des couples de diastéréoisomères.

- Deux diastéréoisomères ont des propriétés physiques et chimiques différentes. Leur mélange équimolaire est optiquement actif.

Leur séparation se fait par les méthodes classiques (distillation, recristallisation,...)



E : Enantiomères

D : Diastéréoisomères

La distinction entre énantiomères et diastéréoisomères est donc de nature géométrique.

Notes importantes :

Les énantiomères ont mêmes propriétés physicochimiques. Cela veut dire qu'ils auront même points de fusion, même points d'ébullition, même propriétés de dissolution dans les solvants, etc.

D'autre part, les diastéréoisomères ont des propriétés physicochimiques différentes.

5. Configuration relative :

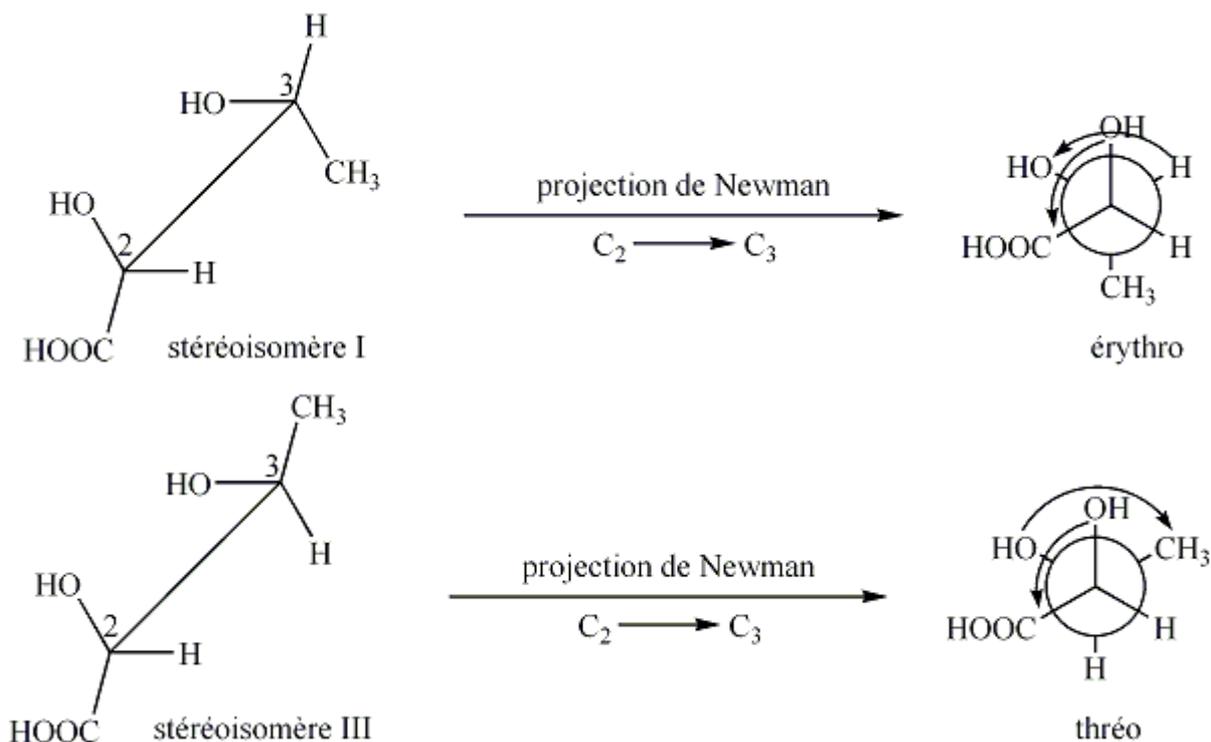
5.1- Nomenclature érythro et thréo :

Pour désigner les diastéréoisomères, les chimistes emploient souvent une nomenclature particulière qui, bien ne faisant pas partie de la nomenclature internationale, elle est universellement utilisée.

- En projection de Newman :

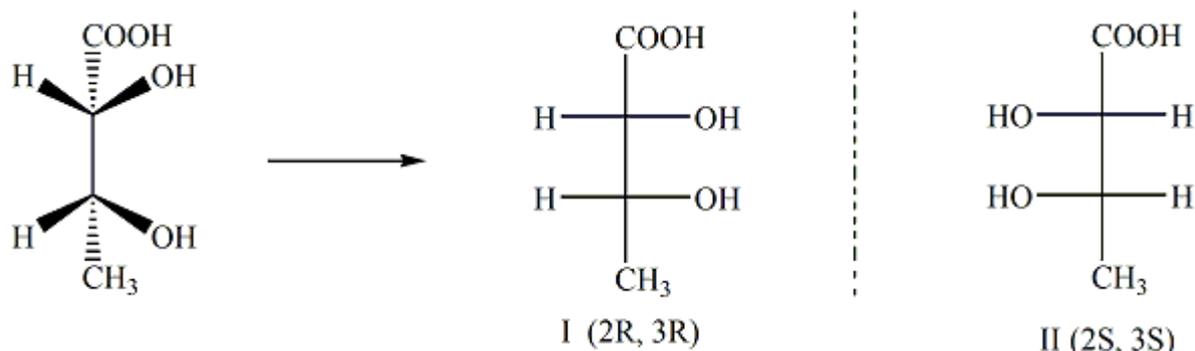
On regarde la molécule dans l'axe $C_n^* \rightarrow C_{n+1}^*$ ou $n-1$, puis on projette dans le plan de la feuille. On classe sur chaque C^* les substituants par ordre décroissant selon les règles de Cahn-Ingold-Prelog.

Si les sens de rotation sont identiques sur chaque C^* , le composé est dit « érythro », s'ils sont de sens opposé le composé est dit « thréo ».



Quand les substituants identiques se trouvent du même côté de la chaîne carbonée, les composés sont dits *érythro*.

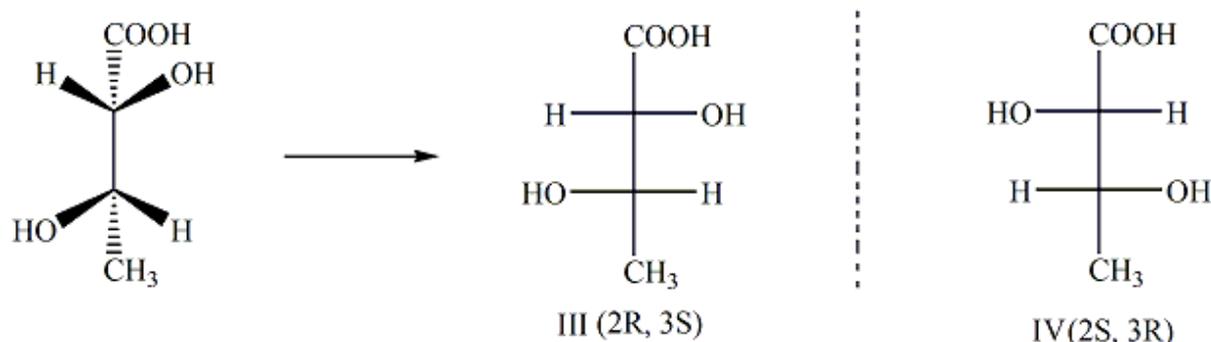
Exemple :



Couple *érythro*

Si par contre ces substituants se trouvent de part et d'autre de la chaîne carbonée, ils sont dits *thréo*.

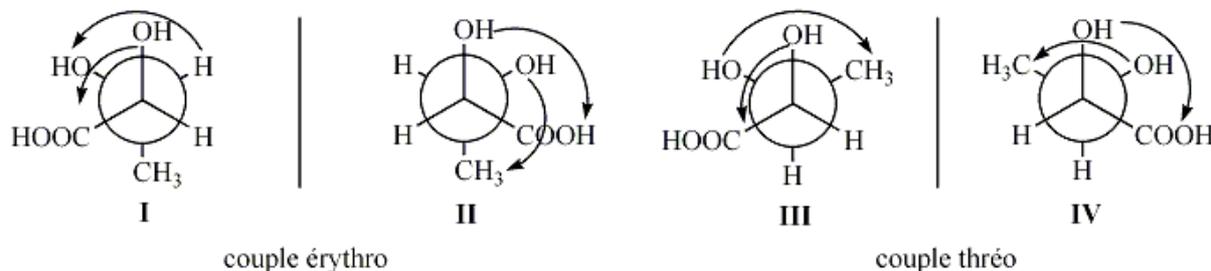
Exemple:



Couple *thréo*

Remarque :

1 - Les composés *érythro* et *thréo* sont deux diastéréoisomères, chacun dédoublable en deux énantiomères. L'énantiomère du *thréo* est *thréo*, et l'énantiomère de l'*érythro* est *érythro*.



- Pour déterminer la configuration absolue R ou S d'un C*, il faut regarder dans l'axe (C* → substituant le moins prioritaire) et non dans l'axe C*_n → C*_{n+1} ou n-1, les sens de rotation ne sont pas nécessairement les mêmes.

- Pour déterminer la nomenclature *érythro-thréo*, il n'est pas nécessaire de connaître les configurations absolues.

5.2- Nomenclature méso :

Le composé *méso* est un cas particulier du composé *érythro*. Le composé « *méso* » est achiral, même s'il possède des carbones asymétriques, il n'a pas d'action sur la lumière polarisée (optiquement inactif). Un composé « *méso* » est identifié par la présence d'un plan de symétrie.

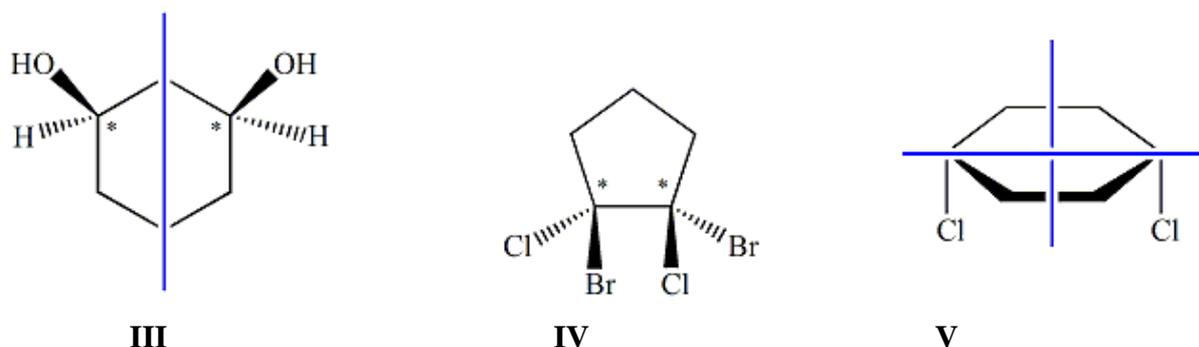
Exemple :



Dans le composé I, il y a deux carbones asymétriques, mais il n'y a pas de plan de symétrie, donc pas de composé *méso*. Dans le composé II, il y a un plan de symétrie (et deux carbones asymétriques), donc le composé est *méso*.

On peut rencontrer la forme « *méso* » même pour les composés cycliques.

Exemple :



III : plan de symétrie donc c'est un composé *méso*.

IV : pas de plan de symétrie donc ce n'est pas un composé *méso*.

V : il n'y a pas de stéréocentres. Ce n'est pas un composé *méso* bien qu'il y ait des plans de symétrie.

6. Stéréoisomérisme géométrique :

6.1- Isomérisme cis-trans :

L'isomérisme *cis-trans* est une des stéréoisomérismes. Dans ce type d'isomérisme, on spécifie la disposition des substituants par rapport à la double liaison dans le cas des alcènes.

Si les substituants se trouvent de part et d'autre, on dit alors que l'alcène est : *trans*. S'ils sont du même côté, on dit alors que l'alcène est : *cis*.

Cis signifie « du même côté » et trans signifie « à travers ».

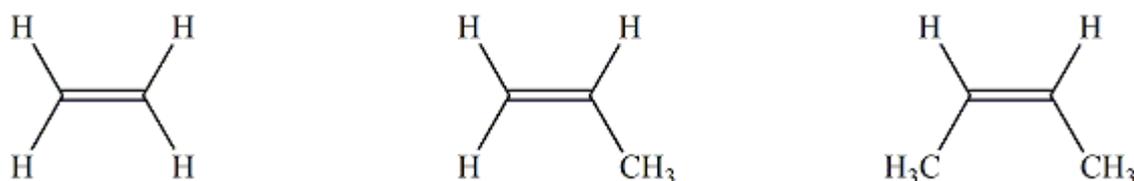
Rappel :

- Les stéréoisomères sont des isomères qui ont des atomes reliés entre eux de la même façon, avec un arrangement spatial différent (géométrie).

L'isomérisation *cis-trans* est possible pour les alcènes di-substitués.

- “Di-substitués” signifie que la double liaison porte deux substituants autre que l'hydrogène sur les deux carbones.

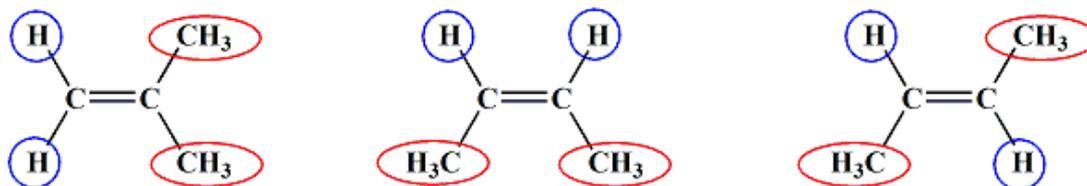
Exemple :



Di-substitués

- L'isomérisation *cis-trans* requiert que les deux carbones de la double liaison soient substitués, respectivement.

Exemple :



Isomérisation *cis-trans* impossible

isomère *cis* : *cis*-but-2-ène

isomère *trans* : *trans*-but-2-ène

Remarque :

L'isomère *trans* est plus stable que le *cis*. Par exemple :



encombrement stérique

cis-but-2-ène

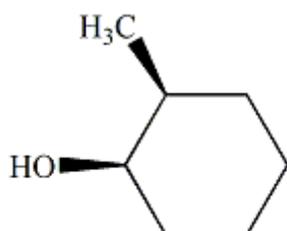
trans-but-2-ène

6.2- Isomérisation cyclanique :

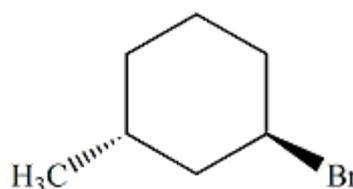
L'appellation *cis-trans* est utilisée surtout pour les cycles. Ces derniers sont des structures rigides à semi rigides qui ne présentent pas de possibilité de libre rotation comme les

structures ouvertes. Selon la position des substituants par rapport au plan moyen du cycle on peut différencier plusieurs isomères. Par analogie à l'isométrie géométrique, ces isomères sont encore identifiés « *cis* » et « *trans* » selon que les substituants prioritaires, définis par les règles de CIP sont situés du même côté (*cis*) ou de part et d'autre (*trans*) du plan moyen du cycle.

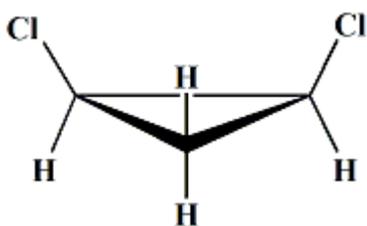
Exemples :



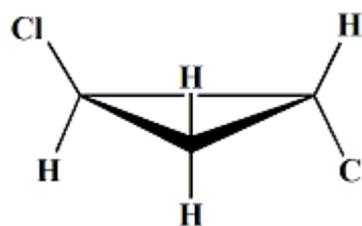
cis-2-méthylcyclohexanol



trans-1-bromo-3-méthylcyclohexane



cis-1, 2-dichlorocyclopropane



trans-1, 2-dichlorocyclopropane

6.3- Nomenclature *E, Z* :

a- Cas des alcènes :

On utilise la nomenclature *E* et *Z* à la place de *cis* et *trans* pour les alcènes tri-substitués ou tétra-substitués.

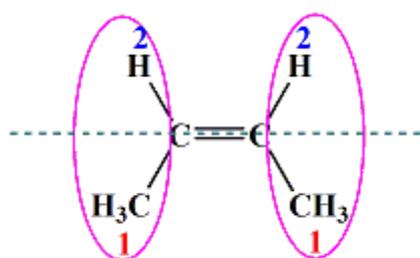
Pour ce faire, il faut suivre les règles :

- Déterminer les priorités de chaque groupe (règles CIP) porté par la double liaison.
- Classer les premiers atomes des substituants par ordre décroissant de leur numéro atomique.
- Plus grand est le numéro atomique, plus grande est la priorité. $\text{Br} > \text{Cl} > \text{O} > \text{N} > \text{C} > \text{H}$

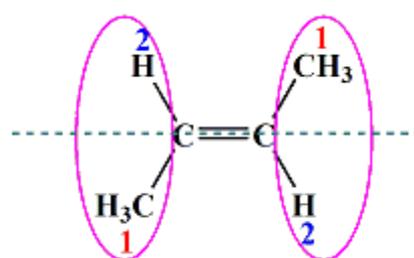
E de l'allemand « *entgegen* » (signifie opposé) = de part et d'autre de la double liaison

Z de l'allemand « *Zusammen* » (signifie ensemble) = du même côté de la double liaison

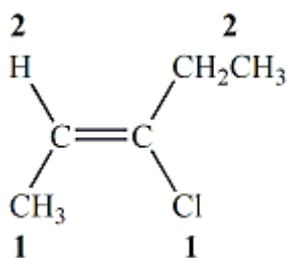
Exemples :



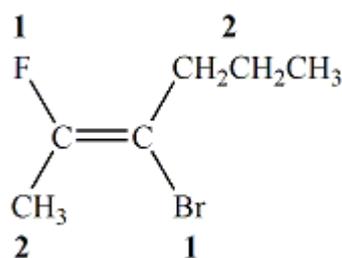
double liaison *Z*



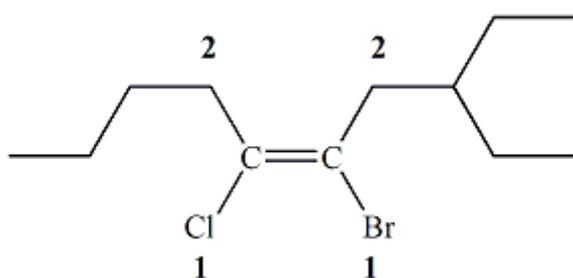
double liaison *E*

*Z*

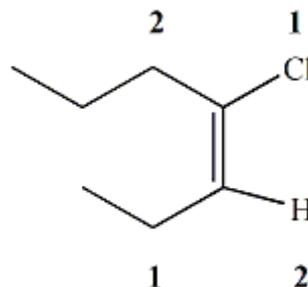
composé 1

*E*

composé 2

*Z*

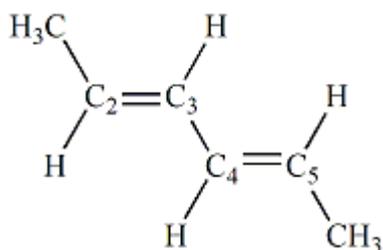
composé 3

*E*

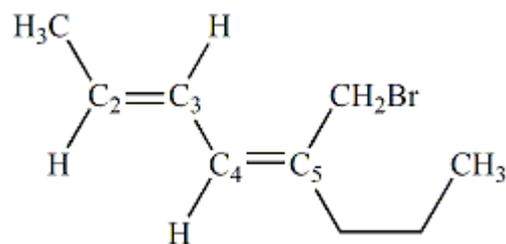
composé 4

b- Cas des polyènes :

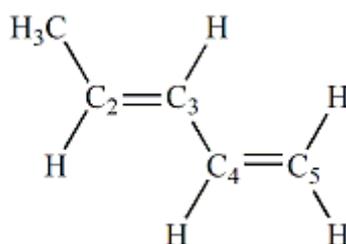
Chaque double liaison est caractérisée par son isomérisation. On aura ainsi par exemple le (*E*), (*E*)-hexa-2,4-diène (composé 5) ou on peut encore noter même les numéros des carbones (*2E*), (*4E*)- hexa-2,4-diène, le (*Z*), (*E*)-1-bromo-2-propyl-hexa-2,4-diène (composé 6) mais le composé 7 ne présentant qu'une seule possibilité d'isomérisation géométrique sur la double liaison C₃-C₄ sera appelé le (*E*)-penta-1,3-diène.

Exemples :*(E)*, (*E*)-hexa-2,4-diène

composé 5

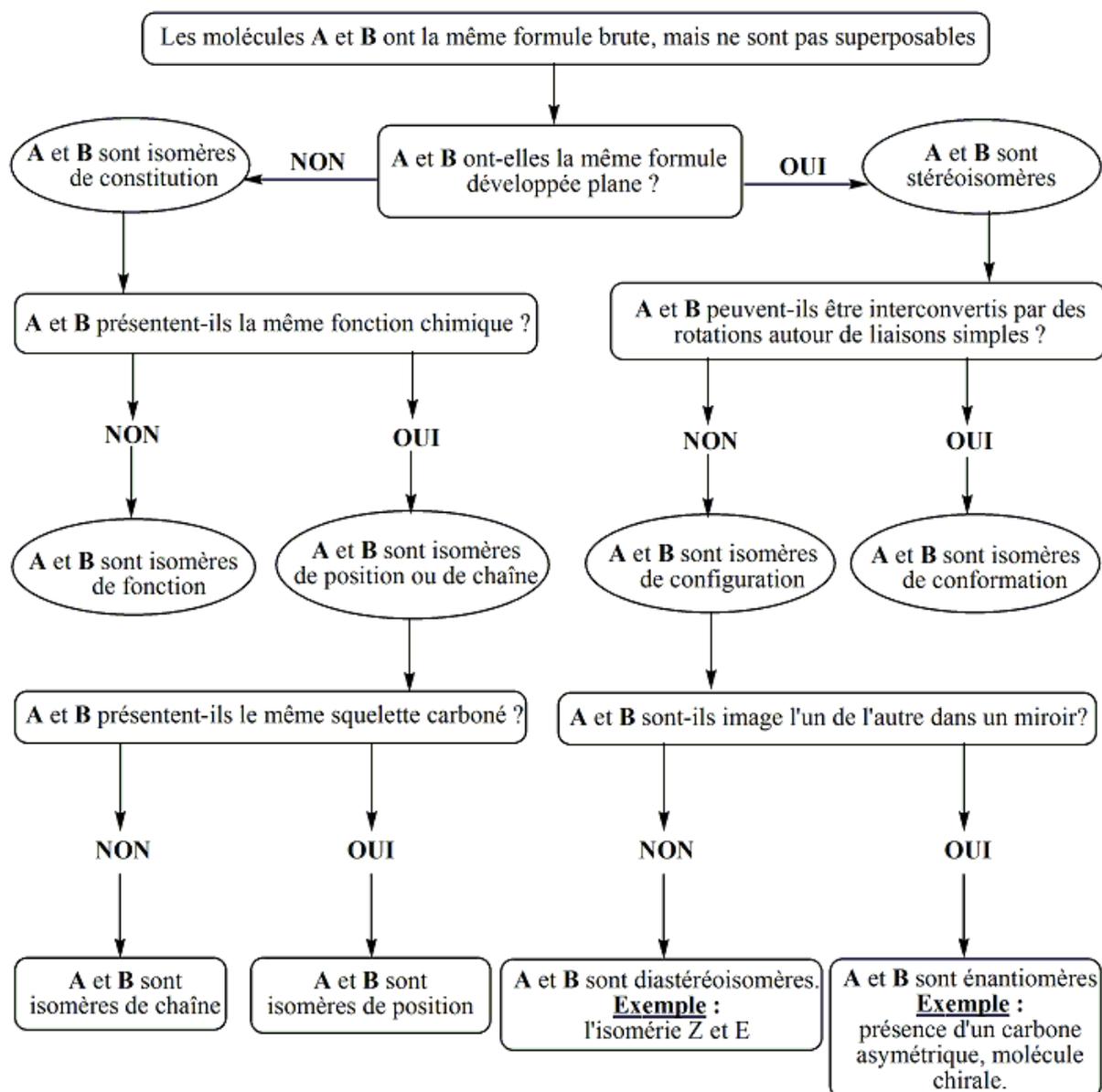
*(Z)*, (*E*)-1-bromo-2-propyl-hexa-2,4-diène

composé 6



(E)-penta-1,3-diène

composé 7

Organigramme de stéréoisomérisation :

Références :

- [1] André Durupthy, Jacques Estienne, Magali Giacino, Alain Jaubert, Claude Mesnil, Chimie PCSI 1^{ère} année, HACHETTE, 2010.
- [2] Richard Huot, Gérard-Yvon Roy, Chimie Organique : Notions fondamentales, Exercices résolus, 5^{ème} Édition, Éditions Saint-Martin, 2011.
- [3] Paul Arnaud, Cours de chimie organique, 14^{ème} Édition, Gauthier-Villars, 1989.
- [4] Colette Ouahes, Chimie Organique, sciences biomédicales et sciences de la nature, Office des publications universitaires (OPU), 2003.
- [5] Christian Bellec, Jean Pierre Celerier, Gérard Lhommet, La chimie au P.C.E.M et premier cycle universitaire, VUIBERT, 1981.
- [6] Élise Marche, Chimie organique-UE1, 4^{ème} Édition, DUNOD, 2013.
- [7] Simon Beaumont, Tous les exercices de chimie MP-PSI-PT, DUNOD, 2008.
- [8] André Durupthy, Odile Durupthy, Rosine Fanguet, Magali Giacino, Alain Jaubert, Objectif prép CHIMIE, HACHETTE, 2008.
- [9] Pierre-Camille Lacaze, Mohamed Jouini, Jean-Christophe Lacroix, Hyacinthe Randriamahazaka, Manuel de chimie organique, P. C. E. M, Premier cycle, Ed. HERMANN, 2006.
- [10] Pierre Krausz, Rachida Benhaddou, Robert Granet, Mini manuel de chimie organique, Cours + Exos, 2^{ème} Édition, DUNOD, Paris, 2012.
- [11] Élise Marche, Chimie organique-UE1, 1^{re} Année santé, 3^{ème} Édition, EdiScience, 2013.
- [12] Harold Hart, Leslie E. Craine, David J. Hart, Christopher M. Hadad, Chimie organique 1, 12^{ème} Édition, DUNOD, Paris, 2008.
- [13] Élise Marche, Fiches de révision en chimie générale, Rappels de cours, QCM et QROC corrigés, EdiScience, DUNOD, Paris, 2008.
- [14] André Collet, Jeanne Crassous, Jean-Pierre Dutasta et Laure Guy, Molécules chirales, Stéréochimie et propriétés, EDP Sciences/CNRS Éditions, Paris, 2006.
- [15] Soderberg Timothy, "Organic Chemistry with a Biological Emphasis Volume I", Chemistry Faculty. 1, University of Minnesota Morris Digital Well, 2016.
- [16] Adam Carter, Tiffany Culver, Robert Cichewicz, Practice Problems in Biomedical Organic Chemistry: Self-Guided Problems and Answers for Students in Bioorganic and Organic Chemistry, Volume I. 1st Edition, 2016.
- [17] John D. Robert, Marjorie C. Caserio, Basic Principles of Organic Chemistry, 2nd Edition. W. A. Benjamin, Inc. Menlo Park, CA, 1977.
- [18] William Reusch, Virtual Text of Organic Chemistry, Michigan State University, 1999.

[19] John Mc Murry, Eric Simanek, Chimie organique, Les grands principes, 2^{ème} Édition, DUNOD, 2007.

Chapitre 3 :

Effets électroniques

Introduction :

En chimie organique, les réactions chimiques peuvent donner lieu à plusieurs produits avec différents rendements. Ces derniers dépendent de certains facteurs qui sont très liés à la réactivité chimique. Pour une molécule donnée, un même groupe fonctionnel peut présenter une réactivité différente suivant son environnement. Les effets exercés par celui-ci sont de plusieurs natures et peuvent intervenir suivant différentes voies: à travers des liaisons ou en leur absence ; tout en modifiant la densité électronique d'un site réactif. Ceci affecte l'orientation de la réaction de telle façon à avoir l'attaque sur un site et pas sur un autre en empêchant une autre molécule d'atteindre ce site réactif.

Il est bien évident que d'une façon générale, l'intensité d'une action est d'autant plus forte que le groupe qui la crée est plus proche du centre qui la subit.

On distingue deux types d'effets électroniques, les effets inductifs et mésomères. Les effets inductifs sont directement liés à la polarisation d'une liaison σ et agissent seulement sur les électrons σ . L'effet inductif nécessite le choix d'un atome de référence qui est par définition l'atome d'hydrogène considéré sans effet inductif.

Par ailleurs, les effets mésomères sont dus à la délocalisation des électrons π et agissent exclusivement sur les électrons π et les électrons non partagés (électron célibataire ou radical, doublet non liant).

Dans une même molécule, les deux effets peuvent exister ensemble. Dans de tel cas, c'est toujours l'effet mésomère qui emporte.

1. Polarisation et électronégativité :

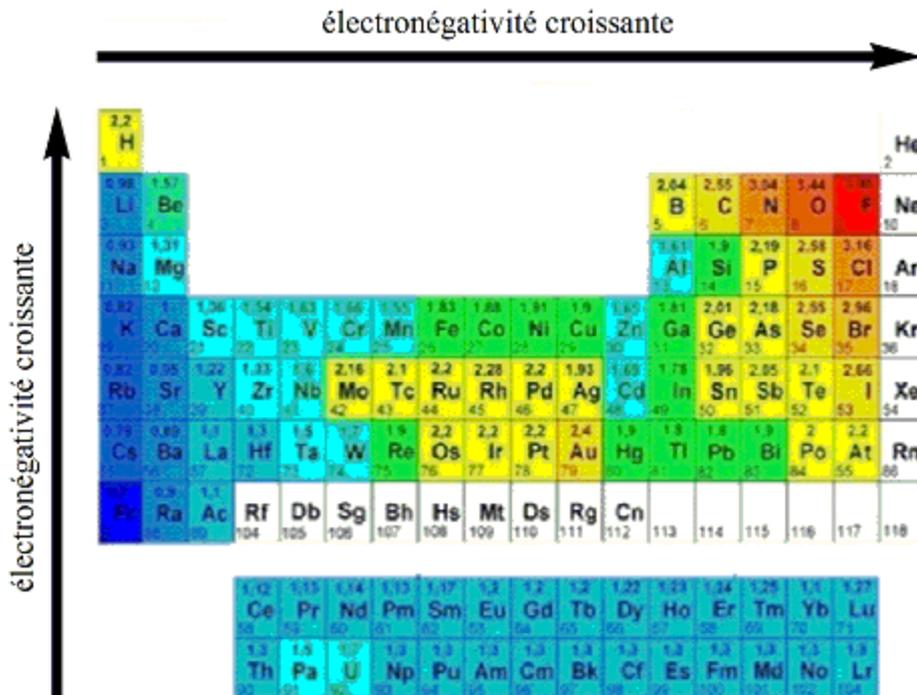
Dans une liaison de covalence, les électrons sont plus fortement attirés vers l'un des deux atomes de la liaison. On dira de cette liaison qu'elle est polaire ou polarisée.

La polarisation d'une liaison de covalence est liée à l'électronégativité, capacité qu'a un atome à pouvoir prendre vers lui les électrons d'une liaison covalente.

Lorsqu'une liaison covalente unit deux atomes identiques (X-X), le doublet d'électrons est partagé entre les deux atomes. Le nuage électronique se répartit équitablement sur les deux atomes et il n'existe donc pas de polarité ($\mu = 0$).

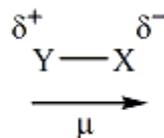
Rappel :

L'électronégativité augmente de la gauche vers la droite sur une même période, et du bas vers le haut sur une même colonne (voir tableau ci-dessous) :



2. Moment dipolaire :

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



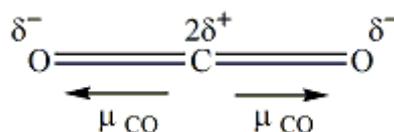
μ : moment dipolaire, fonction de la charge δ et de ℓ la distance entre le centre des charges positives et celui des charges négatives.

$$\mu = \delta \cdot \ell \text{ en debye, } 1\text{Debye} = 3,33 \cdot 10^{-30} \text{ C.m}$$

Remarque :

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

Exemple :

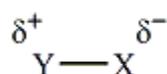


Dans le cas de la molécule de CO_2 , on constate qu'en raison de sa géométrie linéaire et symétrique, les deux moments de liaison $\text{C}=\text{O}$ se compensent. Le moment dipolaire résultant est donc nul.

3- L'effet inductif :

3.1- Définition :

La polarisation de la liaison induit un déplacement d'électrons le long de la liaison σ : c'est l'effet inductif. En d'autres termes, l'effet inductif est la transmission de la polarité d'une liaison σ par des groupements d'atomes.



L'effet inductif est en relation directe avec l'électronégativité.

δ^- représente une charge formelle négative et δ^+ représente une charge formelle positive.

Remarque :

L'effet inductif n'a d'effet que sur les liaisons simples σ .

3.2- Types d'effet inductif :

On définira deux types d'effet inductif :

a- L'effet (-I) pour les atomes ou groupes d'atomes qui présentent une électronégativité supérieure à celle du carbone et montrent un effet électroattracteur.

Exemple :

F^- , Cl^- , Br^- , OH^- , NH_2^- , CN^- , NO_2^- .

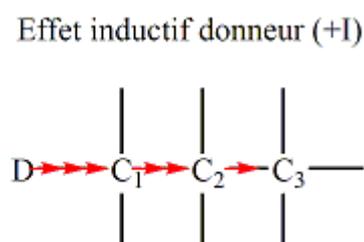
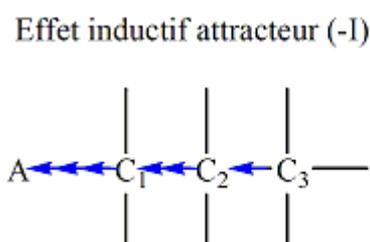
b- L'effet (+I) pour les atomes ou groupes d'atomes qui présentent une électronégativité inférieure à celle du carbone et montrent un effet électrodonneur.

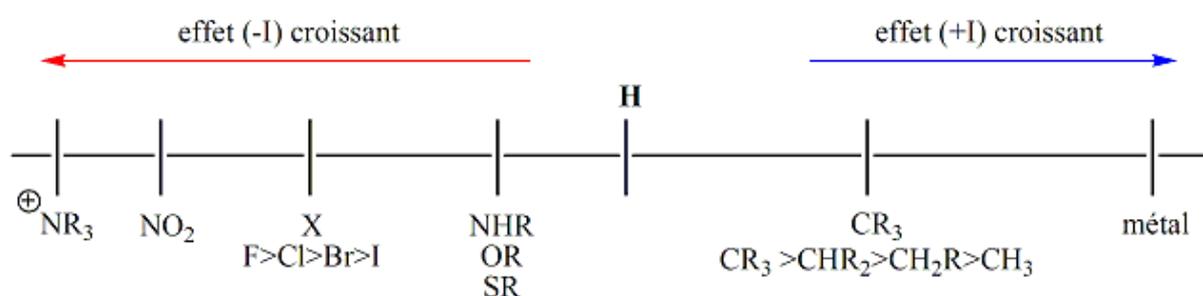
Exemple :

Les métaux (Na, Mg, ...), les groupes alkyles (CH_3 , C_2H_5 , $(\text{CH}_3)_3\text{C}$, ...)

Remarque :

L'effet attracteur de A ou donneur de D décroît rapidement avec la distance (pratiquement nulle au-delà de trois à quatre liaisons).



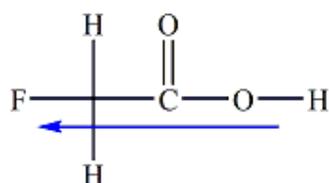
**Figure 1** : Classement des effets inductifs.**Tableau 1** : Classement des groupements à effet donneur et attracteur.

Effet Inductif Donneur (+I)	Effet Inductif Attracteur (-I)		
O^- ; CO_2^- ; CR_3 ; CHR_2 ; CH_2R ; CH_3	NR_3	CO_2H	OR
	SR_2^+	F	COR
	NH_3^+	Cl	SH
	NO_2	Br	SR
	SO_2R	I	OH
	CN	OAr	$\equiv C-R$
	SO_2Ar	CO_2R	Ar
			$=CH-R$

R : Alkyle

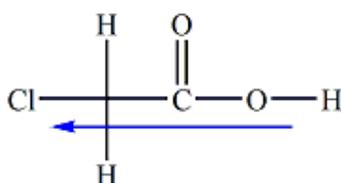
4- Facteurs influençant l'effet inductif :**a. Electronegativité de l'élément :**

La notion de force est relative au degré de la polarité engendrée par l'élément responsable de l'effet inductif.

Exemple :

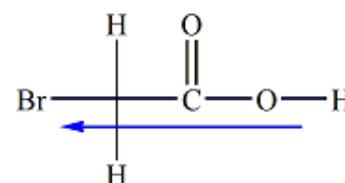
acide 2-fluoroéthanoïque

pKa = 2,6



acide 2-chloroéthanoïque

pKa = 2,8



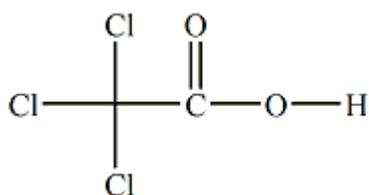
acide 2-bromoéthanoïque

pKa = 2,9

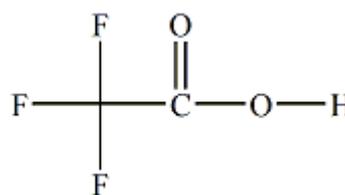
Electronegativité : $F > Cl > Br > I$, ce qui accroît davantage l'acidité de la molécule du F vers Br. Effet inductif attracteur est moins en moins important du F au Cl au Br et au I.

Remarque :

Compte tenu de l'additivité des effets et leur dépendance de l'électronégativité, le raisonnement précédent est toujours applicable.



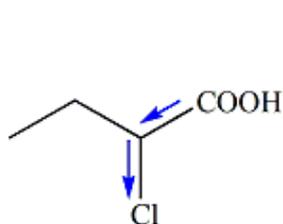
acide 2,2,2-trichloroéthanoïque
pKa = 0,64



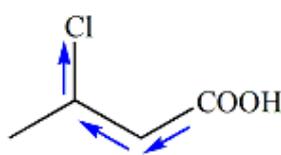
acide 2,2,2-trifluoroéthanoïque
pKa = 0,3

b. Distance :

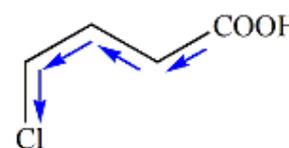
L'effet inductif s'atténue (diminue) avec la distance.



acide 2-chlorobutanoïque
pKa = 2,86



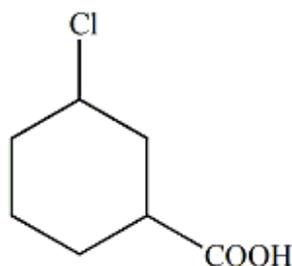
acide 3-chlorobutanoïque
pKa = 4,05



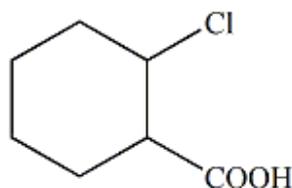
acide 4-chlorobutanoïque
pKa = 4,52

L'effet inductif est négligeable au-delà de trois liaisons environ.

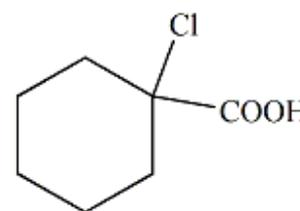
Remarque : Le même phénomène peut être observé avec les molécules cycliques.



A



B

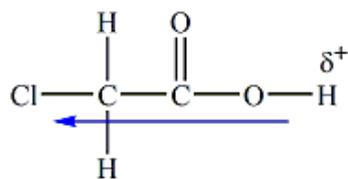
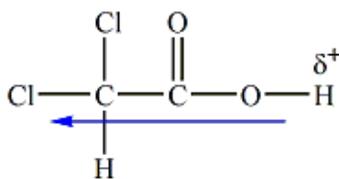
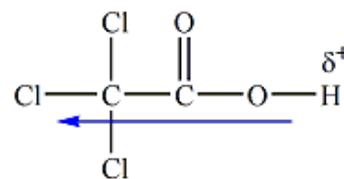


C

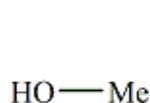
Le composé A (acide 3-chlorocyclohexane carboxylique) est moins acide que le B (acide 2-chlorocyclohexane carboxylique) moins acide que le C (acide 1-chlorocyclohexane carboxylique) où le groupement à effet inductif attracteur (Cl) est plus proche en termes de nombre de liaison au site d'acidité.

c. Nombre de groupements :

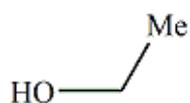
Le caractère acide d'une molécule donnée augmente considérablement avec le nombre de groupements présentant un effet inductif attracteur.

Exemple :acide 2-chloroéthanique
pKa = 2,82acide 2,2-dichloroéthanique
pKa = 1,30acide 2,2,2-trichloroéthanique
pKa = 0,70

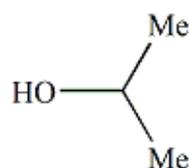
De même, pour les groupements à effet inductif donneur « méthyl » dans cet exemple, le caractère acide diminue.



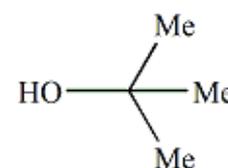
pKa = 15,5



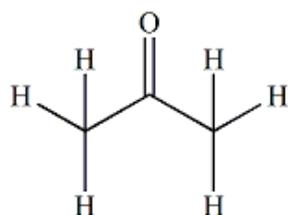
16,0



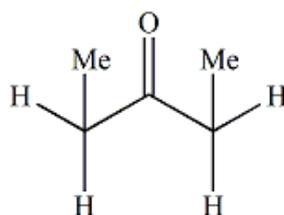
17,1



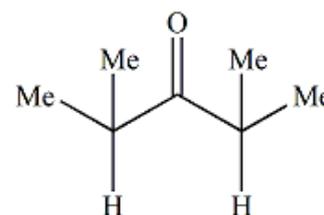
19,2



pKa = 26,5



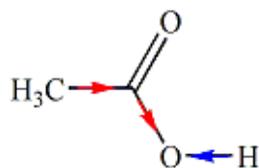
27,1



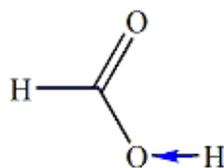
28,3

5. Rapport entre effet inductif et pKa :

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

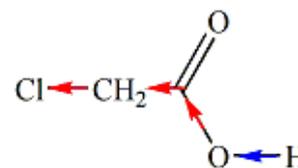
Exemple :

pKa = 4,7

effet (+I) du CH₃

3,8

pas d'effet (+/-I)



2,8

effet (-I) du chlore

Ceci implique une diminution de la valeur du pKa et une augmentation de l'acidité de l'espèce chimique en question. Le proton partira plus facilement que l'effet (-I) sera plus fort.

Tableau 2 : Effet inductif attracteur (-I) sur Y-CH₂-COOH.

Y-	H-	Br-	Cl-	F-	NO ₂ -
pKa	4,76	2,90	2,87	2,59	1,68

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

Par contre, la présence de groupements donneurs augmentera l'effet inductif (+I), et le départ du proton sera d'autant plus difficile à cause de l'atténuation de l'acidité. Par conséquent, la valeur du pKa augmente.

Tableau 3 : Effet inductif donneur (+I) sur R-COOH.

R-	H-	H ₃ C-	H ₃ C-CH ₂ -CH ₂ -
pKa	3,75	4,76	4,82

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

5.1- Effet inductif et acidité des alcools :

L'atome de chlore étant plus électronégatif que l'atome d'hydrogène, il attire de la densité électronique ; cet effet se ressent le long de plusieurs liaisons, même s'il s'atténue avec la distance. Ici, il tend à renforcer la charge δ^+ sur l'atome d'hydrogène acide, ce qui renforce son acidité.

Tableau 4 : Effet inductif donneur (+I) et attracteur (-I) sur R-OH.

Cl \leftarrow CH ₂ \leftarrow CH ₂ \leftarrow OH	CH ₃ -CH ₂ -OH	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -OH
pKa = 14,31	pKa = 15,9	pKa = 16,1

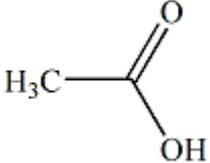
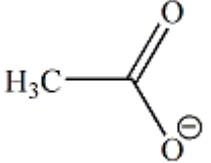
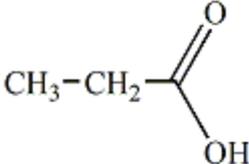
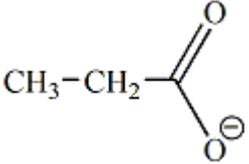
L'effet sur la base conjuguée est encore plus net : en attirant les électrons, le chlore affaiblit quelque peu la charge négative portée par l'oxygène, ce qui diminue la basicité de l'alcoolate. L'augmentation de l'acidité de la forme acide et la diminution de la basicité de la forme basique expliquent conjointement la valeur plus faible du pKa du 2-chloroéthanol par rapport à l'éthanol.

5.2- Influence de l'effet inductif sur la basicité :

Les effets inductifs donneurs (+I) augmentent la basicité tandis que les effets inductifs attracteurs (-I) diminuent la basicité.

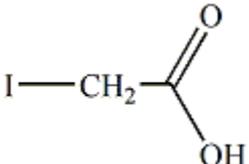
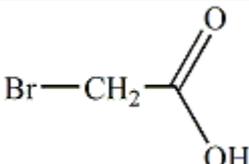
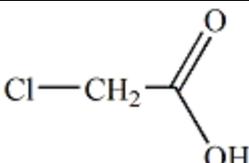
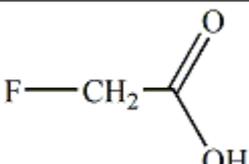
Pour comparer la force des acides, on s'intéresse à la force de la base conjuguée, et plus particulièrement, dans ce cas, la densité électronique sur l'oxygène. Plus la densité est forte, plus la base est forte, plus l'acide conjugué sera faible.

Tableau 5 : Valeurs de pKa de certains acides.

Forme acide	Forme basique	pKa
		4,75
		4,86

Pour les groupements attracteurs on a l'ordre : F > Cl > Br > I ce qui signifie que Br est plus attracteur que I, donc pour les bases conjuguées, la densité électronique sur l'oxygène sera plus importante dans le cas de I que dans le cas de Br, ce qui explique les valeurs de pKa de leurs acides respectifs.

Tableau 6 : Valeurs de pKa de certains acides halogénés.

Acide	Electronégativité de X (I, Br, Cl, F)	pKa
	2,5	3,17
	2,8	2,87
	3,0	2,85
	4,0	2,66

Dans le cas des amines, par exemple, les groupements alkyles à effets donneurs (+I) renforcent la charge partielle négative de l'azote plus que les hydrogènes et rendent l'amine plus basique (enrichissement du doublet non liant de l'azote et/ou stabilisation par effet inductif (+I) de l'ammonium « acide conjugué » en "comblant" partiellement le déficit électronique sur l'azote).

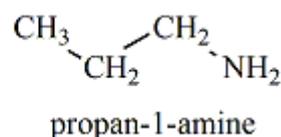
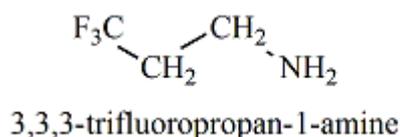
Tableau 7 : Valeurs de pKa de certaines amines.

	NH ₃	CH ₃ NH ₂	(CH ₃) ₂ NH	(CH ₃) ₃ N
pKa	9,24	10,64	11,5	9,9

L'effet inductif donneur favorise le caractère basique des amines, mais pour les amines tertiaires, les facteurs d'encombrement stérique expliquent la difficulté pour l'azote de capter un ion H⁺ diminuant ainsi son caractère basique.

Pour les groupements à effet inductif attracteur (-I), la basicité de l'amine correspondante diminue par le fait d'affaiblir la charge partielle négative de l'azote.

Exemple :



Dans cet exemple, le groupement CF₃ atténue davantage la basicité de 3,3,3-trifluoropropanamine par rapport au propanamine.

De ce qui précède, l'ordre de réactivité des amines en tant que bases, en phase aqueuse, est le suivant :

R₂NH > RNH₂ > R₃N > NH₃ (les amines tertiaires plus encombrées sont en général légèrement moins basiques).

6. Effet mésomère :

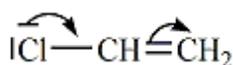
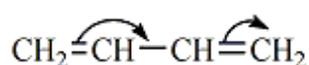
6.1- Définition de l'effet mésomère :

En chimie organique, on rencontre souvent des molécules qui sont décrites correctement par plusieurs structures possibles de Lewis imposant certaines positions aux électrons.

Ce phénomène est appelé mésomérie et permet de décrire la délocalisation des électrons en utilisant les formules de Lewis.

L'effet mésomère (M) se propage facilement sur le squelette moléculaire par conjugaison, et est une propriété de pouvoir céder ou accepter un doublet d'électrons.

Exemple :



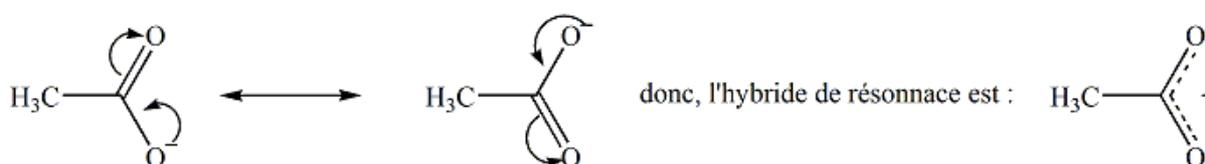
6.2- Théorie et principes de la mésomérie :

- On peut passer d'une forme mésomère à l'autre :

- par le seul mouvement des électrons sans changer la position des atomes ;
- en conservant la charge globale ;
- en conservant le nombre de paires d'électrons.

- Chaque structure doit correspondre à une véritable structure de Lewis et les atomes doivent être coplanaires.

- Chaque forme limite n'a ni de réalité physique ni d'existence indépendante, mais une écriture statique pour représenter un système dynamique. La molécule réelle est un hybride de résonance.

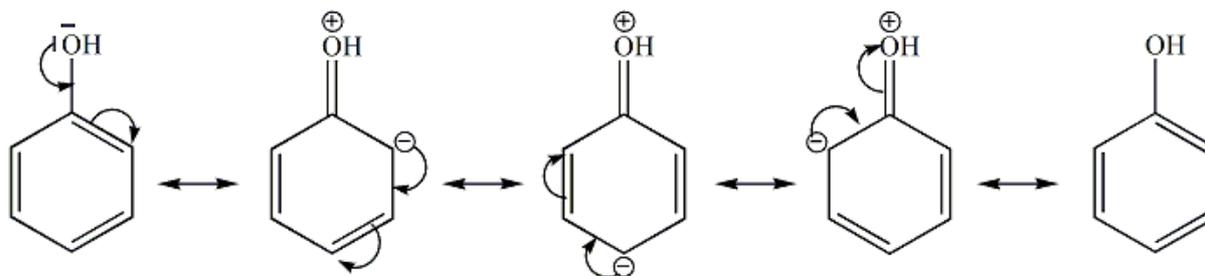


Remarque : l'énergie de chaque forme limite est supérieure à celle de la molécule réelle car la résonance a pour propriété de stabiliser la molécule.

La mésomérie ou la résonance dans une molécule donnée a pour conséquence une augmentation significative de sa stabilité par rapport à la même molécule considérée arbitrairement comme non résonnante.

Cette différence de stabilité s'exprime de manière quantitative par l'énergie de résonance. Plus cette énergie est élevée, plus la molécule est stable.

En cas de phénomène de résonance, il sera possible de voir plusieurs formes dites limites ou de résonance qui font apparaître les différentes localisations de la charge dans le système conjugué.

Exemple :

On dit que la molécule du phénol possède quatre formes mésomères ou de résonance.



Dans le cas du formaldéhyde, on dit que la molécule possède deux formes mésomères ou de résonance.

La délocalisation électronique sur les différents atomes constitutifs d'une molécule contribue à sa stabilité, l'énergie de stabilisation étant d'autant plus élevée que la dispersion des charges est importante.

Il en résulte que l'énergie de stabilisation d'une molécule est d'autant plus élevée que cette molécule possède un plus grand nombre de formes limites.

L'énergie de chaque forme limite est supérieure à celle de la molécule réelle, car la résonance a pour propriété de stabiliser la molécule donc de diminuer son énergie.

6.3- Règles d'estimation de la stabilité des structures de résonance :

- Plus le nombre de liaisons covalentes est élevé, plus la stabilité est grande, puisque plus d'atomes auront des octets complets ;
- La structure avec le moins de charges formelles est plus stable ;
- La structure avec la moindre séparation des charges formelles est plus stable ;
- Une structure avec une charge négative sur l'atome plus électronégatif sera plus stable ;
- Les charges positives sur l'atome le moins électronégatif (le plus électropositif) sont plus stables ;
- Les formes de résonance équivalentes n'ont aucune différence de stabilité et contribuent de manière égale (par exemple, le benzène).

6.4- Les principaux systèmes conjugués :

Une structure est dite « conjuguée », donc susceptible de présenter une délocalisation d'électrons sur au moins trois atomes, quand elle fait apparaître un des systèmes suivants :

6.4.1- Système [π - σ - π] :

Motif structural A=A-A=A (A éléments quelconques, pas forcément identiques), c.-à-d. deux doubles liaisons séparées par une et une seule liaison simple.

L'exemple type c'est le butadiène :



A partir de l'écriture classique (1) on peut obtenir l'autre forme limite (2) de la façon suivante : les électrons d'une liaison π basculent sur la liaison σ adjacente pour former une autre liaison π , faisant basculer les électrons de la deuxième liaison π sur l'atome de carbone terminal (sinon on ne respecterait plus la règle de l'octet pour le carbone).

Remarque :

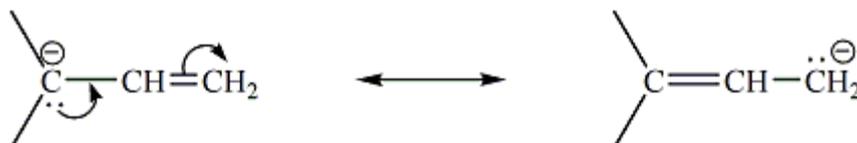
Le symbole utilisé pour relier deux formes limites est la flèche à double pointe. Elle symbolise le fait que la relation entre les deux structures n'est pas un équilibre.

6.4.2- Système [n- σ - π] :

Motif structural : $\ddot{\text{A}}-\text{A}=\text{A}$

Élément avec un doublet libre, relié par une liaison simple (et une seule) à un élément doublement lié.

Exemple :

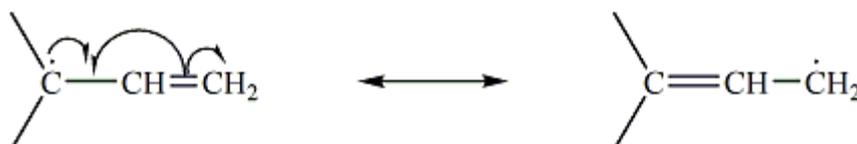


Le doublet libre bascule sur la liaison σ adjacente, ce qui fait basculer les électrons π de la liaison π qui suit sur le carbone terminal.

6.4.3- Système [Electron non apparié- σ - π] :

Motif structural : $\dot{\text{A}}-\text{A}=\text{A}$, élément avec un électron célibataire relié par une liaison simple (et une seule) à un élément doublement lié.

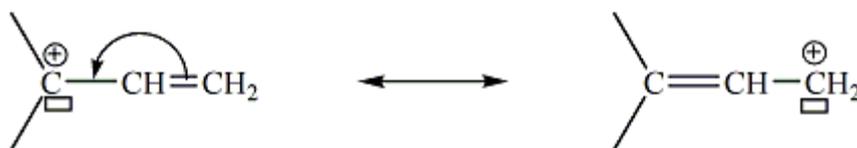
Exemple :



Un des électrons de la liaison π va aller réaliser une autre liaison π avec l'électron célibataire, l'autre restant sur l'élément terminal.

6.4.4- Système [orbitale vacante- σ - π] :

Motif structural : $\square-\text{A}=\text{A}$, élément avec une orbitale vacante, relié par une liaison simple (et une seule) à un élément doublement lié.

Exemple :

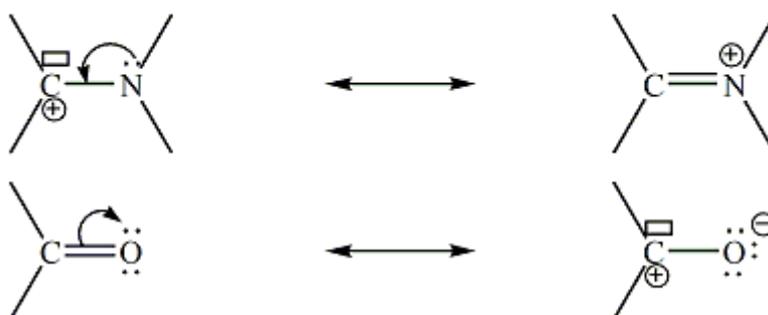
Les électrons de la liaison π basculent sur la liaison adjacente, réalisant une autre liaison π et laissant libre une orbitale sur le carbone initialement doublement lié.

Remarque :

Un autre système, [orbitale vacante- σ -n] ci-dessous, n'est pas à proprement dit un système conjugué (car la délocalisation est seulement sur deux atomes), mais il s'agit bien de mésomérie. La structure réelle de la molécule est un hybride entre les deux formes limites.

6.4.5- Système [orbitale vacante- σ -n] :

Motif structural, $\overline{\text{A}}-\overset{\cdot\cdot}{\text{hétéroatome}}$, élément porteur d'une orbitale vacante relié par une liaison simple (et une seule) à un hétéroatome (avec un doublet libre).

Exemples :

L'écriture de ces deux formes limites rend compte de la forte polarisation de la liaison π entre un carbone et un hétéroatome électronégatif neutre (exemples $\text{C}=\text{N}$, $\text{C}=\text{O}$) ou positif (par exemple $\text{C}=\text{N}^+$).

Différents systèmes peuvent coexister et créer une conjugaison étendue sur plus de trois atomes. Pour cela, il faut une succession d'éléments de conjugaison : électrons π , n, orbitale vacante, électron seul, séparés par une seule liaison simple.



On pourrait également écrire la forme limite intermédiaire suivante :

**6.5- Types d'effet mésomère :**

On définira deux types d'effet mésomère.

a- L'effet mésomère donneur noté : (+M) pour les groupements donneurs d'électrons :

- groupement alcoolate (RO⁻) ;
- les halogènes ;
- groupement alcool (OH) ;
- groupement éther (ROR) ;
- groupement thioéther (RSR).

On remarquera que ces groupements sont les mêmes que ceux caractérisés par un effet inductif (-I).

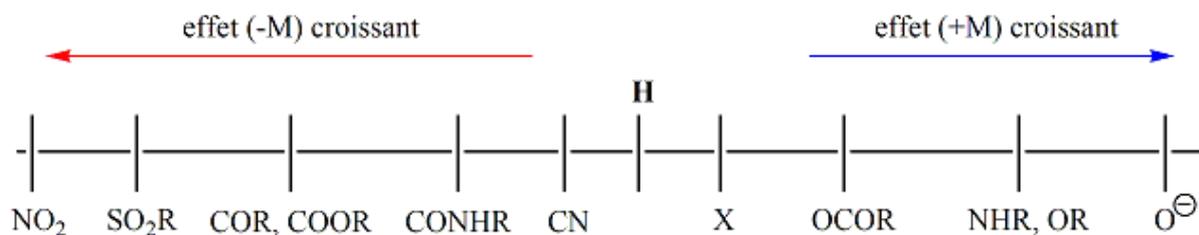
b- L'effet mésomère attracteur noté : (-M) pour les groupements attracteurs d'électrons :

- groupement nitro (NO₂) ;
- groupement cyano (C≡N) ;
- groupement aldéhyde (C-OH) ;
- groupement cétone (C=O) ;
- groupement acide carboxylique (COOH) ;
- groupement ester (CO₂R).

Tableau 8 : Groupements à effet mésomère donneur et groupements à effet mésomère attracteur.

Effet Mésomère Donneur (+M)			Effet Mésomère Attracteur (-M)		
O ⁻	S ⁻	NR ₂	NO ₂	CHO	CN
NHR	NH ₂	NHCOR	COR	CO ₂ H	SO ₂ R
OR	OH	OCOR	CO ₂ R	SO ₂ OR	CONH ₂
SR	SH	Br	NO	CONHR	Ar
I	Cl	F	CONR ₂		
R	Ar				

Les effets mésomères peuvent être aussi donnés sur une échelle :



Remarque :

L'effet mésomère est toujours prépondérant sur l'effet inductif.

6.6- Effet mésomère et acidité :

Certains groupements peuvent avoir une très grande influence sur le pKa des composés organiques. Dans le cas du phénol, on remarque que :

- Plus, la liaison O-H est riche en électrons et plus sa rupture sera difficile, donc plus le pKa sera élevé.
- En revanche, plus cette liaison est pauvre en électrons et plus sa rupture sera facile, par la suite le pKa sera faible.

Ainsi, si l'on place un groupement électroattracteur sur le phényle, la liaison O-H deviendra plus pauvre en électrons, donc plus facile à rompre et la valeur de pKa diminuera (acidité plus forte). Alors qu'un groupement électrodonneur sur le phényle augmente la valeur du pKa (donc diminuer l'acidité du phénol).

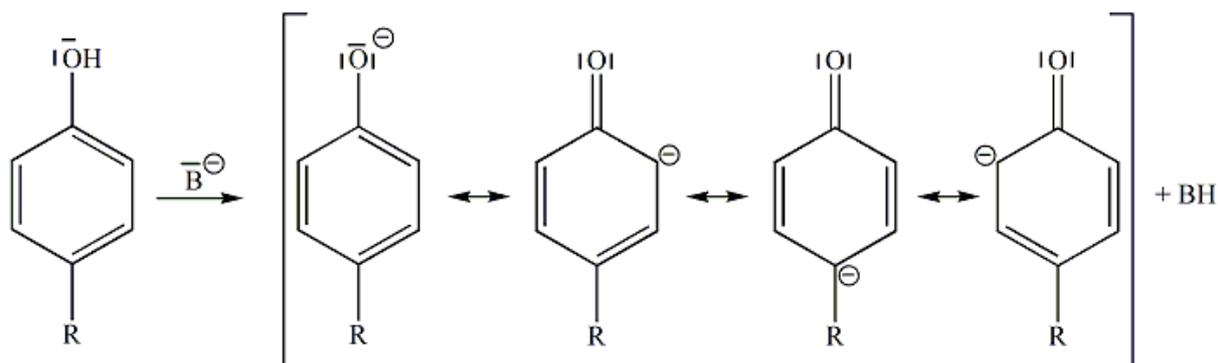
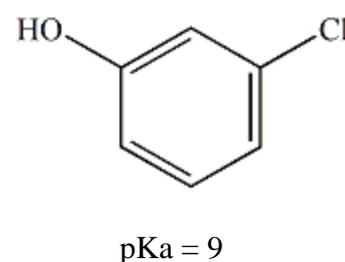
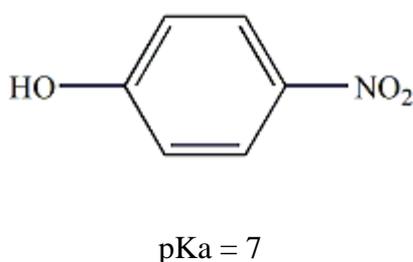
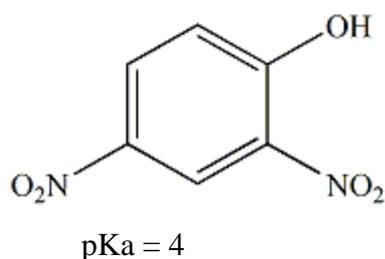
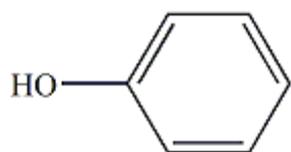


Tableau 9 : Relation entre pKa et les groupements à effet mésomère et effet inductif.

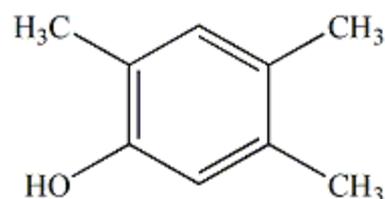
R	NH ₂	OMe	CH ₃	H	COCH ₃	CN	NO ₂	⁺ NH(CH ₃) ₃
pKa	11,2	10,86	10,25	9,89	8,79	8,56	8,24	8,08
Effet	+M	+M	+I		-M	-M	-M	-I

Plus le noyau benzénique porte de groupes attracteurs, plus le pKa est faible d'une part. D'autre part, plus le noyau benzénique porte de groupes donneurs, plus le pKa est élevé.

Exemples :



pKa = 10

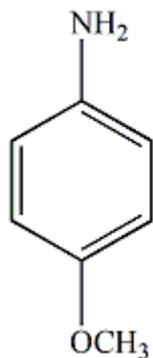


pKa = 11

6.7- Effet mésomère et basicité :

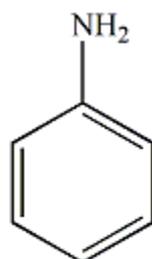
Les amines sont des bases de Lewis, leur basicité est due au doublet électronique non liant (libre) de l'atome d'azote. Cette basicité peut être accentuée ou atténuée, selon la nature des groupements directement liés à l'atome d'azote, par l'augmentation ou la diminution de la densité électronique au niveau de cet atome. Ainsi, un groupement électrodonneur (par effet +M) augmente cette basicité, alors qu'un groupement attracteur d'électron (effet -M) la diminue.

La présence du groupement méthoxy ($-O-CH_3$) qui est un groupement à effet mésomère donneur (+M) augmente la densité électronique du noyau aromatique et « renforce » donc le doublet libre de l'atome d'azote, la basicité de la fonction amine ($-NH_2$) augmente, alors son pKa sera supérieur à celui de l'aniline $C_6H_5-NH_2$.



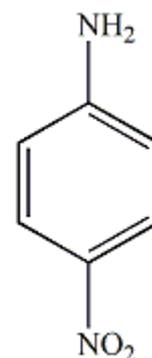
4-méthoxyaniline

pKa = 5,36



aniline

4,61

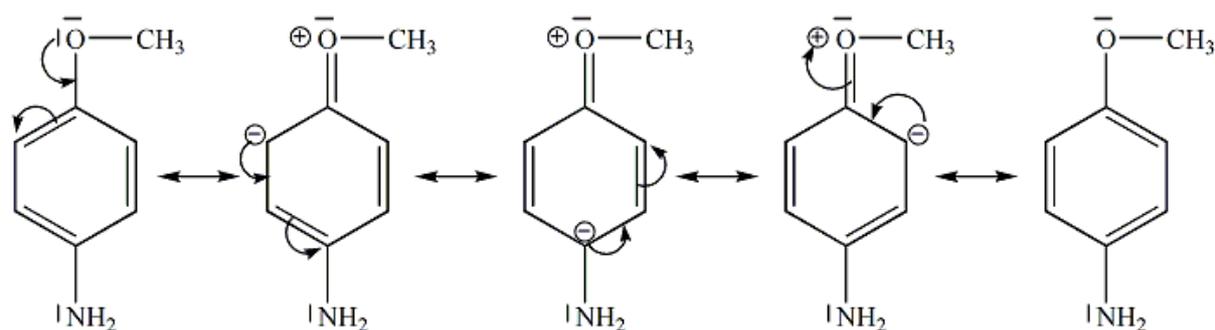


4-nitroaniline

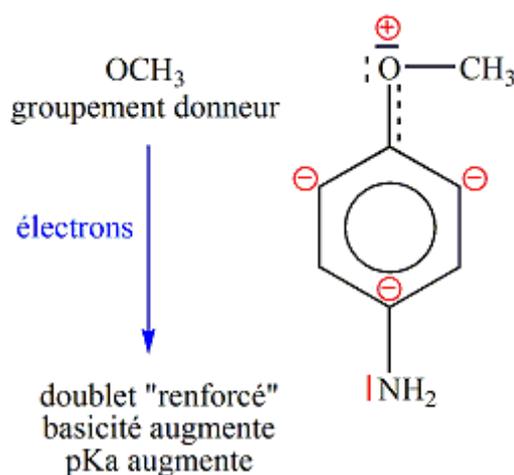
1,01

Par ailleurs, la présence du groupement nitro (NO_2) qui est un groupement à effet mésomère attracteur (-M) diminue la densité électronique du noyau aromatique et « affaiblie » le doublet libre de l'atome d'azote, la basicité de la fonction amine ($-NH_2$) donc diminue et son pKa sera inférieur à celui de l'aniline $C_6H_5-NH_2$.

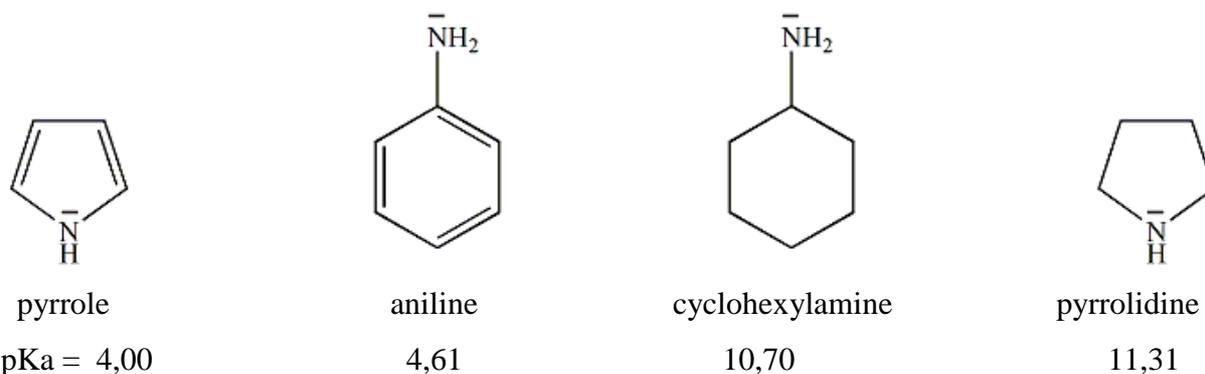
Pour bien comprendre cela, on choisit comme exemple les formes limites du 4-méthoxyaniline.



Le doublet de l'azote est bien renforcé, donc la basicité augmente et par la suite le pKa augmente aussi.



Par contre, une base sera d'autant plus faible que son doublet sera engagé dans une délocalisation :



Le doublet de l'atome d'azote participe à la délocalisation du noyau : pyrrole et aniline sont moins basiques (plus acides) que la cyclohexylamine et la pyrrolidine.

Plus il n'y a pas de résonance possible, plus le doublet d'électrons sur l'azote sera plus localisé et plus disponible, c.-à-d. la molécule est plus basique.

7. Intermédiaires réactionnels :

On a vu que les différents effets que subit la molécule pouvaient conduire à la formation de carbocation (la stabilité relative est en revanche permise par la résonance), mais dans

certaines réactions chimiques, il y a formation de tels composés à cause de réactifs nucléophiles ou électrophiles.

Les intermédiaires réactionnels sont des espèces chimiques peu stables qui apparaissent et disparaissent rapidement au cours d'une réaction chimique.

Il en existe quatre types :

- les carbocations ;
- les carbanions ;
- les radicaux ;
- les carbènes.

7.1- Les radicaux :

Si chaque atome garde son électron, la rupture est homolytique et il se forme des radicaux.

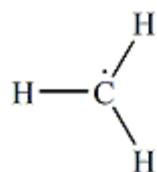
Exemple :



Il en résulte deux radicaux libres. Les radicaux de ce type de rupture sont généralement plans (sp^2 , l'orbitale p_z contient un électron) et d'autant plus stable qu'ils sont substitués.

C^\cdot tertiaire > C^\cdot secondaire > C^\cdot primaire

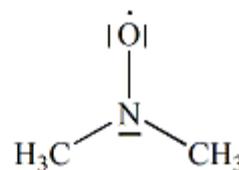
Exemple :



radical méthyle

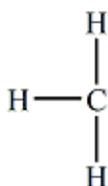


radical hydroxyle

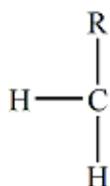


radical diméthylénitroxyde

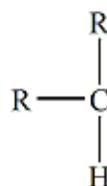
Rappel :



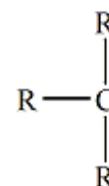
Structure nulle



Structure primaire



Structure secondaire



Structure tertiaire

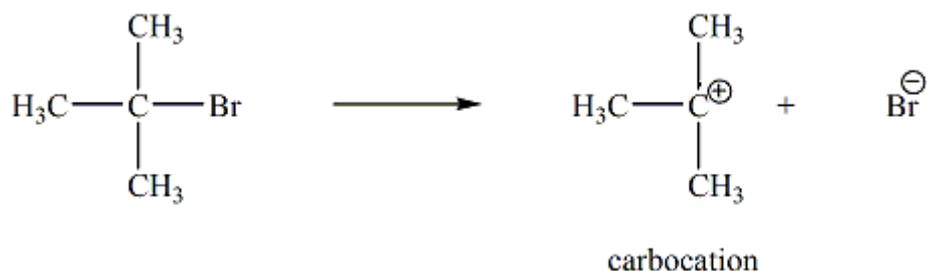
R: structure hydrocarbonée quelconque.

7.2- Les carbocations :

Si le carbone est lié à un atome plus électronégatif, les deux électrons partent avec cet atome, la rupture est hétérolytique et il se forme un carbocation.

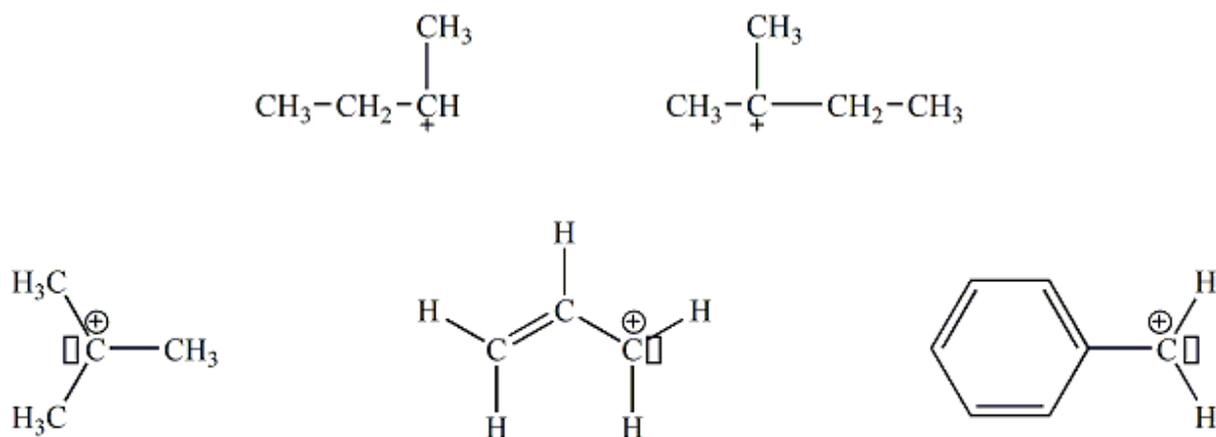


X : halogène ou groupe partant

Exemple :

Les carbocations sont plans (sp^2 , orbitale p_z est vide) et d'autant plus stables qu'ils sont substitués.

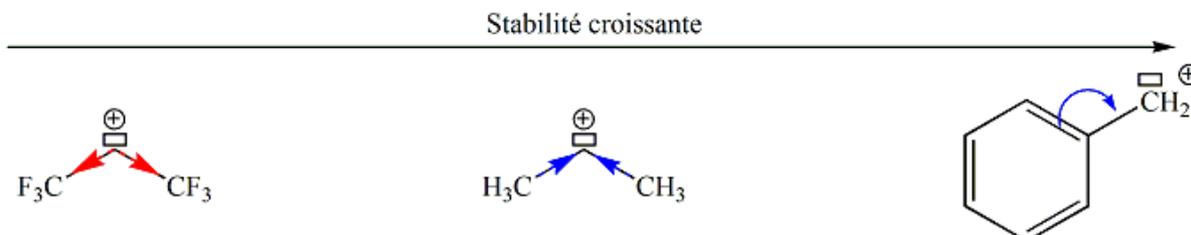
C^+ tertiaire > C^+ secondaire > C^+ primaire

Exemple :**- Stabilité des carbocations :**

Les effets inductifs donneur (+I) renforcent la densité électronique sur l'atome de carbone avide d'électrons, par conséquent augmentent la stabilité des carbocations et donc diminuent leur réactivité. Par contre, les effets inductifs attracteur (-I) atténuent la densité électronique sur l'atome de carbone et donc augmentent sa réactivité, par conséquent diminuent la stabilité des carbocations.

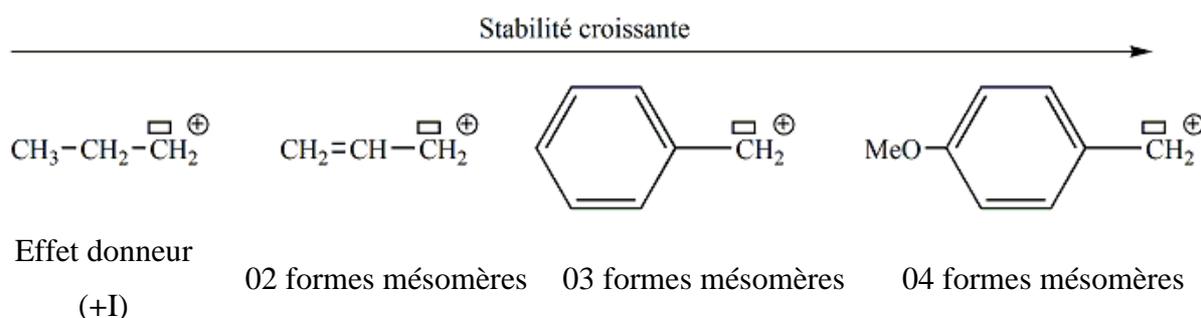
Pour les noyaux aromatiques, le carbone avide d'électron est renforcé par délocalisation et conjugaison des doublets électroniques du cycle benzénique, ce qui confère une stabilité au carbocation et le rend moins réactif.

Exemple :



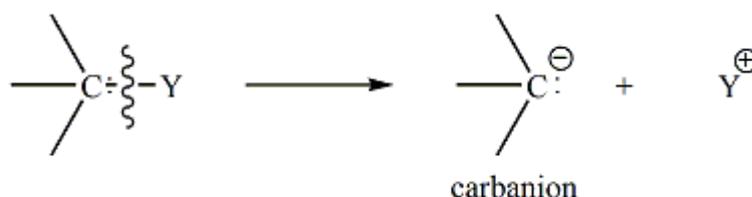
D'autre part, un carbocation stabilisé par mésomérie est d'autant plus stable qu'il possède plus de formes mésomères.

Exemple :



7.3- Les carbanions :

Si le carbone est lié à un atome moins électronégatif, les deux électrons restent sur le carbone, la rupture est hétérolytique et il se forme un carbanion.



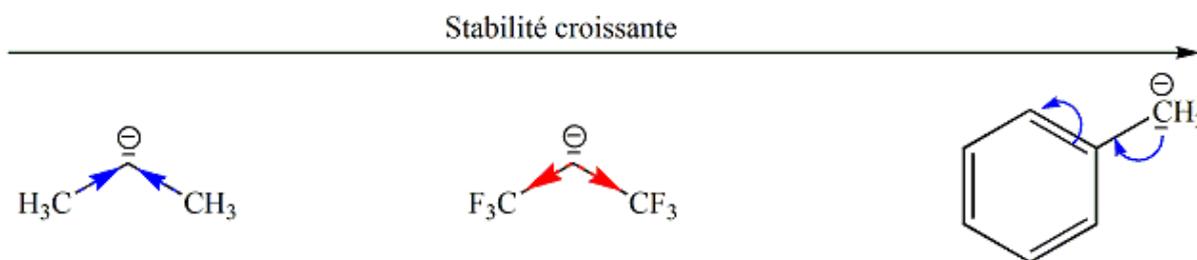
Y : métal

Exemple :



-Les carbanions sont tétraédriques (sp³, orbitale p_z contient deux électrons) et d'autant plus stables qu'ils sont moins substitués.

C⁻ primaire > C⁻ secondaire > C⁻ tertiaire

- Stabilité des carbanions :

Les effets inductifs donneur (+I) renforcent la densité électronique sur l'atome de carbone et donc la réactivité, par conséquent diminuent la stabilité des carbanions. Par contre, les effets inductifs attracteur (-I) atténuent la densité électronique sur l'atome de carbone et donc la réactivité, par conséquent augmentent la stabilité des carbanions.

Pour les noyaux aromatiques, le doublet électronique est délocalisé, le carbanion est plus stable et moins réactif.

7.4- Les carbènes :

Les carbènes, notés $:\text{CR}_2$, sont des espèces chimiques neutres où un atome de carbone est divalent (lié à deux atomes). Ils peuvent être singlet (les électrons libres sont de sens opposé) ou triplet (les deux électrons sont de même sens).

Ils ont à la fois un doublet libre et une lacune électronique. Les carbènes sont généralement électrophiles. Ils attaquent essentiellement les doublets π .

Exemple :

$:\text{CH}_2$, $:\text{CBr}_2$, $:\text{CF}_2$, $:\text{CCl}_2$, $:\text{C}(\text{OH})_2$, $:\text{CFCl}$, $:\text{CCH}_3\text{Cl}$, $:\text{C}(\text{Cl})\text{C}_6\text{H}_5$.

**8. Acido-basicité de Brönsted et de Lewis :****8.1- Acido-basicité de Brönsted :****Définition :**

Brönsted définit les acides et les bases comme étant des donneurs et des accepteurs des protons H^+ , respectivement.

Exemple :

Acide de Brönsted :



Base de Brönsted :



8.2- Acido-basicité de Lewis :

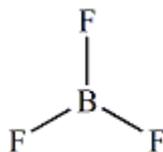
Définition :

Les acides de Lewis sont des espèces possédant des orbitales vacantes accepteurs de doublets électroniques (électrons libres). Une base de Lewis est une espèce porteuse d'un doublet non liant, susceptible de réagir avec un acide de Lewis, selon une réaction de la forme :

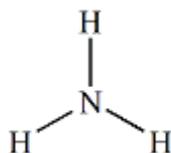


Exemple :

Acide de Lewis : Orbitale vacante pour le bore (octet incomplet).



Base de Lewis : Doublet d'électrons libres pour l'azote.



8.3- Nucléophilie :

La notion de nucléophilie/électrophilie est une notion cinétique : un bon nucléophile implique une réaction rapide.

La nucléophilie peut être définie comme l'aptitude d'une molécule ou d'un ion à attaquer des carbones déficitaires en électrons. Elle mesure la facilité avec laquelle le doublet est mis en partage, c.-à-d. la vitesse à laquelle le processus a lieu : c'est un concept cinétique.

Donc, la nucléophilie est un phénomène cinétique qui correspond à la mesure de la vitesse de réaction d'un nucléophile avec un électrophile.

Remarque :

La basicité de Lewis et la nucléophilie sont deux concepts liés, mais ne sont pas équivalents. La basicité est un concept thermodynamique, relié à la notion d'équilibre acido-basique. Le caractère basique est mesuré par la constante d'équilibre de la réaction, qui donne les proportions des espèces à l'équilibre. Meilleure est la base, plus l'équilibre est déplacé vers la droite, c.-à-d. plus la proportion de base qui a réagi est importante. Par contre, la nucléophilie

est un concept cinétique. Meilleur est le nucléophile, plus la vitesse de la réaction avec l'électrophile est grande.

8.4- Electrophilie :

L'électrophilie est définie comme la capacité d'un électrophile d'acquérir une charge électronique supplémentaire.

8.5- Espèces nucléophiles / espèces électrophiles :

Les effets inductifs et mésomères entraînent des inégalités à l'intérieure des molécules par conséquent il apparait des centres riches en électrons et d'autres pauvres en électrons.

a- Nucléophile :

C'est un centre riche en électrons qui peut être anionique ou molécule possédant un doublet non-liant, symbolisé Nu^- , susceptible de mettre en partage un de ses doublets non liant avec un site déficitaire en électrons (électrophile). Il réagit avec les électrophiles.

Exemple :

CN^- , Cl^- , R^- , NH_3 , R-OH , etc.

b- Electrophile :

C'est un centre pauvre en électrons qui peut être cationique ou molécule possédant un centre déficitaire en électrons (case vacante) de symbole E^+ . Il fait des réactions avec les centres riches en électrons (nucléophiles).

Exemple :

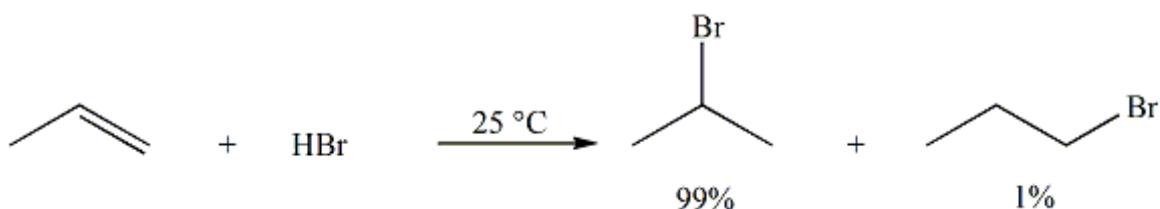
NO_2^+ , H^+ , R^+ , AlCl_3 , BF_3 , ZnCl_2 , etc.

9- Orientation des réactions ou sélectivité :

9.1- Régiosélectivité :

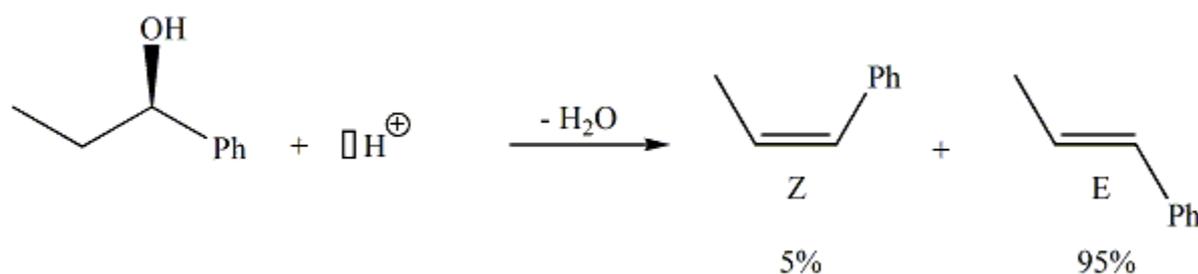
Une réaction est dite régiosélective si, pouvant donner deux ou plusieurs isomères de constitution à partir d'un substrat possédant plusieurs sites réactifs potentiels, elle en donne un majoritairement.

Exemple :



9.2- Stéréosélectivité :

Une réaction est dite stéréosélective si, pouvant donner à priori plusieurs produits stéréoisomères de configuration, elle en donne certains majoritairement (voire exclusivement).

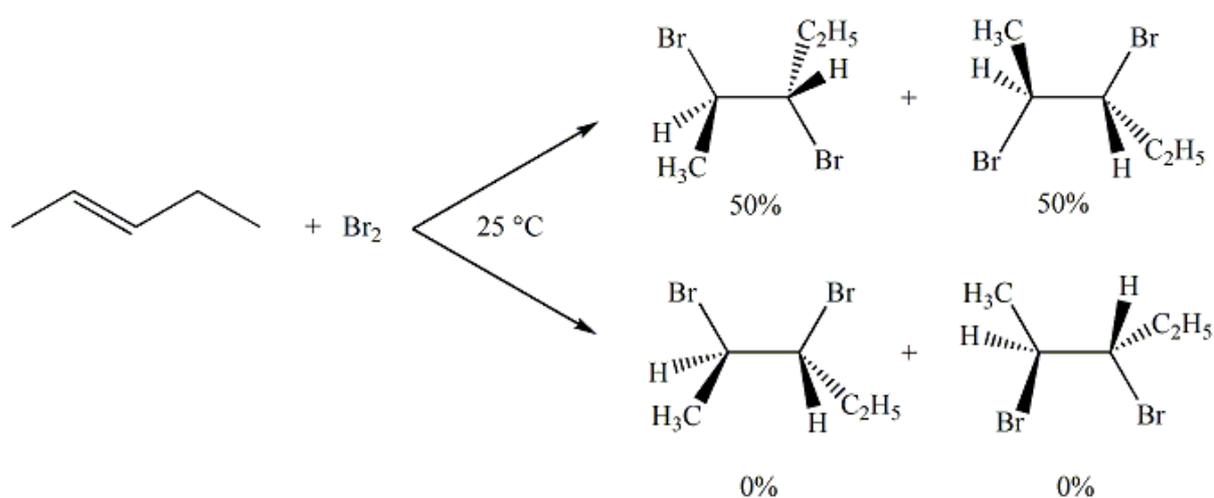
Exemple :

On peut préciser :

- Si on peut obtenir plusieurs diastéréoisomères et certains sont obtenus majoritairement, la réaction est dite diastéréosélective.
- Si on peut obtenir plusieurs énantiomères et certains sont obtenus majoritairement, la réaction est dite énantiosélective.

Remarque :

Pour montrer la stéréosélectivité d'une réaction, il faut représenter les réactifs et les produits en trois dimensions (3D).

Exemple :

On obtient un couple d'énantiomères et pas leurs diastéréoisomères, donc cette réaction est diastéréosélective.

9.3- Stéréospécificité :

On parle de stéréospécificité pour une réaction qui peut se faire à partir de réactifs stéréoisomères et susceptible de conduire à priori à plusieurs produits stéréoisomères. Si, à partir d'un stéréoisomère réactif donné, la réaction conduit majoritairement à un stéréoisomère produit donné, cette réaction est dite stéréospécifique.

Remarque :

Une réaction stéréospécifique est nécessairement stéréosélective.

10. Les solvants :

Le rôle du solvant est multiple en chimie. Il peut servir en tout premier lieu à dissoudre les réactifs intervenant dans une réaction chimique et à permettre la rencontre des molécules réagissantes. De plus, il peut être utilisé dans un objectif de purification et d'isolement d'un produit.

10.1- Définition :

Les solvants polaires ont une structure moléculaire qui présente un moment dipolaire élevé ce qui facilite la solubilisation des molécules polaires (molécules présentant un dipôle) par associations intermoléculaires entre dipôles.

Un solvant protique est un solvant constitué par des molécules potentiellement donneuses de protons H^+ (possédant un atome d'hydrogène H polarisé positivement). Un solvant aprotique ne possède pas cette propriété.

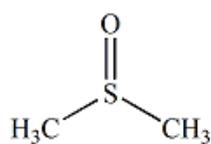
10.2- Classification des solvants :

Les solvants sont généralement classés en trois types :

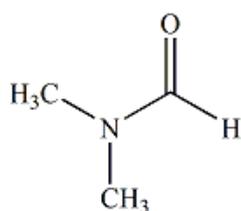
a- Solvants polaires protiques : comme l'eau, les alcools, et les acides carboxyliques.

b- Solvants polaires aprotiques : comme le DMSO (diméthylsulfoxyde), le DMF (diméthylformamide), le HMPT (hexaméthylphosphoramide) ou la propanone.

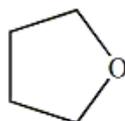
c- Solvants apolaires aprotiques : comme le cyclohexane, l'hexane, le toluène ou les éthersoxydes comme le THF (tétrahydrofurane).



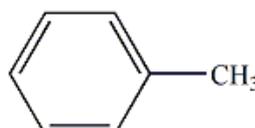
DMSO



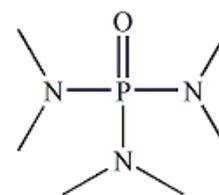
DMF



THF



Toluène



HMPT

Références :

- [1] Claude K.W. Friedli, Chimie générale pour ingénieur, Édition PRESSES POLYTECHNIQUES ET UNIVERSITAIRES ROMANDES, 2010.
- [2] Jean-Bernard Baudin, Frédéric Lahitète, Chimie tout-en-un, Bruno FOSSET, 2^{ème} Édition, DUNOD, Paris, 2013.
- [3] Pierre-Camille Lacaze, Mohamed Jouini, Jean-Christophe Lacroix, Hyacinthe Randriamahazaka, Manuel de chimie organique, P. C. E. M, Premier cycle, Édition HERMANN, 2006.
- [4] Pierre Krausz, Rachida Benhaddou, Robert Granet, Mini manuel de chimie organique, Cours + Exos, 2^{ème} Édition, DUNOD, Paris, 2012.
- [5] Élise Marche, Chimie organique-UE1, 1^{re} Année santé, 3^{ème} Édition, EdiScience, 2013.
- [6] Harold Hart, Leslie E. Craine, David J. Hart, Christopher M. Hadad, Chimie organique 1, 12^{ème} Édition, DUNOD, Paris, 2008.
- [7] Élise Marche, Fiches de révision en chimie générale, Rappels de cours, QCM et QROC corrigés, EdiScience, DUNOD, Paris, 2008.
- [8] a) Timothy Soderberg, "Organic Chemistry with a Biological Emphasis Volume I", Chemistry Faculty. 1, University of Minnesota Morris Digital Well, 2016.
b) Timothy Soderberg, "Organic Chemistry with a Biological Emphasis Volume II", Chemistry Faculty. 2, University of Minnesota Morris Digital Well, 2016.
- [9] Adam Carter, Tiffany Culver, Robert Cichewicz, Practice Problems in Biomedical Organic Chemistry: Self-Guided Problems and Answers for Students in Bioorganic and Organic Chemistry, Volume I. (1st Edition), 2016.
- [10] John D. Robert, Marjorie C. Caserio, Basic Principles of Organic Chemistry, 2nd Edition. W. A. Benjamin, Inc. Menlo Park, CA, 1977.
- [11] Guy Bertrand, Carbene chemistry : from fleeting intermediates to powerful reagents, Copyright © Merc el Dekker, Inc, 2002.

Chapitre 4 :
Notions de mécanismes réactionnels

Introduction :

Une réaction chimique se caractérise par la formation ou la rupture d'une ou plusieurs liaisons. Au cours du processus de formation ou de rupture d'une liaison, le doublet électronique, qui constitue la liaison, peut se répartir de façon égale ou inégale entre les deux fragments tout en passant par ce qu'on appelle une coupure homolytique, pour la première, et hétérolytique pour la seconde.

Une réaction se réalise à travers une série d'étapes élémentaires se produisant de façon séquentielles ou parallèles. L'analyse cinétique est un outil très utile, qui permet à partir des mesures de vitesses de disparition d'un réactif ou d'apparition d'un produit de la réaction, de reconnaître quelle est l'étape déterminante qui impose la vitesse, et ainsi préciser une partie du chemin réactionnel.

1. Théorie de l'état de transition :

La théorie de l'état de transition décrit les changements de configuration géométrique qui se produisent lorsque des molécules, ayant l'énergie critique requise, réagissent. Elle donne un compte rendu détaillé de la cinétique (vitesse) de réaction. En d'autres termes, c'est une théorie qui permet de fonder une compréhension sur la dynamique de la réaction chimique. Elle est souvent connue comme la TST (abréviation anglaise ; transition state theory).

La réaction avance via une « coordonnée de réaction », généralement considérée comme étant négatif au réactif, nul au TS et positif au produit (figure 1). La coordonnée de réaction conduit le réactif au produit le long d'un chemin où l'énergie est aussi faible que possible, et le TS est le point où l'énergie est au maximum (point de selle ou encore en anglais ; saddle point).

Au niveau de l'espèce moléculaire présente à ce maximum d'énergie (complexe activé), les liaisons déjà existantes correspondant aux réactifs se brisent et de nouvelles se forment (celles des produits).

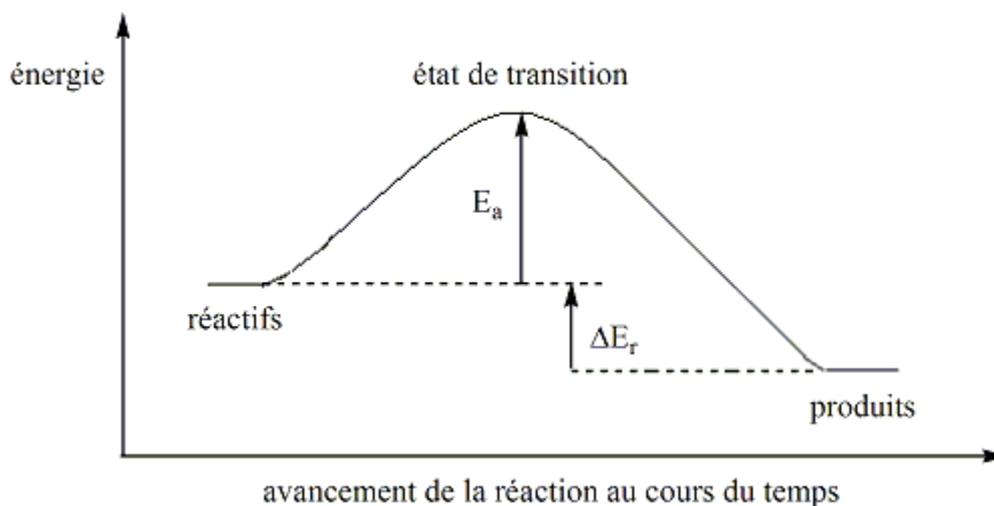
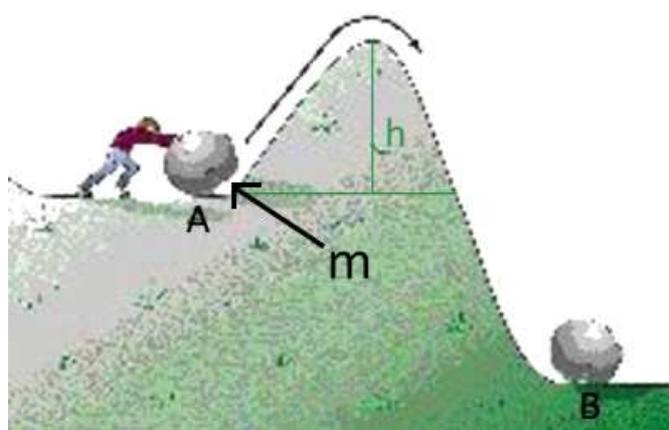


Figure 1 : Illustration schématique du chemin de la réaction

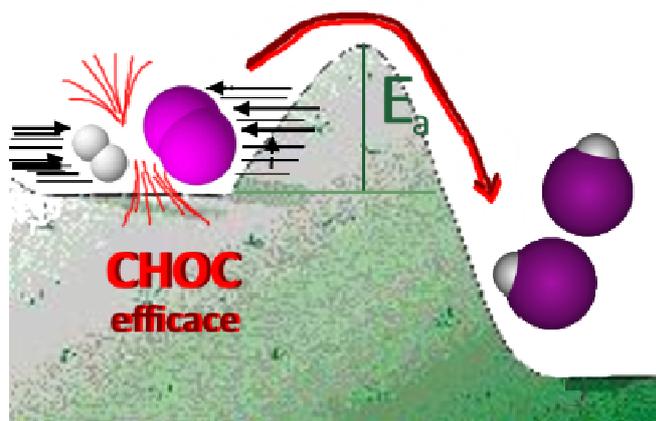
2. Energie d'activation :

L'énergie d'activation (E_a) est l'énergie minimale nécessaire qu'il faut fournir aux réactifs pour qu'il y ait une réaction chimique. En d'autres termes, c'est l'énergie minimale qu'il faut fournir aux molécules de réactifs pour qu'elles produisent des collisions efficaces (les molécules qui se heurtent possèdent une énergie $\geq E_a$) permettant ainsi la formation du complexe activé pour atteindre l'état de transition suivi de la formation des produits (figure 2).

L'énergie d'activation peut être calculée comme la différence entre l'énergie à l'état de transition et l'énergie des réactifs.



Tout comme une balle qui ne peut pas dépasser une colline si elle ne roule pas avec assez d'énergie.



De même, une réaction ne peut se produire que si les molécules possèdent une énergie suffisante pour surmonter la barrière d'énergie d'activation.

Figure 2 : Présentation de l'énergie d'activation

L'énergie d'activation E_a est une grandeur macroscopique définie par l'équation d'Arrhénius :

$$k = A \cdot e^{-E_a/RT}$$

tel que ;

A : facteur de fréquence de la réaction,

E_a : énergie d'activation de la réaction,

R : constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$),

T : température absolue en kelvin.

À partir de cette équation, on peut voir que la vitesse et l'énergie d'activation sont inversement proportionnelles. Une réaction dont l'énergie d'activation élevée est une réaction lente. Par ailleurs, une réaction dont l'énergie d'activation faible est une réaction rapide.

La courbe d'Arrhénius ($\ln k = \ln A - E_a/RT$ représentée dans la figure 3) montre la relation entre la température et les constantes de vitesse pour une réaction donnée. Cette courbe indique que plus la température augmente, plus la constante de vitesse k de la réaction augmente.

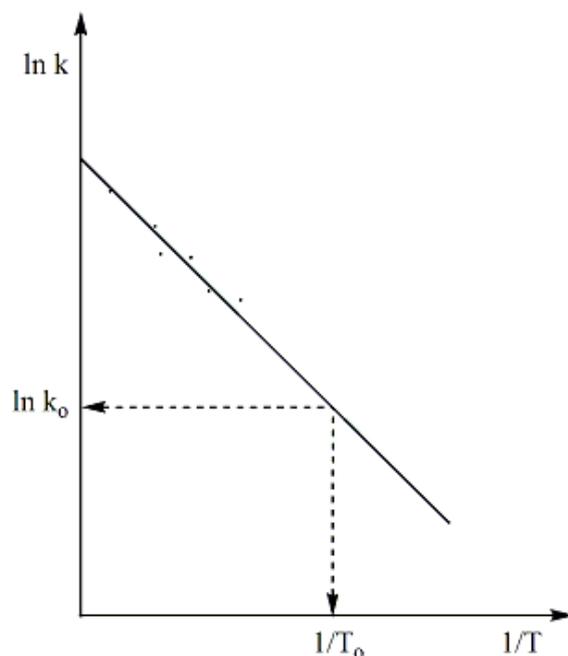


Figure 3 : Application de l'équation d'Arrhénius

3. Etape déterminante de la vitesse :

Dans une réaction à plusieurs étapes, chaque étape aura sa propre constante de vitesse et sa propre énergie d'activation.

L'une de ces étapes sera plus lente que toutes les autres. Cette étape lente détermine la vitesse globale de la réaction et la réaction globale ne peut pas se produire plus rapidement qu'elle. Cette étape est appelée : étape déterminante de la vitesse ou étape limitante (figure 4).

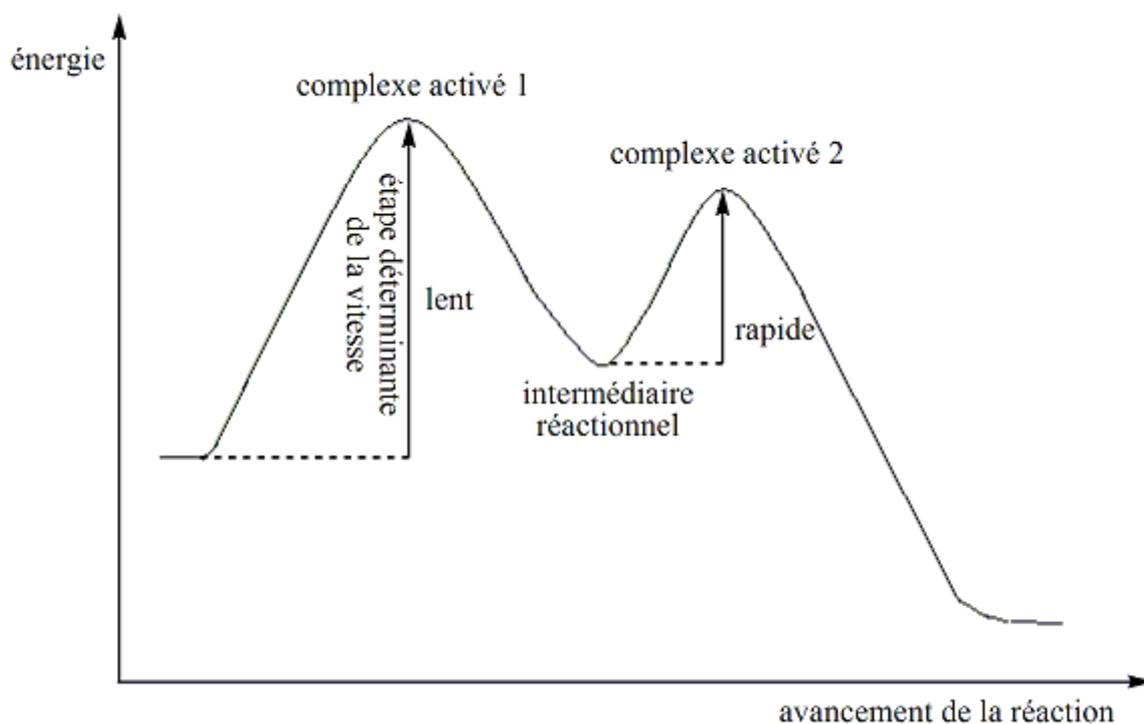


Figure 4 : Présentation de l'étape cinétiquement déterminante dans un chemin réactionnel

4. La molécularité :

La molécularité d'un processus indique combien de molécules sont impliquées dans ce processus. En d'autres termes, la molécularité d'une réaction élémentaire est le nombre (un nombre entier) de particules qui réagissent effectivement au cours de cette réaction.

Il est à noter que la loi de vitesse d'une réaction élémentaire repose directement sur sa molécularité ou sa concentration.

Tableau 1 : Molécularité et loi de vitesse de certaines réactions.

Molécularité	Réaction élémentaire	Loi de vitesse
Unimoléculaire	$A \longrightarrow \text{produits}$	$v = k[A]$
Bimoléculaire	$A + A \longrightarrow \text{produits}$	$v = k[A]^2$
Bimoléculaire	$A + B \longrightarrow \text{produits}$	$v = k[A][B]$
Termoléculaire	$A + A + A \longrightarrow \text{produits}$	$v = k[A]^3$
Termoléculaire	$A + A + B \longrightarrow \text{produits}$	$v = k[A]^2[B]$
Termoléculaire	$A + B + C \longrightarrow \text{produits}$	$v = k[A][B][C]$

5. Mécanisme réactionnel :

Les réactions chimiques durent un certain temps pouvant être long comme pouvant parfois être extrêmement court, mais jamais nul. La suite des événements qui se déroulent durant ce temps constitue la description du mécanisme d'une réaction. En d'autres termes, le mécanisme réactionnel peut être défini comme étant l'ensemble des étapes que peut avoir une réaction à partir des réactifs jusqu'à la formation et l'obtention des produits.

Les réactions peuvent se produire toutes à la fois, en une seule étape, ou à travers plusieurs étapes. Chacune de ces étapes est connue comme une réaction élémentaire ou aussi appelée un processus élémentaire.

Le profil énergétique :

Le profil réactionnel représente les variations de l'énergie potentielle du système au cours de la réaction. C'est un moyen pratique qui consiste à tracer les variations de l'énergie potentielle du système en réaction lorsque des molécules individuelles interagissent les unes avec les autres, en fonction d'une coordonnée de réaction, qui est un paramètre à l'échelle atomique variant continuellement au cours de la transformation. La coordonnée de réaction peut être la distance entre deux atomes, ou un angle entre deux liaisons, etc., qui varie lors de la réaction.

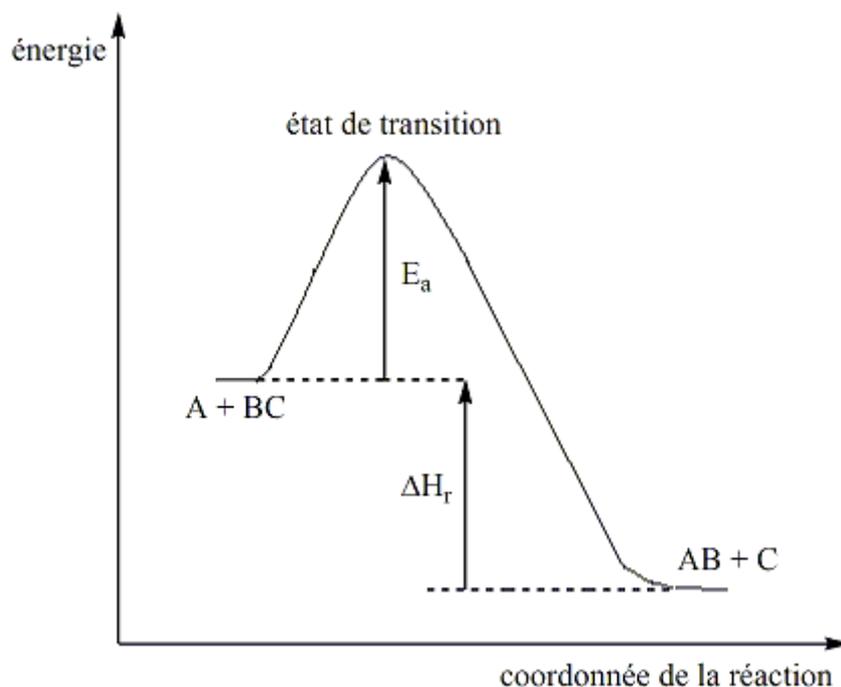


Figure 5 : Profil énergétique

L'axe vertical représente l'énergie potentielle qui est un ensemble de contributions de l'énergie stockée dans les liaisons chimiques et de celles associées aux interactions entre chaque espèce et son environnement. En ce qui concerne l'axe horizontal, il représente les coordonnées de la réaction c.-à-d. le chemin parcouru par les réactifs en fonction des produits au cours de la réaction. La réaction sera endothermique si la différence d'enthalpie entre les réactifs et les produits est positive et exothermique si cette différence est négative.

Les diagrammes énergétiques suivants, montrent le déroulement d'une réaction simple :

a) réaction ($\Delta H < 0$) :

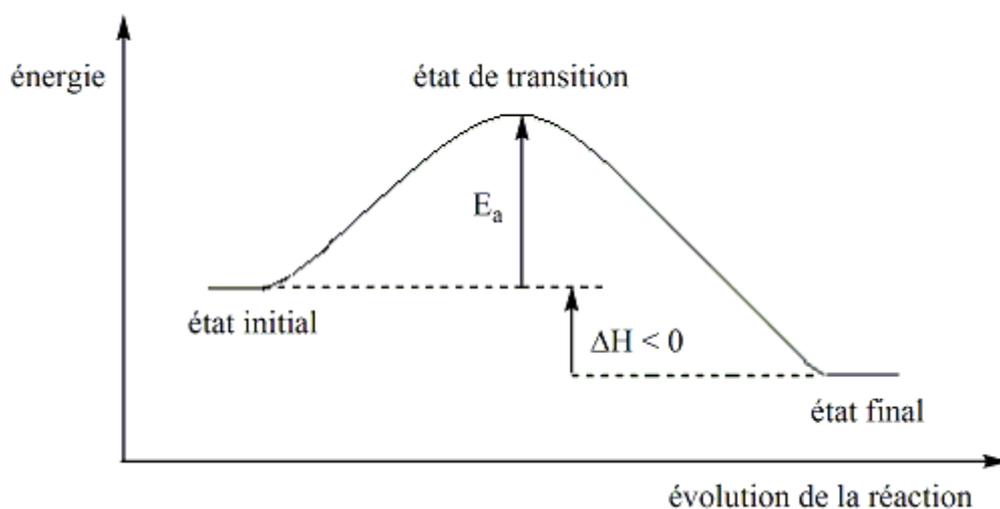
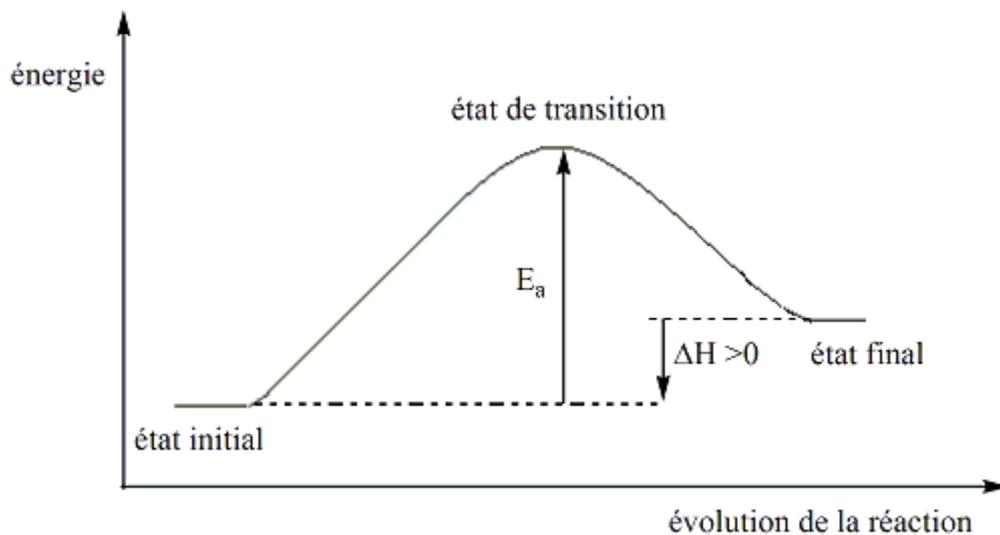
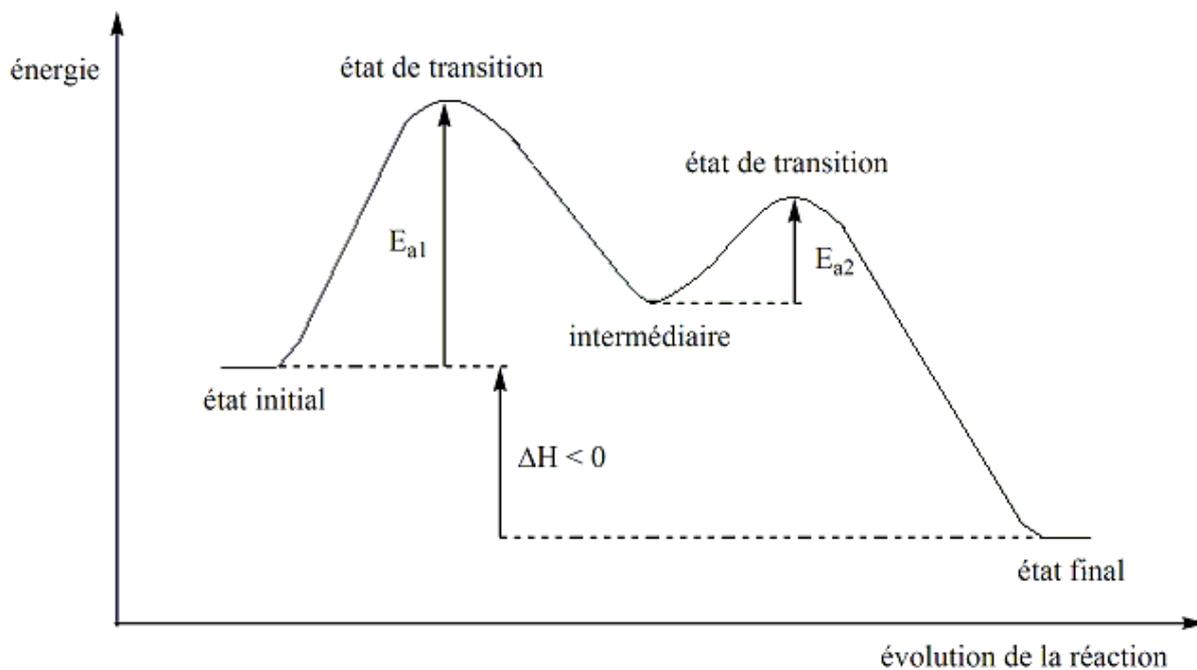
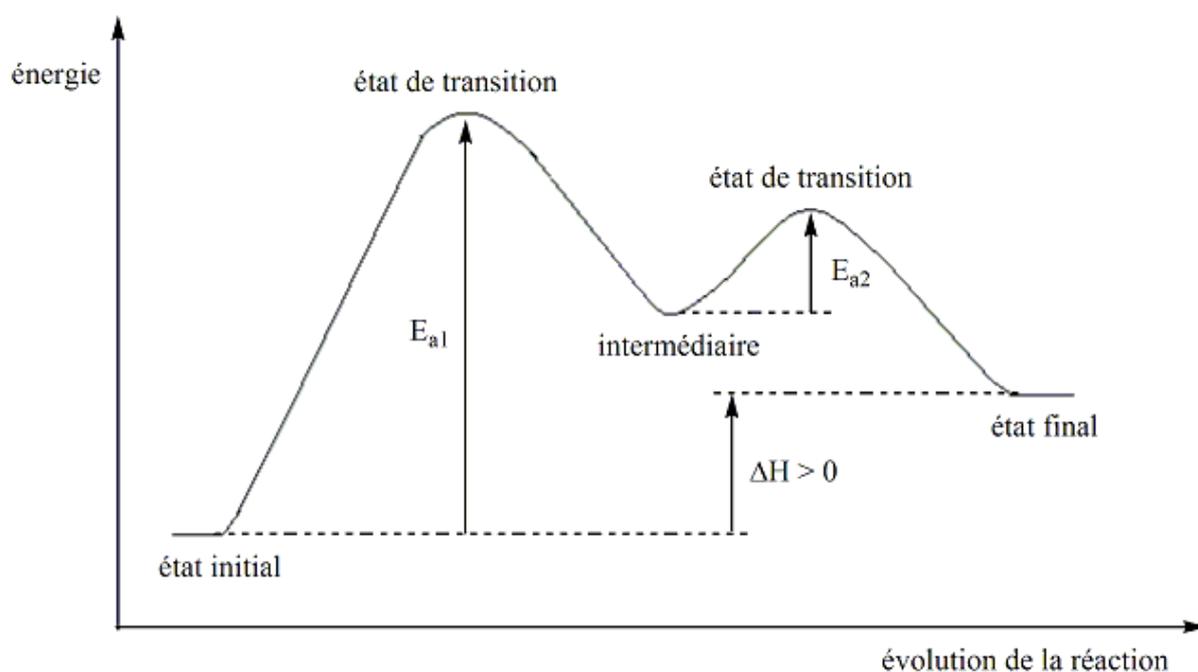


Figure 6 : Profil énergétique d'une réaction simple ($\Delta H < 0$)

b) réaction ($\Delta H > 0$) :**Figure 7** : Profil énergétique d'une réaction simple ($\Delta H > 0$)

Les diagrammes énergétiques suivants, montrent le déroulement d'une réaction complexe (par exemple celle qui s'effectue en deux étapes) :

c) réaction ($\Delta H < 0$) :**Figure 8** : Profil énergétique d'une réaction en deux étapes ($\Delta H < 0$)

d) réaction ($\Delta H > 0$) :**Figure 9** : Profil énergétique d'une réaction en deux étapes ($\Delta H > 0$)**6. Contrôle cinétique :**

Dans le cas de deux réactions parallèles de type:

$A + B \longrightarrow C$ et $A + B \longrightarrow D$, le produit qui se forme le plus rapidement est par définition le produit cinétique. Ceci signifie que l'une des étapes élémentaires, par exemple: $A + B \longrightarrow C$ possède un état de transition beaucoup plus bas en énergie (E_a faible et grande vitesse) que celui de l'étape $A + B \longrightarrow D$, et en conséquence le produit C se forme en plus grande quantité que le produit D (figure 10).

7. Contrôle thermodynamique :

Pour les deux mêmes réactions $A + B \longrightarrow C$ et $A + B \longrightarrow D$, on dit que la réaction est sous contrôle thermodynamique si le produit qui se forme préférentiellement correspond au produit le plus stable thermodynamiquement. Par exemple, si on considère que D est le produit thermodynamique cela veut dire que D possède un niveau d'énergie plus bas (énergie plus basse) que C et donc il est plus stable (figure 10).

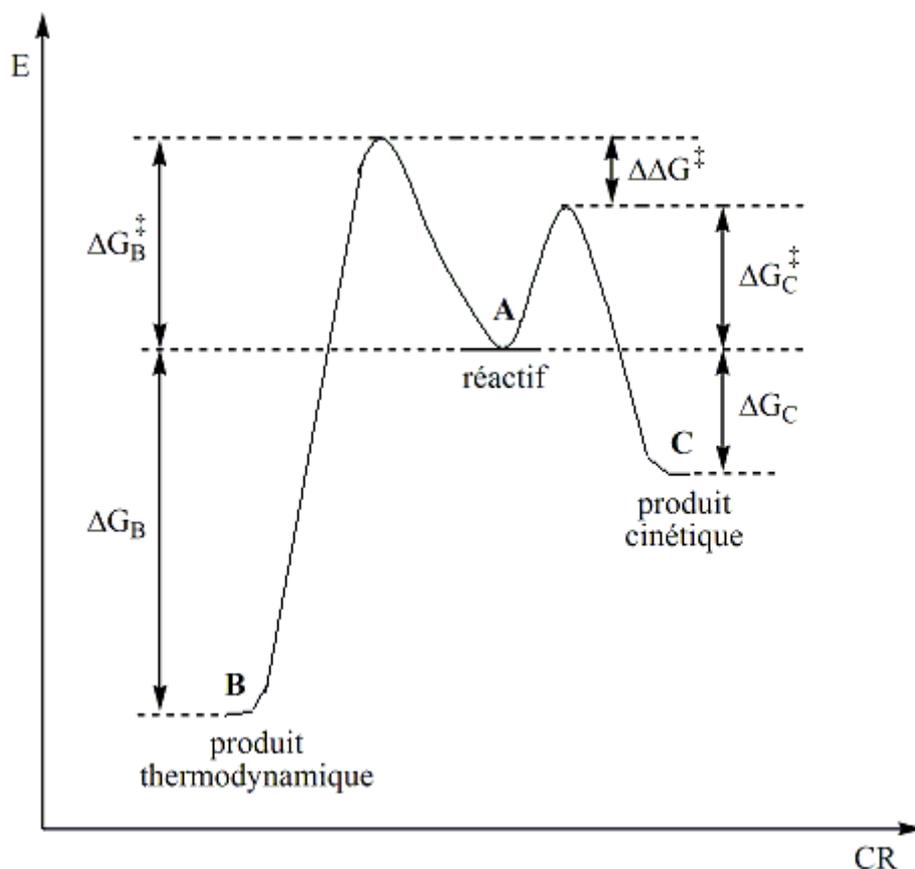


Figure 10 : Contrôle cinétique et thermodynamique

Pour obtenir le produit thermodynamique c.-à-d. le plus stable (ici B), il faut travailler sur des temps long pour atteindre l'équilibre, et à haute température pour favoriser le passage par l'état de transition d'énergie élevée qui permet d'aller de A à B.

Par contre, pour obtenir le produit cinétique, celui qui se forme le plus rapidement (ici C), il faut se placer dans les conditions du contrôle cinétique où il faut faire l'expérience sur un intervalle de temps court pour ne pas atteindre l'équilibre, et à basse température pour empêcher le passage par l'état de transition d'énergie élevée qui permet d'aller de A à B.

8. Classification des réactions :

a. Réactions de substitution :

Un atome ou un groupe d'atomes en remplace un autre dans la molécule initiale

Exemple :

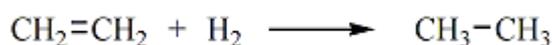


Ces réactions peuvent être nucléophile, électrophile ou radicalaire.

b. Réactions d'addition :

Une molécule se scinde en deux fragments qui se fixent sur une molécule de départ.

Exemple :



c. Réactions d'élimination :

Une molécule perd certains de ses atomes, et il en résulte une liaison multiple.

Exemple :

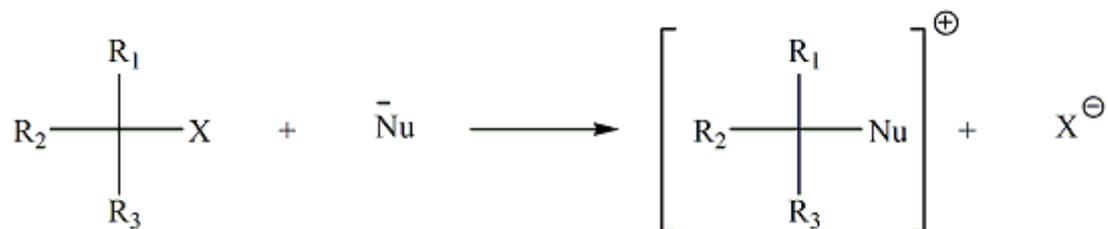


8. 1. Réactions de substitution nucléophile :

La substitution nucléophile consiste à remplacer l'halogène par un groupe nucléophile, c.-à-d. disposant de doublets non liants. Le bilan est :



Nu^- : HO^- , H_2N^- , RO^- .



Nu : H_2O , RNH_2 , ROH .

Il existe deux mécanismes limites :

- Les réactions de substitution nucléophile d'ordre 1 notées : $\text{S}_\text{N}1$
- Les réactions de substitution nucléophile d'ordre 2 notées : $\text{S}_\text{N}2$

8.1.1. Substitution nucléophile monomoléculaire $\text{S}_\text{N}1$:

Ce type de mécanisme se fait en deux étapes et implique une seule entité dans l'étape lente de la réaction :

- départ du nucléofuge X^- : étape lente, formation d'un carbocation ;
- attaque, du carbocation formé, par le nucléophile Nu^- : étape rapide.

8.1.2. Mécanisme :

Le mécanisme s'effectue en deux étapes ; la première étape est la formation du carbocation (C^+), et la seconde étape est l'attaque du nucléophile Nu^- de part et d'autre du carbocation plan. L'étape cinétiquement déterminante est celle correspondant à la formation du carbocation. Cette étape cinétiquement déterminante est monomoléculaire d'où l'appellation $\text{S}_\text{N}1$.

Comme la première étape est l'étape cinétiquement déterminante, la vitesse de la réaction dépend uniquement de la concentration de l'halogénoalcane et elle est indépendante de celle du nucléophile. La loi expérimentale qui régit la vitesse de cette réaction est : $v = k [RX]$, réaction du premier ordre par rapport à l'halogénoalcane RX.

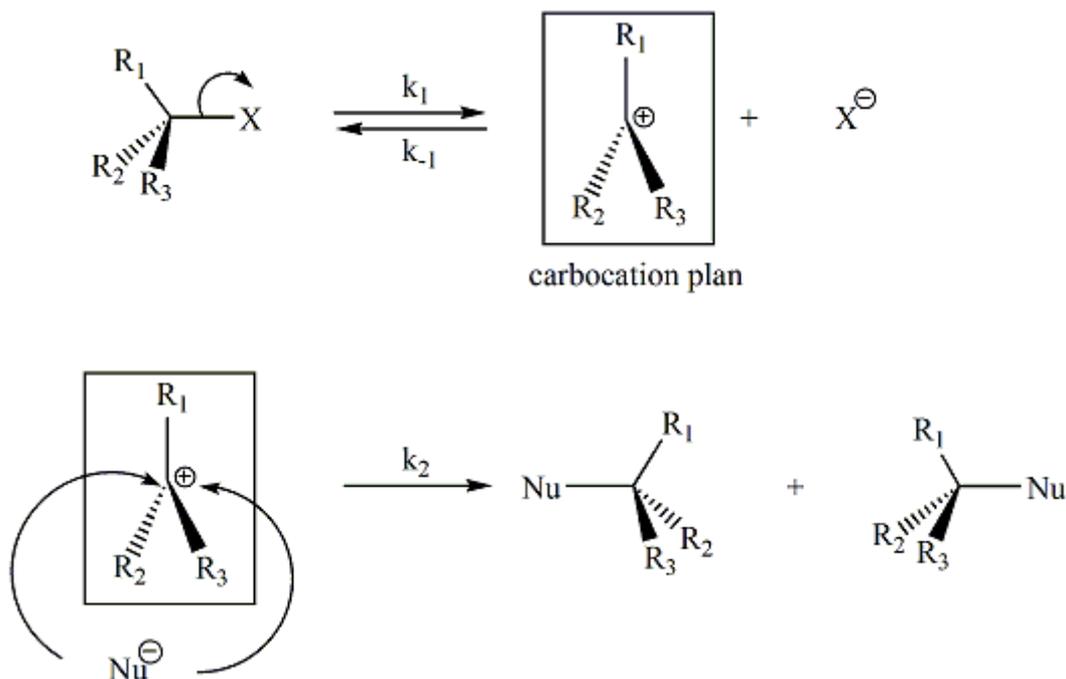


Figure 11 : Mécanisme de la substitution nucléophile monomoléculaire SN1

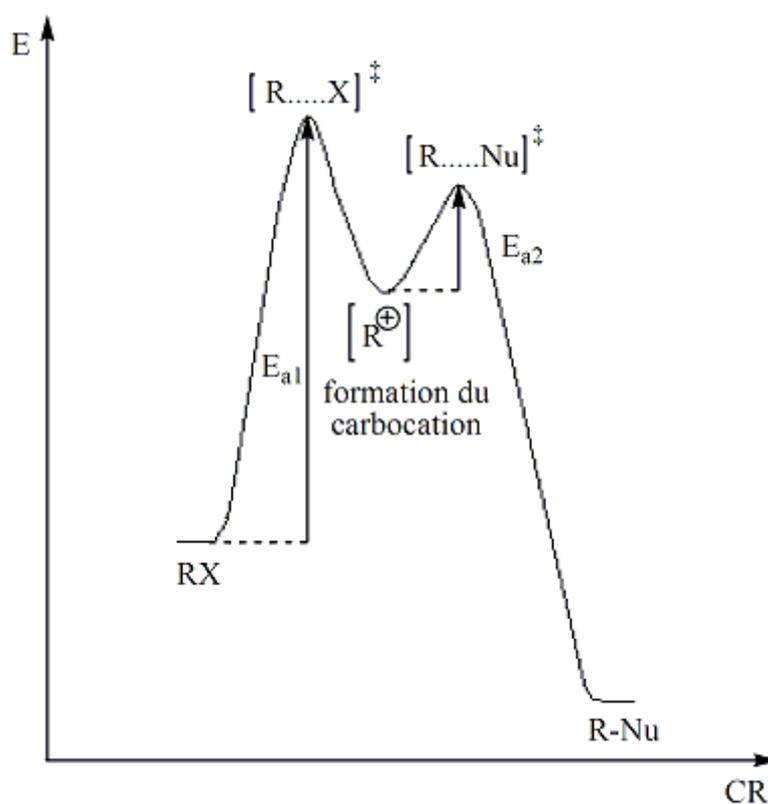


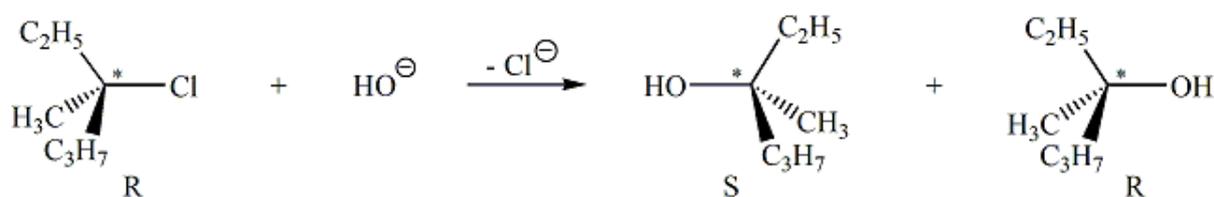
Figure 12 : Profil énergétique de la réaction de substitution nucléophile d'ordre 1 (SN1)

La première étape de ce mécanisme est la plus difficile et la plus exigeante en terme d'énergie et facteur temps du fait qu'elle nécessite de franchir une barrière énergétique importante donc elle est lente (vitesse faible). Tandis que la deuxième étape est plus rapide puisqu'elle surmonte une barrière d'énergie beaucoup plus faible.

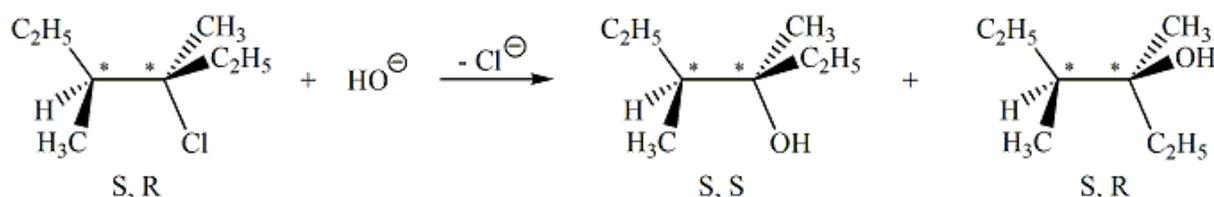
8.1.3- Stéréochimie :

Compte tenu de l'équiprobabilité d'attaque du nucléophile de part et d'autre du plan du carbocation, et dans la mesure où le composé de départ possède comme seul carbone asymétrique celui sur lequel porte la substitution, alors on obtient en fin de réaction un mélange équimolaire de deux produits appelé : mélange racémique.

Exemple :



Deux énantiomères en mélange 50 : 50



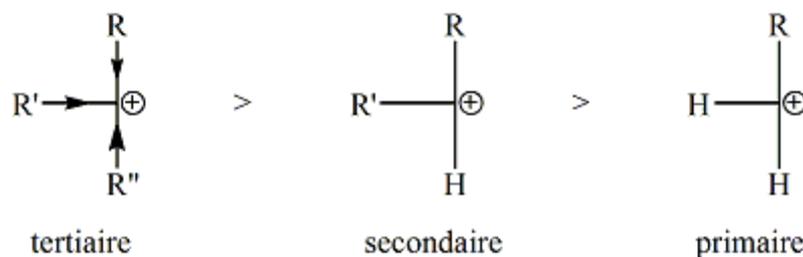
Deux diastéréoisomères en mélange 50 : 50

On en conclut que la réaction SN1 n'est pas stéréosélective.

8.1.4- Influence de différents paramètres :

a - Influence du C portant le groupement partant :

La réaction SN1 est d'autant plus rapide que le carbocation formé sera stable. Les groupements alkyles à effet inductif donneur stabilisent davantage le carbocation. La réactivité augmente dans la série :



Les SN1 se font favorablement sur des halogénoalcane tertiaire et secondaire.

b- Influence du nucléofuge :

Plus la liaison C-X est polarisable, plus elle se rompt facilement et on aura un bon nucléofuge qui part facilement.

c- Influence du nucléophile :

Le nucléophile n'intervient pas dans l'étape cinétiquement déterminante du mécanisme SN1. Son influence est donc faible dans ce mécanisme et n'a pas une grande importance vu la facilité de l'attaque du carbocation.

d- Influence du solvant :

Les solvants utilisés pour les réactions de type SN1 sont polaires protiques. En outre, le carbocation ainsi formé au cours de la réaction est d'autant plus stable qu'il est bien solvato. Un solvant polaire stabilisera le carbocation tandis qu'un solvant protique formera des liaisons avec le nucléofuge et ainsi favorisera la rupture de la liaison C-X (Le C⁺ se formera plus facilement) pour former deux entités ioniques R⁺ et X⁻.

8.1.5- Réactions de substitution nucléophile bimoléculaire (SN2) :

C'est un mécanisme en une seule étape. L'approche de l'entité nucléophile Nu⁻ du substrat provoque le départ de l'entité nucléofuge X⁻. Cette approche se fait du côté opposé à la liaison C-X. Il en résulte que ce mécanisme conduit à un seul produit contrairement au mécanisme SN1. Si le substrat est un carbone asymétrique, on assiste à une inversion de configuration appelée inversion de Walden.

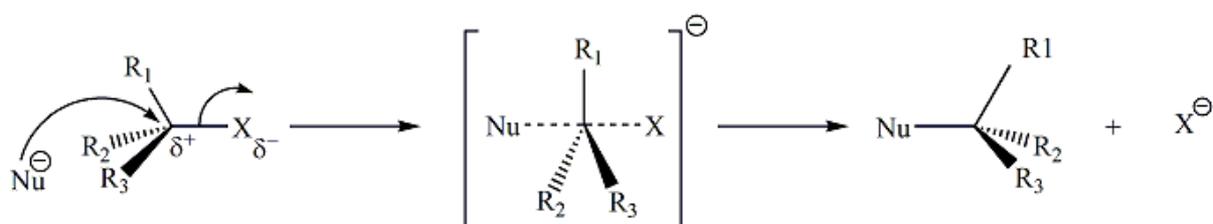
8.1.5.1- Mécanisme :

Figure 13 : Mécanisme de la substitution nucléophile bimoléculaire SN2

Deux molécules de réactifs interviennent (molécularité égale à 2) dans ce mécanisme en une seule étape élémentaire d'où l'appellation : réaction bimoléculaire (SN2).

Nu⁻ attaque du côté opposé de X pour minimiser les répulsions électrostatiques via l'inversion de Walden que l'on comprend facilement à travers la représentation du complexe activé. Les liaisons de l'intermédiaire sont ni tout à fait formées ni tout à fait rompues et l'état de transition présente un carbone pentacoordonné où la liaison C-X commence à se rompre alors que la liaison Nu-C commence à se former.

La loi expérimentale de la vitesse est de la forme : $v = k[RX][Nu^-]$.

[RX] : représente la concentration en dérivé halogéné (exprimée en mol.L⁻¹)

[Nu⁻] : représente la concentration en base (exprimée en mol.L⁻¹)

v : représente la vitesse de la réaction d'élimination. Elle s'exprime en mol.s⁻¹.

k : est la constante de vitesse. Son unité est donnée en L.s⁻¹.mol⁻¹.

La réaction est du deuxième ordre dans le cas général. Ces réactions de substitution nucléophile sont exothermiques et l'énergie d'activation E_a est faible.

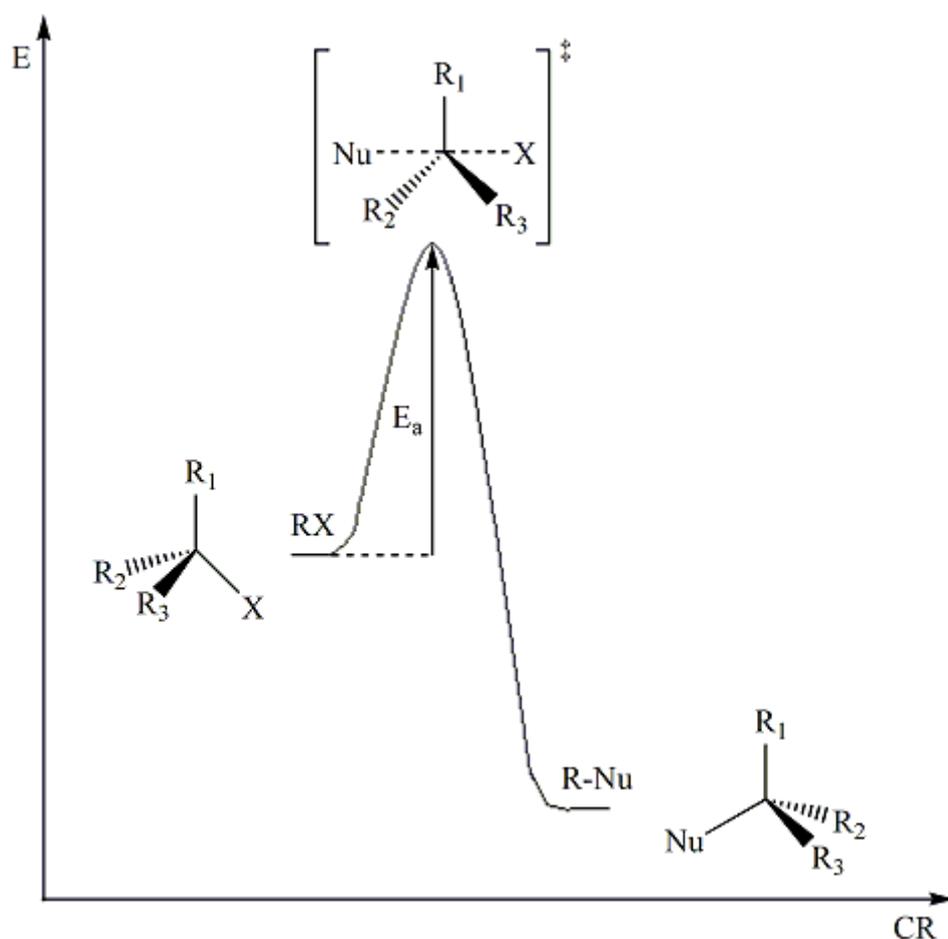
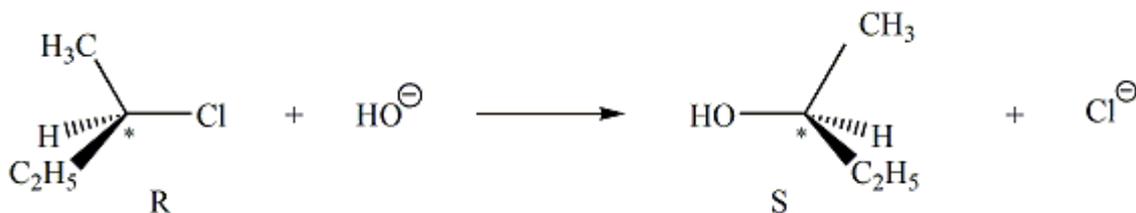
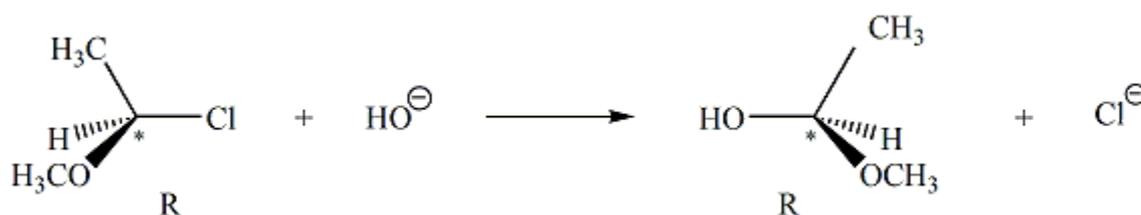


Figure 14 : Profil énergétique de la réaction de substitution nucléophile d'ordre 2 (SN2)

8.1.5.2- Stéréochimie :

L'inversion de Walden peut impliquer l'inversion de configuration du centre asymétrique sur lequel a lieu la réaction, mais ce n'est pas obligatoire.



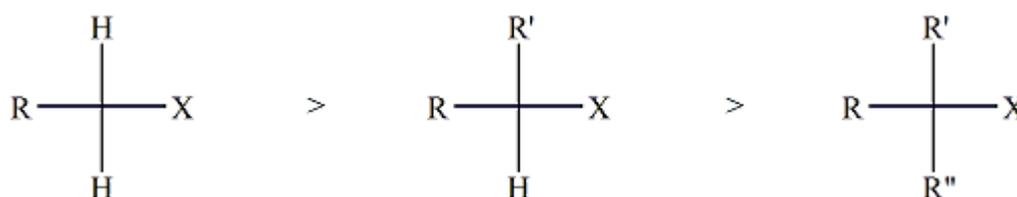


La réaction de SN2 est stéréosélective et stéréospécifique : à partir de configuration absolue donnée pour le carbone asymétrique, on obtient un seul des deux produits envisageables. L'autre stéréoisomère donne un produit différent.

8.1.5.3- Influence de différents paramètres :

a- Influence du C portant le groupement partant :

L'attaque du nucléophile est gênée par l'encombrement stérique, d'où l'ordre :



b- Influence du nucléofuge :

Le nucléofuge ou groupe partant est l'espèce qui quitte la molécule ; dans ce cas c'est l'halogène. Il doit pouvoir partir aisément. En d'autres termes, plus la liaison C-X est polarisable, plus elle se rompt facilement.

Dans le cas des halogènes : I > Br > Cl > F

c- Influence du nucléophile :

L'attaque du nucléophile déclenche le processus réactionnel.

Il intervient dans l'étape limitante du mécanisme de SN2, favorisée en présence de bons nucléophiles. La vitesse de la réaction augmente avec la nucléophilie du nucléophile et diminue avec sa taille. En effet, un nucléophile très encombré aura plus de mal à réagir sur le carbone portant l'halogène qu'un petit nucléophile.

D'où l'ordre de priorité : I > Br > Cl > F.

d- Influence du solvant :

Un solvant polaire protique diminue la vitesse de SN2 par solvation du nucléophile tout en établissant des liaisons hydrogène causant ainsi une diminution de sa nucléophilie.

En revanche, un solvant polaire ou apolaire mais aprotique (absence de liaisons hydrogène) augmente la vitesse de SN2 en solvant le cation du nucléophile. Celui-ci restera alors libre dans le milieu, donc très réactif.

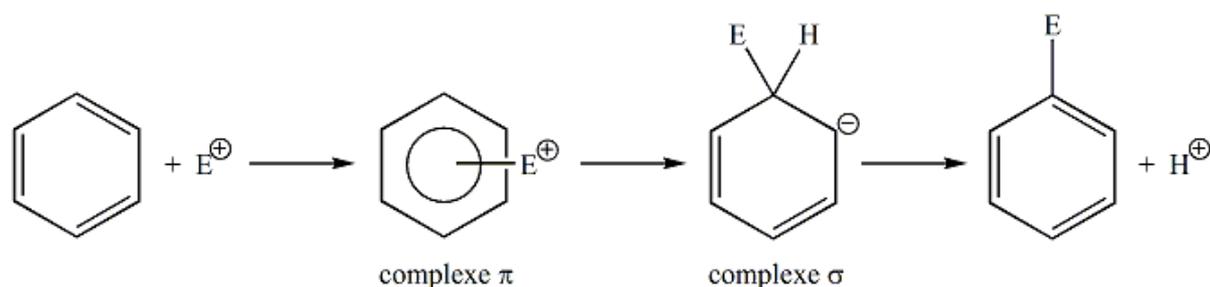
Les solvants utilisés pour les réactions type S_N2 sont polaires aprotiques tel que : diméthylsulfoxyde (DMSO), N, N-diméthylformamide (DMF), acétonitrile.

8.2- Réaction de substitution électrophile (SE) :

La substitution électrophile est une réaction entre un électrophile (E^+) et un composé riche en électron π . Lors de telle réaction, il y a substitution (remplacement) dans une molécule d'une entité électrophile (atome ou groupement d'atomes pauvres en électrons) par une autre entité électrophile.

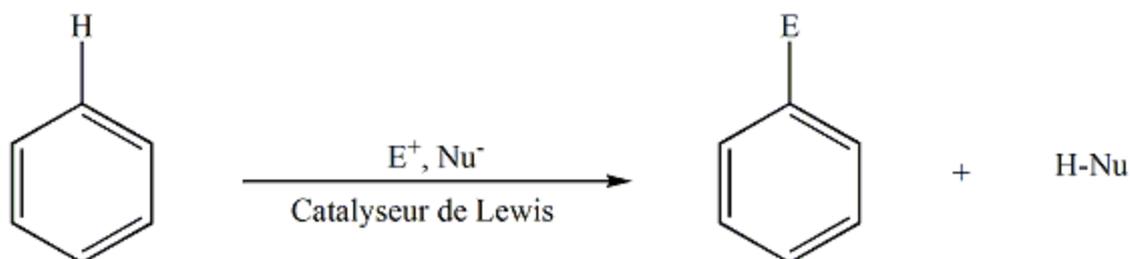
Ce mécanisme existe en série aliphatique comme en série aromatique mais de façon plus générale sur les composés aromatiques en présence d'électrophiles. Il comporte des réactions telles la chloration, l'halogénéation, la nitration, et la sulfonation.

En série aromatique, au cours de ces réactions, qui se déroulent en plusieurs étapes, le noyau aromatique (cycle à forte densité électronique) attaque une entité électrophile E^+ . Cette attaque conduit à un complexe appelé complexe π . Ce dernier évolue vers un complexe σ qui a perdu son caractère aromatique et qui, à son tour, retrouve sa stabilité aromatique par l'élimination d'un proton.



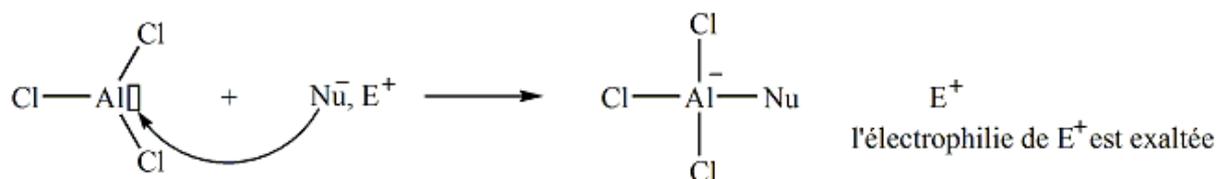
8.2.1- Mécanisme général de la réaction de substitution :

La réaction globale de substitution électrophile est la suivante :

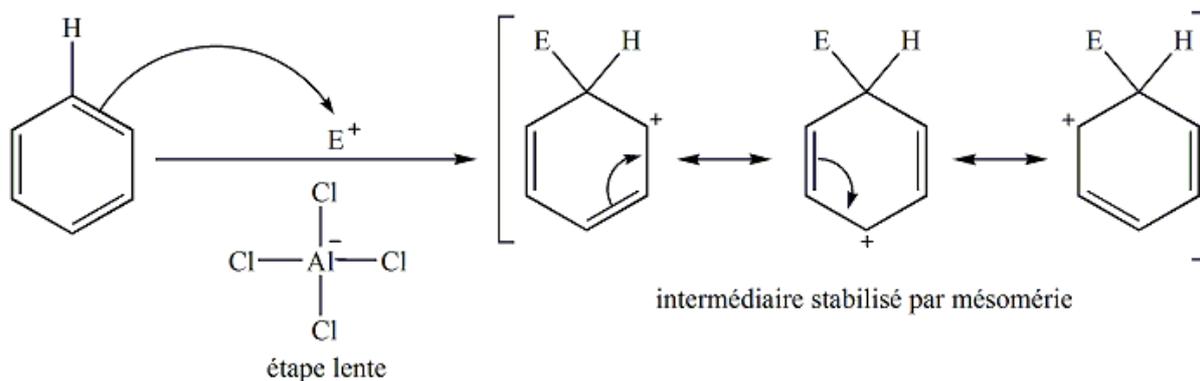


L'hydrogène se retrouve lié à l'anion (Nu^-) qui accompagnait l'électrophile. On peut citer, à titre d'exemple, comme catalyseurs de Lewis le chlorure d'aluminium ($AlCl_3$), le chlorure de fer ($FeCl_3$), etc.

Le catalyseur sert à augmenter l'électrophilie de E^+ . Le mécanisme réactionnel de la réaction de substitution électrophile est représenté ci-dessous :

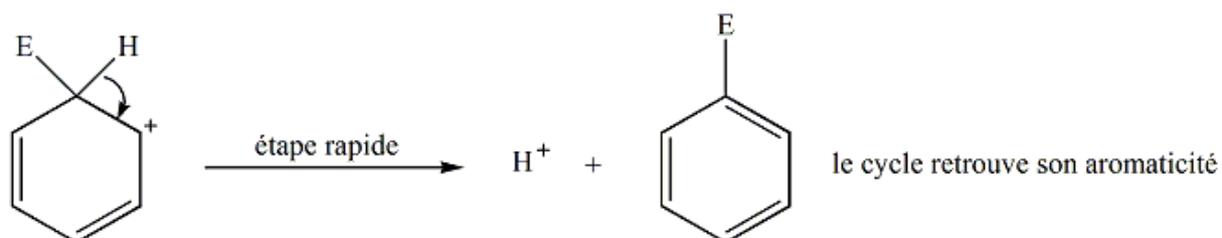


Le benzène, nucléophile par le nuage électronique des six électrons π , attaquera l'électrophile :



La première étape de la SEAr conduit à la formation d'un complexe σ ou ion arénium, par attaque d'une paire d'électron sur l'électrophile pour conduire à un carbocation « résonnant ». Cette étape est lente et constitue l'étape déterminante au cours de laquelle l'aromaticité est brisée.

La seconde étape est très rapide et exothermique s'accompagnant d'une perte de proton et une régénération de l'aromaticité. L'intermédiaire formé dit de « Wheland » libère un proton et le cycle retrouve de nouveau son aromaticité :



Et enfin, H^+ se lie à Nu pour rendre le catalyseur actif :



Le catalyseur est débarrassé de Nu pour exalter l'électrophilie d'une nouvelle molécule E^+ , Nu^- . Le profil énergétique représentant les deux étapes de cette réaction est donné comme suit :

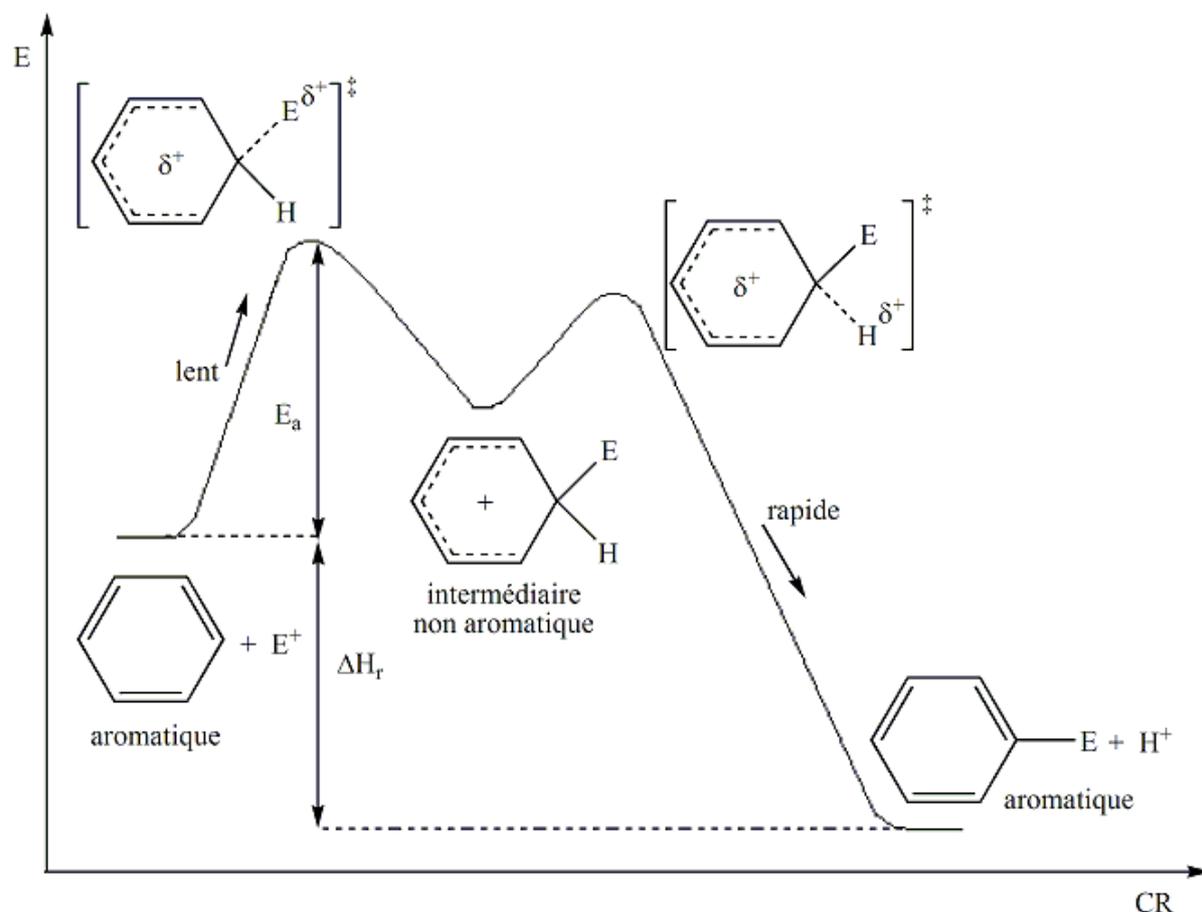


Figure 15 : Profil énergétique de la réaction de substitution aromatique

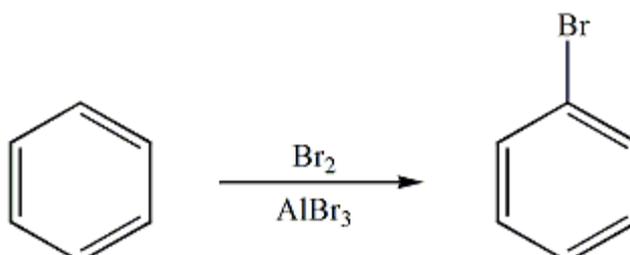
8.2.2- Réactions de substitution sur le benzène :

Sur le benzène, toutes les positions sont identiques car tous les atomes de carbone sont liés à un hydrogène.

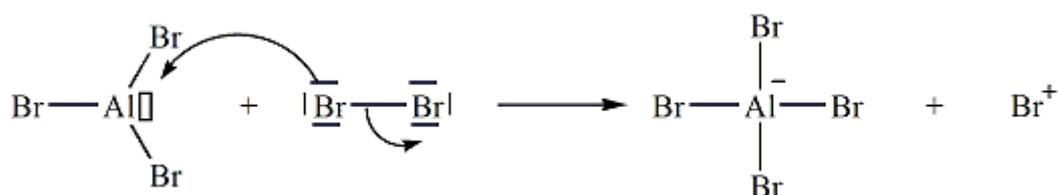
8.2.2.1- Halogénéation du benzène :

Comme dihalogène, on peut utiliser le dichlore ou le dibrome. Les catalyseurs utilisés sont le chlorure d'aluminium ou le bromure d'aluminium.

La réaction globale est la suivante :

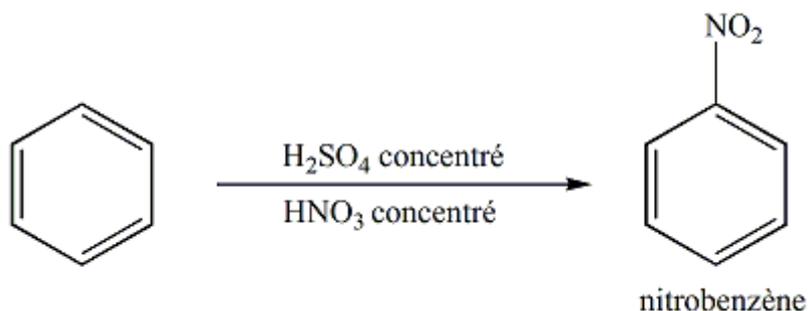


L'exaltation de l'électrophile est réalisée comme suit :

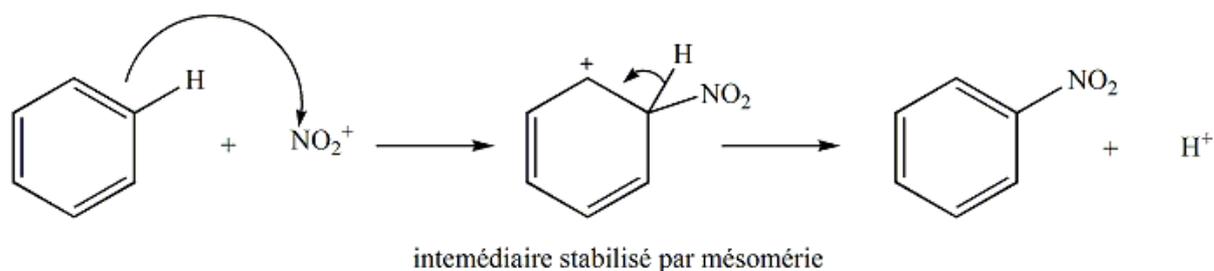


8.2.2.2- Nitration du benzène :

La réaction globale de nitration conduisant à la formation du nitrobenzène est :

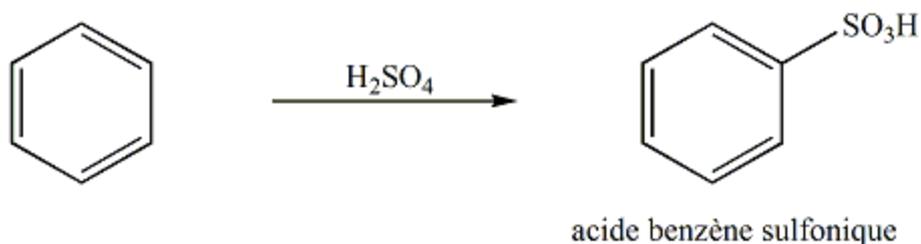


Cette réaction se fait en présence d'acide nitrique concentré (HNO₃) dissous dans l'acide sulfurique concentré (H₂SO₄). Ce mélange donne naissance à l'ion nitronium NO₂⁺ qui est un bon réactif électrophile :



8.2.2.3- Sulfonation du benzène :

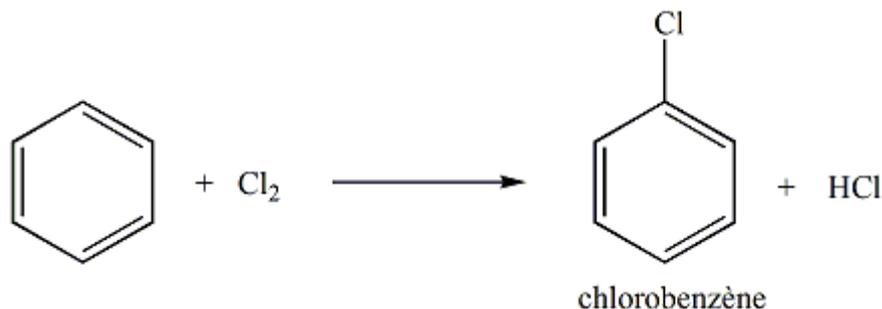
La sulfonation est une réaction de substitution électrophile qui se passe en présence de l'acide sulfurique très concentré avec le benzène pour conduire à l'acide benzène sulfonique :



L'agent électrophile dans cette réaction est le sulfite SO₃.

8.2.2.4- Chloration du benzène :

La chloration s'accompagne d'un dégagement d'un gaz chlorhydrique.



La réaction est généralement catalysée par le fer, le chlorure ferrique (FeCl_3) ou autres acides de Lewis tel que le chlorure d'aluminium (AlCl_3).

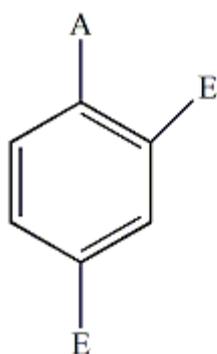
Le catalyseur permet de former l'électrophile Cl^+ selon :

**8.2.3- Réactions de substitution électrophile sur les benzènes substitués :**

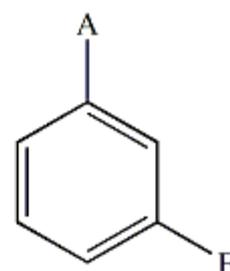
Sur un benzène substitué, les positions sont différentes. Les effets électroniques induits par l'atome ou le groupement d'atome porté par le noyau benzénique orientent la régiosélectivité de l'attaque d'un réactif électrophile.

Suivant la nature du substituant porté par le noyau benzénique, la substitution sera orientée soit en ortho et para, soit en méta tout dépend de l'effet inductif ou mésomère exercé par ce groupement.

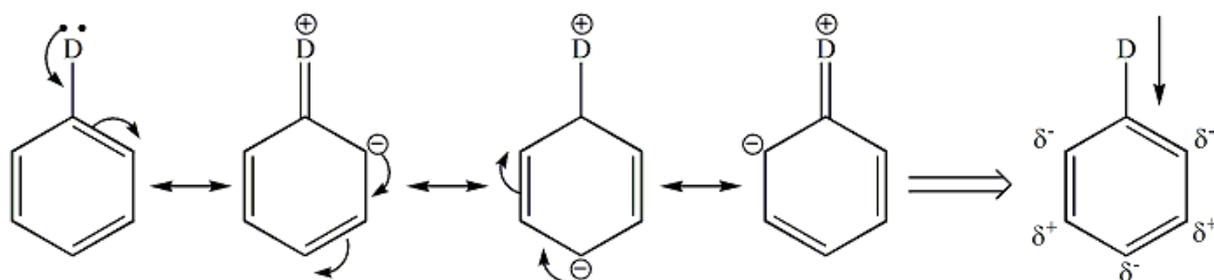
Effet +M +I et les halogènes



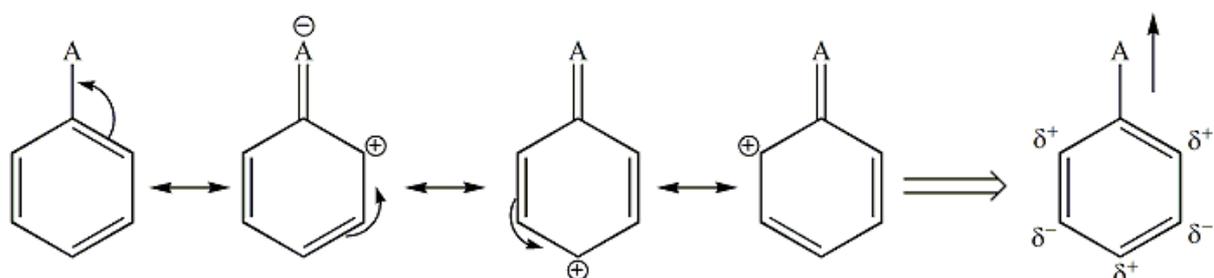
Effet -M et -I



Ainsi, lorsque l'effet électronique global (effets inductif et mésomère), exercé par le substituant, est électrodonneur, le noyau est activé par augmentation de sa densité électronique et la réaction se fait plus facilement sur le(s) carbone(s) ortho et/ou para.



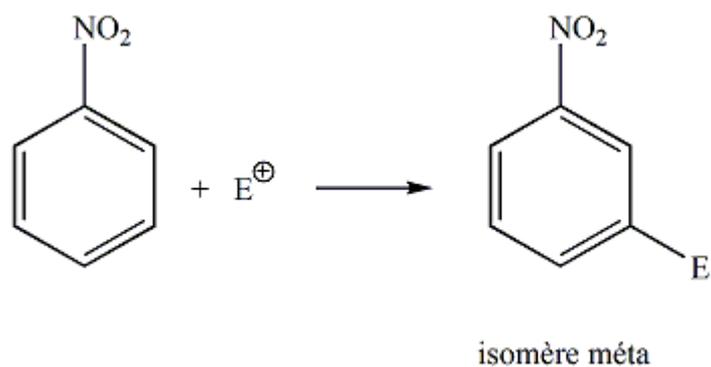
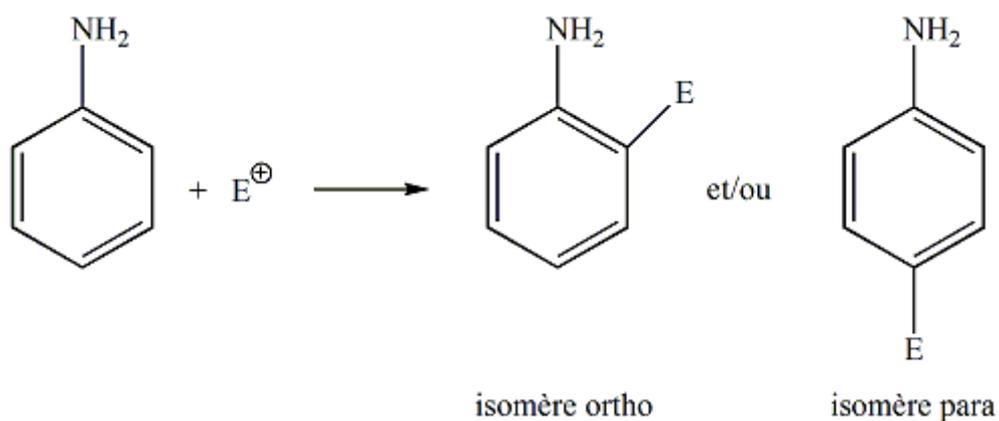
Par ailleurs, quand l'effet électronique global du substituant est électroattracteur (mésomère et inductif), le noyau est désactivé par diminution de sa densité électronique et la réaction peut se faire sur la position méta.



Donc, pour récapituler :

Si le groupement est à effet (+M) ou (+I), alors l'orientation est ortho et para

Si le groupement est à effet (-M) et (-I), alors l'orientation est méta.



Remarque :

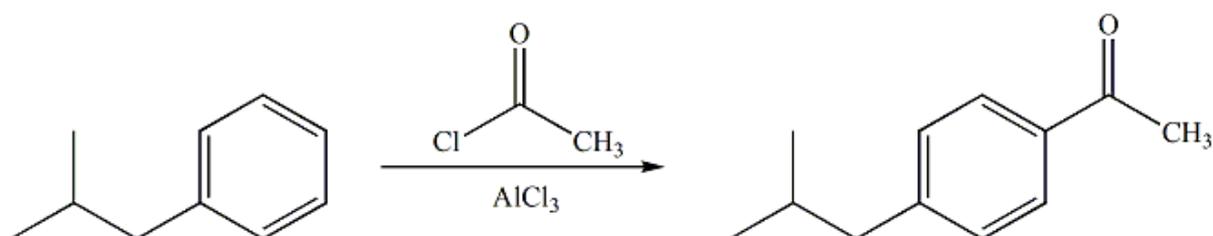
Les halogènes orientent la substitution électrophile aromatique en ortho et para.

Les substituants à effets (+M) ou (+I) activent la réaction de substitution électrophile, ils augmentent la vitesse de la réaction. On dit qu'ils sont activant.

Les substituants à effets (-M) ou (-I) désactivent la réaction de substitution électrophile, ils diminuent la vitesse de la réaction. On dit qu'ils sont désactivant.

Exemple 1 :

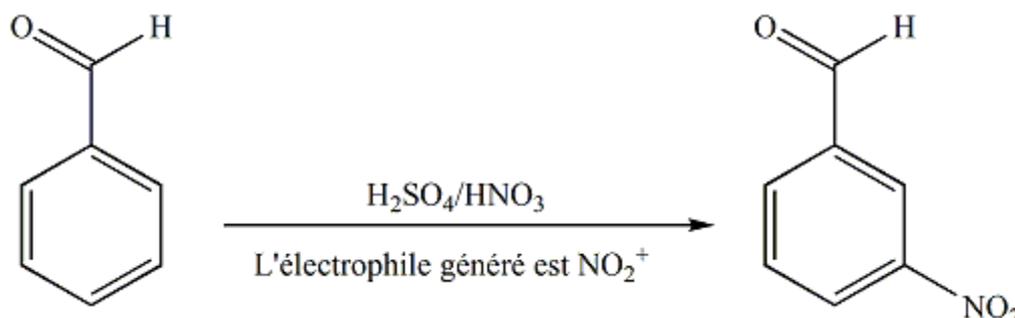
Synthèse de l'ibuprofène (anti douleur) :



L'effet (+I) du groupement alkyl attaché au cycle benzénique oriente la substitution en positions ortho et para. La position ortho est gênée par le groupe isobutyl (gêne stérique) donc la position para sera privilégiée et donnera le produit majoritaire. Cette réaction est régiosélective.

Exemple 2 :

Le groupe CHO possède un effet (-M), il va orienter la substitution en méta :

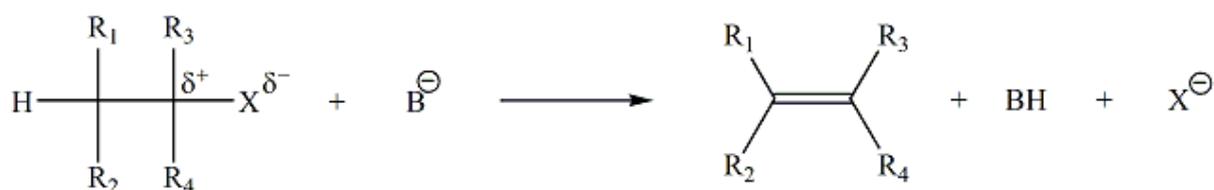


8.3- Les réactions d'élimination :

L'élimination consiste au départ de l'halogène accompagné d'un hydrogène en alpha, sous l'effet d'une base. Elle conduit à la formation d'un alcène. Le bilan est :



Ce sont des réactions inverses des réactions d'addition. Les plus fréquentes conduisent à la formation d'une double liaison (alcène) suite au départ de l'halogène accompagné d'un hydrogène en alpha, sous l'effet d'une base, par rupture de deux liaisons simples portées par deux atomes adjacents.

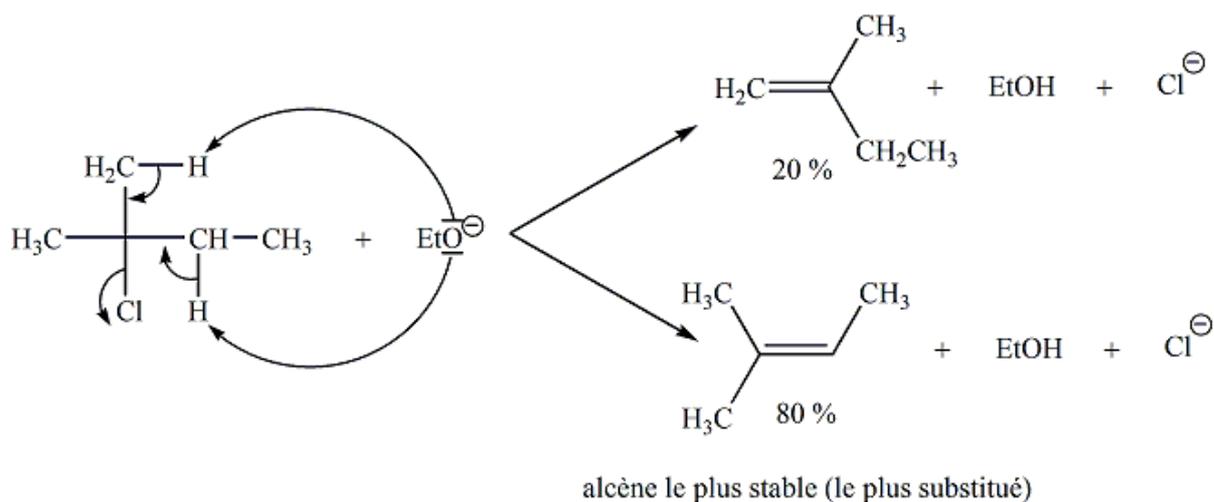
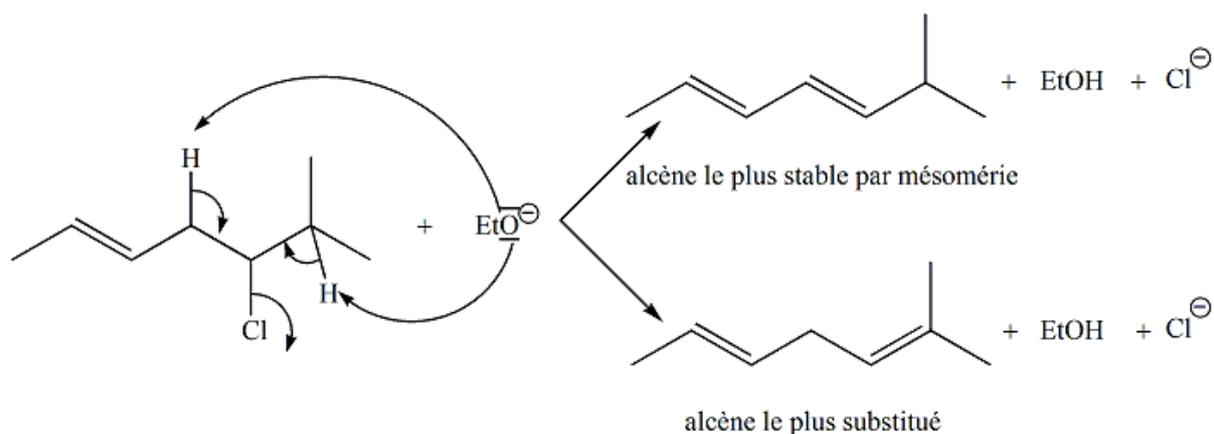
8.3.1- Mécanisme générale des réactions d'élimination (E) :

Le nucléofuge (X) est éliminé en même temps qu'un H porté par le carbone voisin de C-X, en présence d'une base (B⁻).

8.3.2- Régiosélectivité :

Les réactions d'élimination sont régiosélectives : s'il existe plusieurs hydrogènes H portés par des carbones voisins de C-X, un seul sera attaqué de manière préférentielle.

- Règle de Zaytsev : une élimination E, sous contrôle thermodynamique, conduit à l'alcène le plus stable (souvent le plus substitué).

Exemple 1 :**Exemple 2 :**

Remarque :

Le produit de la réaction d'élimination qui présente une conjugaison est le produit le plus stable (majoritaire) par rapport au produit le plus substitué (minoritaire).

Comme les réactions de substitution nucléophile, les réactions d'élimination peuvent se faire en une ou deux étapes, et pour cela on distingue deux mécanismes limites :

- les éliminations d'ordre 1 notées : E1
- les éliminations d'ordre 2 notées : E2

8.3.3- Réaction d'élimination monomoléculaire (E1) :

C'est un processus en deux étapes :

- détachement de l'entité nucléofuge de substrat : étape lente ;
- arrachement d'un proton situé sur le carbone en β du carbocation, par une base B^- , permettant ainsi la formation d'une double liaison : étape rapide.

8.3.3.1- Mécanisme :

Dans la première étape, il y a formation d'un carbocation par rupture de la liaison C-X. Dans la seconde étape, une base de Brønsted, notée ici B^- , vient arracher un hydrogène en position β , c.-à-d. situé sur un carbone voisin du carbone lacunaire. Cet hydrogène est arraché sous forme d'un ion H^+ ; les deux électrons de la liaison C-H forment le doublet π de la double liaison créée.

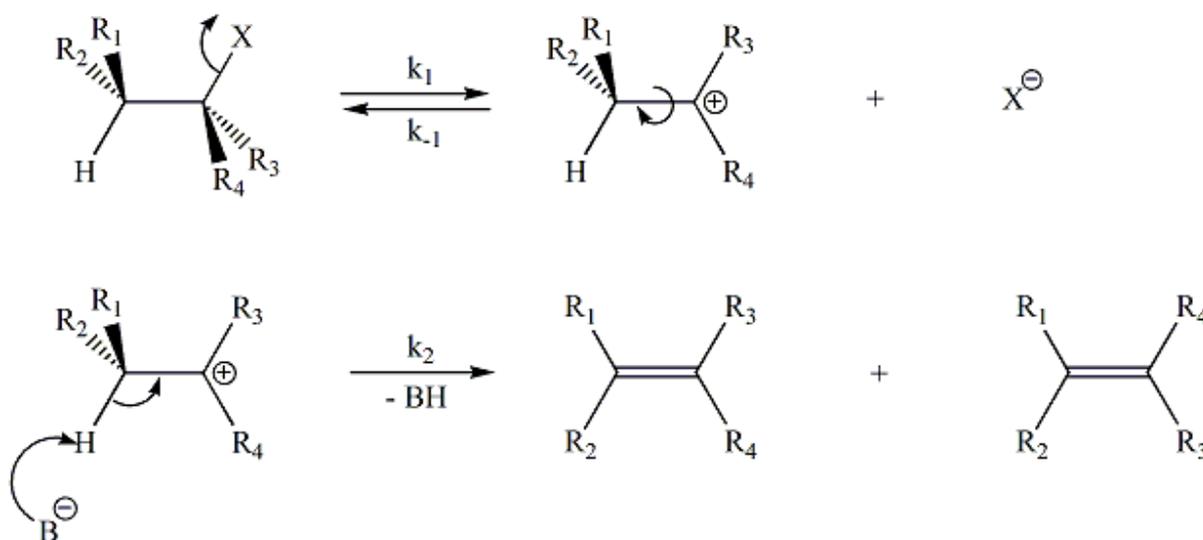


Figure 16 : Mécanisme de la réaction d'élimination monomoléculaire (E1)

Le mécanisme se fait en deux étapes. L'étape cinétiquement déterminante correspond à la formation du carbocation C^+ . Cette étape déterminante cinétiquement est monomoléculaire, d'où l'appellation : E1 monomoléculaire.

La loi expérimentale de vitesse correspondant à cette réaction est : $v = k_1.[RX]$.

Du fait de la libre rotation autour de la liaison C-C, il y a formation de deux alcènes possibles.

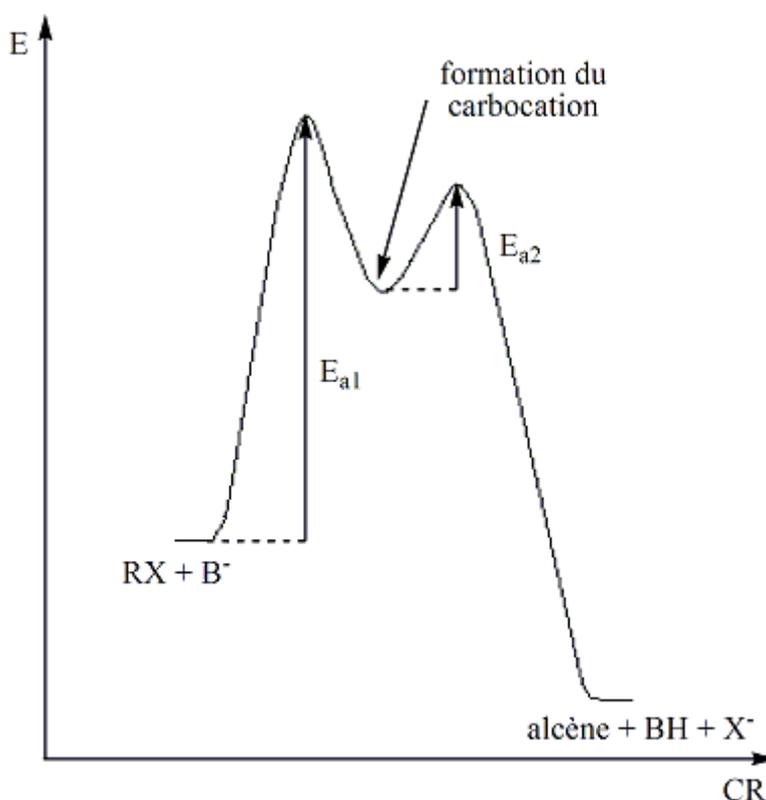
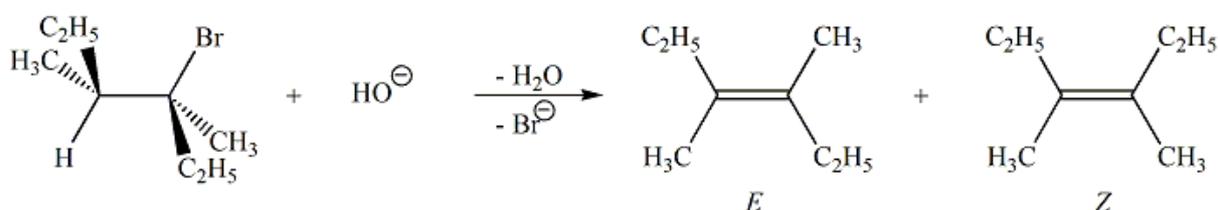


Figure 17 : Profil énergétique de la réaction d'élimination d'ordre 1 (E1)

8.3.3.2- Stéréochimie :

La réaction E1 n'est pas stéréospécifique : les alcènes Z et E sont obtenus en fin de réaction. Par contre, elle est partiellement stéréosélective : quelque soit l'halogénoalcane de départ, on obtient majoritairement l'un des deux alcènes possibles (l'alcène E plus stable).

Exemple :

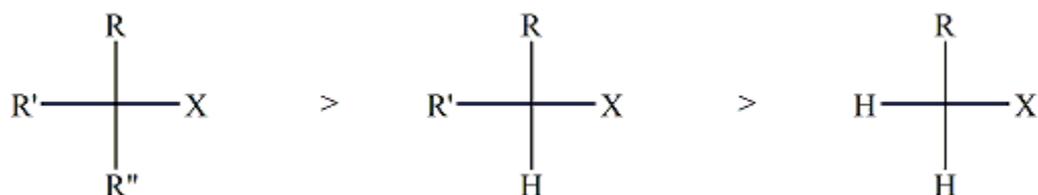


L'alcène E est majoritaire car il est plus stable.

8.3.3.3- Influence de différents paramètres :

a- Influence du C portant le groupement partant :

Comme pour les SN1, lors d'un mécanisme E1, la vitesse croît des halogénures primaires aux halogénures tertiaires; en pratique, seuls les halogénures tertiaires et quelques secondaires réagissent selon un mécanisme E1, et ce seulement en présence de base faible ou de base peu forte en faible concentration.

**b- Influence du nucléofuge :**

La réaction dépend fortement de la nature du nucléofuge. Plus le groupe partant est bon, plus la vitesse de la réaction croît et devient plus rapide. La coupure de la liaison C-groupe partant est l'étape clef du mécanisme E1. Plus la liaison R-X est polarisable, plus la rupture est facile. Cette liaison est donc de labilité croissante du fluor à l'iode : $\text{F} < \text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$.

c- Influence de la base :

La réaction d'élimination nécessite la présence d'une base de Brönsted, susceptible de capter l'hydrogène en β . Elle est donc d'autant plus favorisée que le nucléophile utilisé est basique au sens de Brönsted.

d- Influence du solvant :

Un solvant polaire stabilise davantage le carbocation et facilite par la suite la première étape de la réaction. La vitesse de la réaction E1 augmente avec l'augmentation de la polarité du solvant. Les solvants utilisés pour les réactions E1 sont polaires protiques.

8.3.4- Réaction d'élimination bimoléculaire (E2) :

C'est un processus en une seule étape. La rupture des deux liaisons C-H et C-X est synchrone (s'effectue en même temps). Le mécanisme E2 passe par un état de transition où la liaison entre la base et l'hydrogène (B-H) n'est pas totalement formée et la liaison C-X n'est pas totalement rompue.

8.3.4.1- Mécanisme :

Une base de Brönsted arrache un hydrogène en position β concomitamment à la rupture de la liaison C-X. Les électrons de la liaison C-H se relocalisent sous forme d'une liaison π au cours du processus.

Les trois mouvements électroniques ont lieu simultanément ; c'est une réaction concertée.

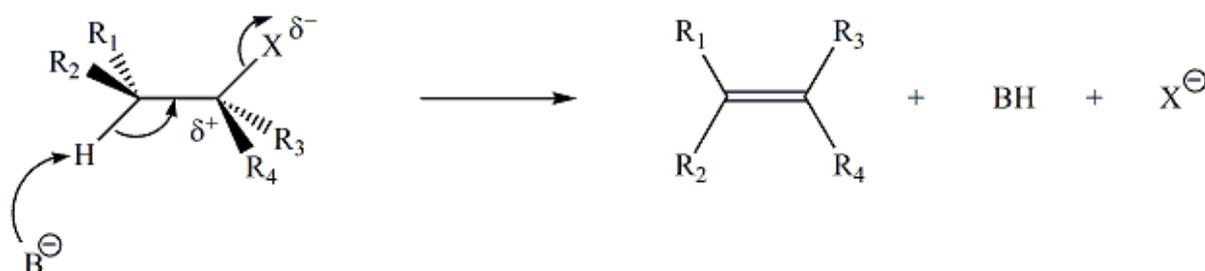


Figure 18 : Mécanisme de la réaction d'élimination bimoléculaire (E2)

Il y a une libre rotation autour de la liaison C-C mais la réaction d'élimination n'a lieu que dans cette conformation particulière où H et X sont en anti.

Cette unique étape met en jeu deux molécules de réactifs ; c'est la raison pour laquelle on l'appelle : une réaction d'élimination bimoléculaire E2.

La loi expérimentale de vitesse qui correspond à ce type de réaction est : $v = k[RX][B^-]$ (compétition E2/SN2). Où :

$[R-X]$: représente la concentration en dérivé halogéné (exprimée en mol.L^{-1})

$[B^-]$: représente la concentration en base (exprimée en mol.L^{-1})

v : représente la vitesse de la réaction d'élimination. Elle s'exprime en mol.s^{-1} .

k : est la constante de vitesse. Son unité, $\text{L.s}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

B^- attaque H lorsqu'il est en anti de X pour minimiser la répulsion électrostatique entre B^- et X.

L'énergie d'activation E_a d'une réaction d'élimination E2 est généralement plus élevée que celle d'une réaction de substitution SN2, donc il y a une nécessité de l'apport énergétique (chauffage).

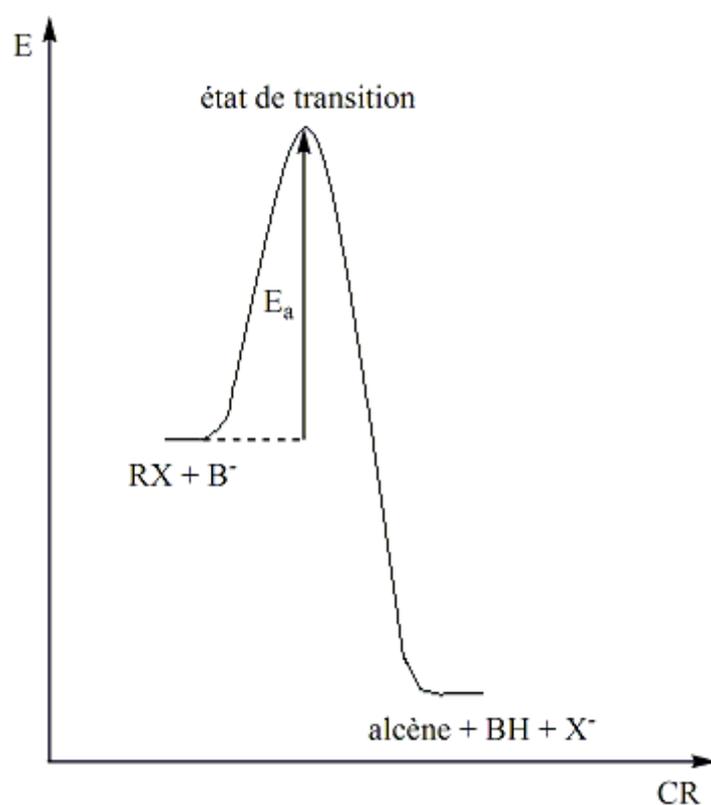
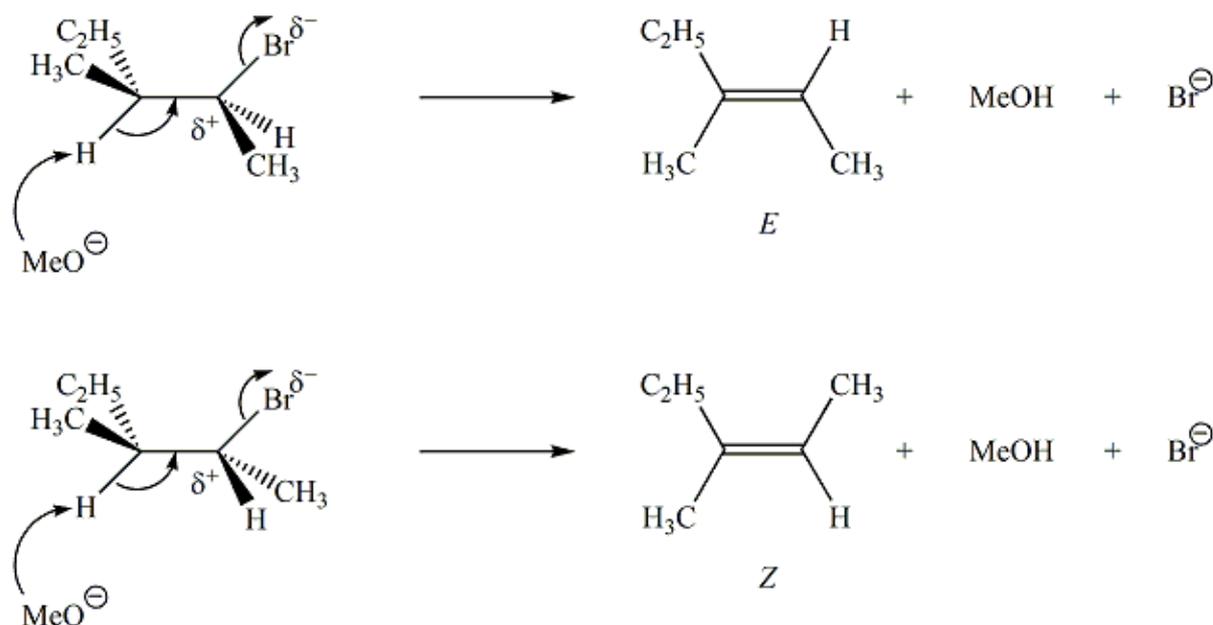


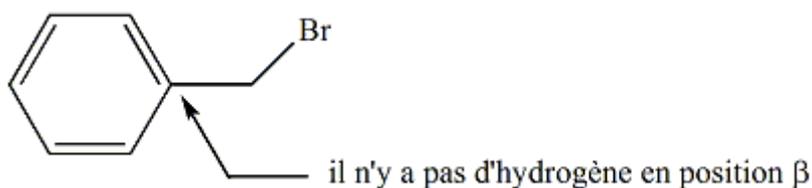
Figure 19 : Profil énergétique de la réaction d'élimination d'ordre 2 (E2)

8.3.4.2- Stéréochimie :

La réaction E2 est stéréosélective et stéréospécifique : à partir d'un stéréoisomère de configuration absolue donnée, on obtient un seul des deux alcènes envisageables (s'il possède l'isomère Z/E).

8.3.4.3- Influence de différents paramètres :**a- Présence d'un H en position β :**

Pour qu'une β -élimination ait lieu, il faut impérativement que l'halogénoalcane possède un hydrogène en position β . Ainsi le bromométhylbenzène, par exemple, ne peut pas subir une réaction d'élimination.

**b- Influence du C portant le groupement partant :**

La facilité de l'élimination, lors d'un mécanisme E2, diminue des halogénoalcanes tertiaires aux halogénoalcanes primaires, mais la variation relative de vitesse reste faible.

L'élimination est favorisée si la base est encombrée ou si le substrat est encombré. En effet, dans ces deux cas, le nucléophile peut difficilement atteindre le carbone portant l'halogène ; en revanche, il peut facilement atteindre l'hydrogène en β du carbone portant l'halogène.

c- Influence du nucléofuge :

La réaction d'élimination est directement liée à la facilité de rupture de la liaison C-X qui doit partir aisément.

d- Influence de la base :

L'attaque de la base déclenche le processus réactionnel, donc il faut avoir une bonne base. Expérimentalement, on constate que la vitesse croît avec la force de la base : NH_2^- réagit plus vite que EtO^- qui réagit plus vite que HO^- , par exemple.

e- Influence du solvant :

Les réactions interprétées par un mécanisme E2 sont influencées par la polarité du solvant de la même façon que les substitutions nucléophiles bimoléculaires.

Une augmentation de polarité du solvant accroît davantage la stabilisation de l'état initial que celle de l'état de transition, donc augmente l'énergie d'activation et réduit la vitesse de la réaction. Les solvants utilisés pour les réactions E2 sont polaires aprotiques.

8.4- Compétition entre la réaction de substitution nucléophile et l'élimination :

Une même espèce peut être à la fois nucléophile et basique (HO^-), elle peut donc générer des réactions de substitution nucléophile et d'élimination qui sont en général en concurrence. Trois facteurs principaux influent sur cette compétition à savoir : la température, la structure et la taille du dérivé halogéné, et la basicité du réactif.

8.4.1- Compétition SN1-E1 :

Ces deux réactions ont lieu en présence d'un halogénoalcane R-X tertiaire, avec formation d'un intermédiaire réactionnel commun : un carbocation tertiaire.

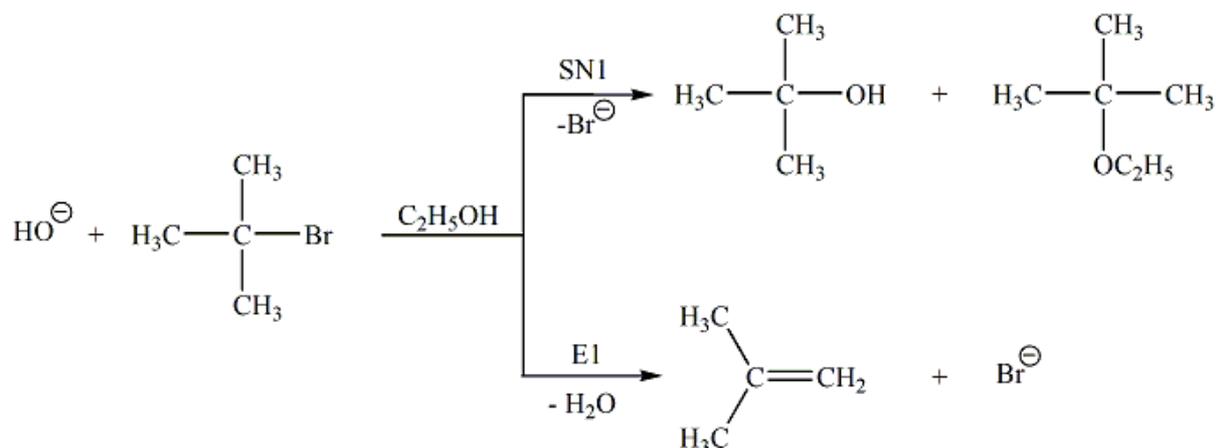


Tableau 2 : Rendement des produits de la compétition SN1 et E1.

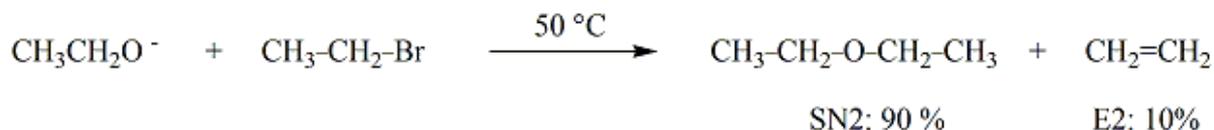
	SN1	E1
25 °C	83 %	17 %
80 °C	1 %	99 %

Le produit d'élimination est formé préférentiellement par élévation de la température. Ainsi, c'est essentiellement le facteur de la température qui favorise E1 au détriment de SN1.

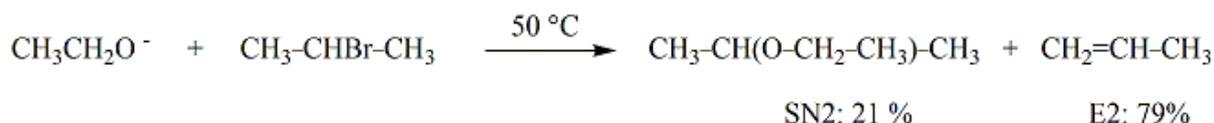
8.4.2- Compétition SN2-E2 :

Ces deux mécanismes réactionnels sont toujours compétitifs.

Dans le cas où le R-X est primaire et en présence du nucléophile EtO^- : c'est la SN2 qui est favorisée.



Avec un R-X secondaire et toujours dans les mêmes conditions, c'est la réaction E2 qui est favorisée.



Pour favoriser E2 au détriment de SN2, il faut augmenter la température. Les autres facteurs affectant les rapports des produits obtenus par SN2 ou E2 sont la basicité et la polarisabilité du nucléophile (base) :

- une base forte, faiblement polarisable, telle que l'ion amidure NH_2^- ou un ion alcoolate (particulièrement peu polarisable), entraîne une augmentation des produits d'élimination.
- une base faible, comme l'ion chlorure Cl^- ou l'ion éthanoate CH_3COO^- , ou une base faible et facilement polarisable, comme I^- , Br^- ou RS^- , augmentent le pourcentage de substitution.

8.5- Les réactions d'addition :

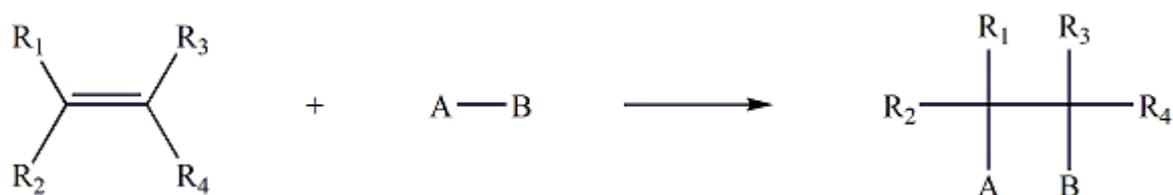
Dans ces réactions, un réactif nucléophile, électrophile ou radical, s'additionne à un système insaturé, cela conduit à la rupture d'une (ou plusieurs) liaison π pour former une (ou deux) liaisons σ sur chaque atome de la liaison multiple initiale. On distingue trois grands types d'addition : électrophile, nucléophile et radicalaire.

8.5.1- Les réactions d'addition électrophile :

Dans ce cas le réactif est électrophile (pauvre en électrons). Il s'agit en générale d'addition à des systèmes insaturés riches en électrons tels les alcènes ou les alcynes.

8.5.2- Les réactions d'addition électrophile sur les alcènes (C=C) :

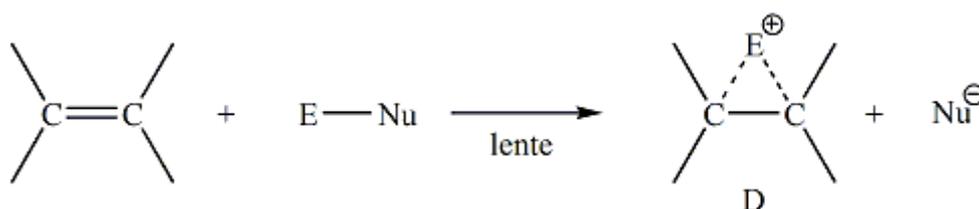
Les réactions d'addition électrophile sont des réactions fortement exothermiques et quasi-totales. Le bilan total et général de ce type de réaction peut être donné comme :



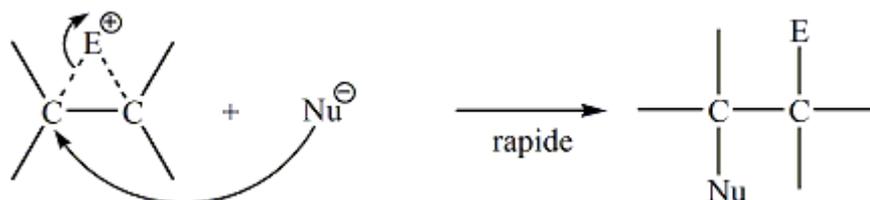
8.5.2.1- Mécanisme :

Le réactif E-Nu qui comporte une partie électrophile E^+ et une partie nucléophile Nu^- s'additionne en deux étapes.

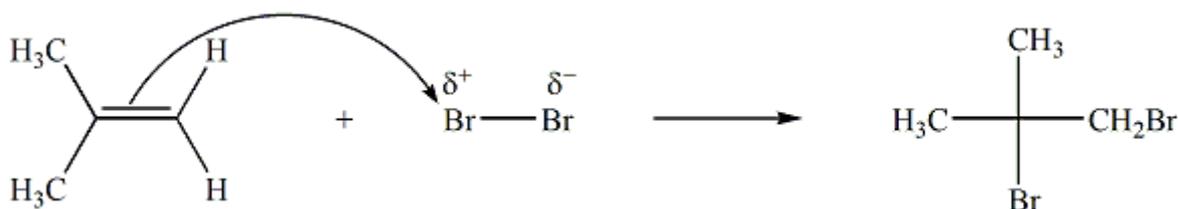
Dans la première étape, la double liaison $C=C$, un centre riche en électrons se comportant comme un nucléophile, attaque l'atome chargé positivement pour former une liaison entre un des atomes de carbone de la double liaison et cet atome. Lors du processus, la liaison E-Nu est rompue, et un doublet non liant de l'atome chargé positivement forme une liaison avec l'autre carbone de la double liaison. Ainsi, il se forme un cycle à trois atomes, c'est l'ion ponté (D). Cette étape est lente et donc c'est elle qui détermine la vitesse globale de la réaction d'addition (étape cinétiquement déterminante).

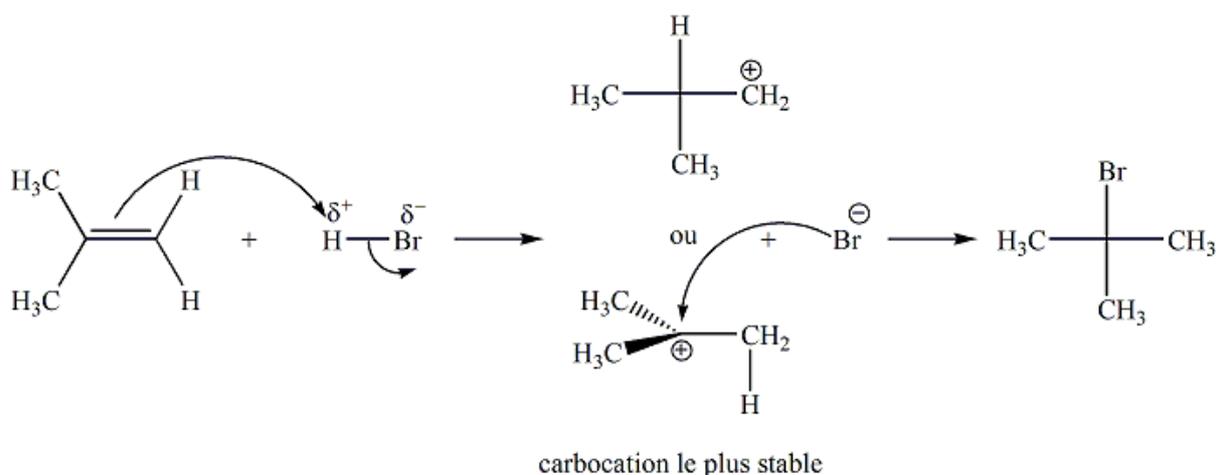
**Remarque :**

Dans le cas où le E-Nu est du type H-X tel que X représente un halogène, le nom systématique de l'ion ponté ainsi formé avec l'halogène est ion bromonium dans le cas du brome, et ion chloronium dans le cas du chlore.



Dans la deuxième étape, l'ion libéré chargé déjà négativement réagit comme nucléophile sur un des atomes de carbone du cycle ainsi formé (ion ponté). L'approche du nucléophile se fait par le côté le moins encombré, qui est le côté opposé à l'halogène pontant ; l'addition est donc *anti*.

Exemple 1 :

Exemple 2 :

La réaction de l'addition électrophile de H-X se fait d'une manière régiosélective et passe par le carbocation C⁺ le plus stable (règle de Markovnikov).

- La règle de Markovnikov :

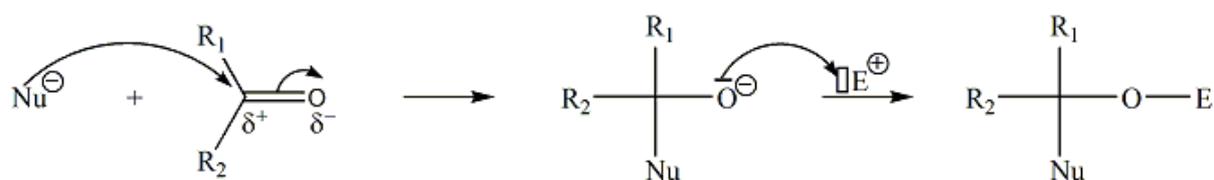
Dans la réaction d'addition de H—X sur un alcène, le groupement à caractère positif se fixe préférentiellement sur le carbone le plus hydrogéné de la liaison double. En d'autres termes, l'addition de HX se fait via le carbocation le plus stable, qui est souvent le plus substitué ou, s'il y a délocalisation électronique, le plus conjugué.

8.5. 3- Les réactions d'addition nucléophile :

Au cours de ce type de réaction, le réactif nucléophile s'additionne exclusivement sur des systèmes insaturés polaires appauvris en électrons tels les carbonyles, les nitriles, les imines, etc.

8.5. 3.1- Les réactions d'addition sur les carbonyles (C=O) :

D'une façon générale, la réaction d'addition sur les carbonyles est donnée comme :

**8.5. 3.2- Mécanisme :**

Dans la première étape considérée comme lente, la partie nucléophile du réactif s'additionne sur le carbone chargé positivement pour conduire à un intermédiaire tétraédrique chargé négativement.

La seconde étape est rapide. Elle consiste en une addition de la partie électrophile du réactif.

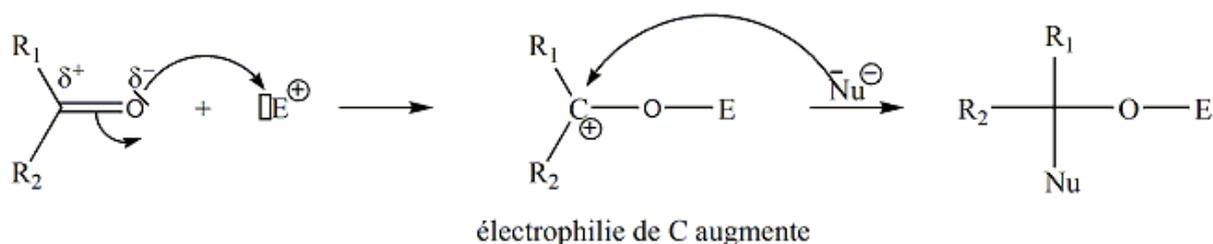


Figure 20 : Mécanisme de la réaction d'addition sur les carbonyles (C=O)

L'étape lente est celle correspondant à l'attaque du nucléophile sur le C du groupement carbonyle, d'où l'appellation « addition nucléophile ».

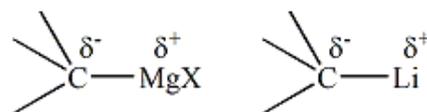
C=O et C⁺ sont plans ce qui confère une équiprobabilité d'attaque du nucléophile de part et d'autre du plan, donc, ces réactions ne sont pas stéréosélectives.

On peut citer quelques exemples de nucléophiles :

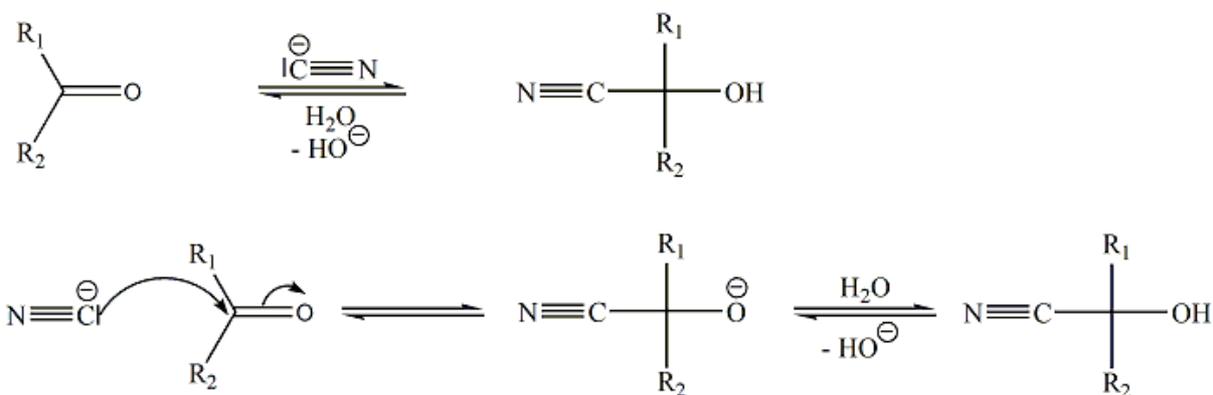
- Les espèces oxygénées (H₂O, ROH) ;

- Les espèces carboniques, C⁻ (RMgX, RLi, CN⁻) ;

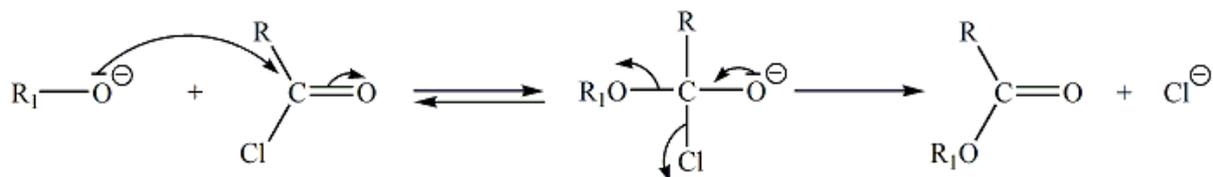
- Les hydrures (H⁻ de NaBH₄ ou LiAlH₄).



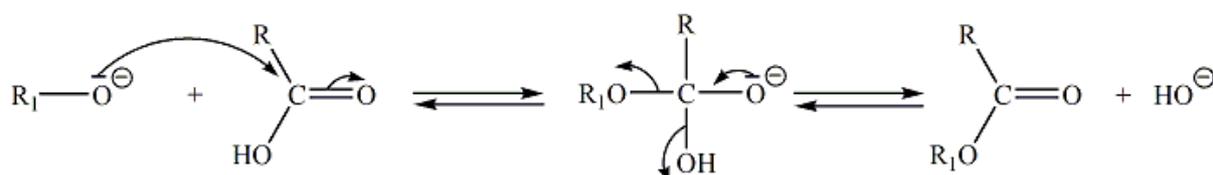
Exemple 1 : la réaction d'addition nucléophile du nitrile sur une cétone.



Exemple 2 : La réaction d'estérification à partir d'un chlorure d'acyle.



Exemple 3 : La réaction d'estérification à partir d'un acide carboxylique.



Références :

- [1] Pierre-Camille Lacaze, Mohamed Jouini, Jean-Christophe Lacroix, Hyacinthe Randriamahazaka, Manuel de chimie organique, P. C. E. M, Premier cycle, Édition HERMANN, 2006.
- [2] Pierre Krausz, Rachida Benhaddou, Robert Granet, Mini manuel de chimie organique, Cours + Exos, 2^{ème} Édition, DUNOD, Paris, 2012.
- [3] Élise Marche, Chimie organique-UE1, 1^{ère} Année santé, 3^{ème} Édition, EdiScience, 2013.
- [4] Harold Hart, Leslie E. Craine, David J. Hart, Christopher M. Hadad, Chimie organique 1, 12^{ème} Édition, DUNOD, Paris, 2008.
- [5] Élise Marche, Fiches de révision en chimie générale, Rappels de cours, QCM et QROC corrigés, EdiScience, DUNOD, Paris, 2008.
- [6] Timothy Soderberg, "Organic Chemistry with a Biological Emphasis Volume I", Chemistry Faculty. 1, University of Minnesota Morris Digital Well, 2016.
- [7] Timothy Soderberg, "Organic Chemistry with a Biological Emphasis Volume II", Chemistry Faculty. 2, University of Minnesota Morris Digital Well, 2016.
- [8] Adam Carter, Tiffany Culver, Robert Cichewicz, Practice Problems in Biomedical Organic Chemistry: Self-Guided Problems and Answers for Students in Bioorganic and Organic Chemistry, Volume I. 1st Edition, 2016.
- [9] John Robert, Marjorie Caserio, Basic Principles of Organic Chemistry, 2nd Edition. W. A. Benjamin, Inc., Menlo Park, CA, 1977.
- [10] Michael Smith, Solutions Manual for Organic Chemistry: An Acid-base Approach, 2nd Edition, CRC press, 2016.
- [11] John Mc Murry, Eric Simanek, Chimie organique, Les grands principes, 2^{ème} Édition, DUNOD, 2007.
- [12] Svante A. Arrhenius, Z. Phys. Chem. 4, 226, 1889, M. H. Back, K. J. Laidler, Selected Readings in Chemical Kinetics, Edition Pergamon: Oxford, 31-35, 1967.
- [13] Niels E. Henriksen, Flemming Y. Hansen, Theories of Molecular Reaction Dynamics: the microscopic foundation of chemical kinetics, Oxford University Press Inc., New York 2008.
- [14] (a) Frank Jensen, Introduction to Computational Chemistry, 1st Edition, Wiley, 1999;
(b) Frank Jensen, Introduction to Computational Chemistry, 2nd Edition, Wiley, 2007.
- [15] Margaret R. Wright, An Introduction to Chemical Kinetics, John Wiley & Sons, Ltd, 2004.