

Département de Chimie

**Support de cours de chimie
organique**

Filière : STU-SV (S2)

Réalisé par :

**Pr. Ali. AMECHROUQ
Pr. C. SEKATE
Pr. M. A. AJANA**

Année Universitaire : 2017-2018

SOMMAIRE

Chapitre I : Généralité

| | |
|---|----|
| I. L'atome de carbone | 6 |
| I.1. L'hybridation sp^3 | 9 |
| I.2. L'hybridation « sp^2 » | 9 |
| I.3. L'hybridation « sp » | 10 |
| I.4. L'allène $CH_2=C=CH_2$ et ses dérivés | 10 |
| II. L'atome d'oxygène (configuration électronique et types de liaisons) | 11 |
| III. L'atome d'azote (configuration électronique et types de liaisons) | 11 |

Chapitre II : Nomenclature en chimie organique

| | |
|--|----|
| I. Généralité | 12 |
| II. Hydrocarbure saturés acycliques : les alcanes | 12 |
| II.1. Hydrocarbures saturés ramifiés acycliques | 12 |
| II.2. Hydrocarbures insaturés acycliques | 13 |
| II.3. Hydrocarbures à doubles liaisons : les alcènes | 13 |
| II.4. Hydrocarbures à triples liaisons : les alcynes | 14 |
| II.5. Hydrocarbures monocycliques insaturés | 15 |
| II.6. Hydrocarbures monocycliques saturés | 15 |
| II.7. Hydrocarbures monocycliques aromatiques | 15 |
| III. Les fonctions chimiques | 15 |
| III. 1. Les acides carboxyliques | 16 |
| III.2. Les anhydrides d'acides | 17 |
| III. 3. Les esters | 17 |
| III. 4. Les amides | 17 |
| III. 5. Les nitriles | 18 |
| III.6. Les aldéhydes | 19 |
| III.7. Les cétones | 19 |
| III.8. Les alcools et phénols | 19 |
| III.9. Les amines | 20 |
| III. 9. a. Amines primaires | 21 |
| III. 9. b. Amines secondaires et tertiaires | 21 |
| III. 10. Les éthers-oxydes | 22 |
| III. 11. Les halogénures d'alkyles ou composés halogénés | 22 |

Chapitre III : Isomérisation et stéréoisomérisation

| | |
|--|----|
| I. Isomérisation | 24 |
| I.1. Définition | 24 |
| I.2. Isomérisation de constitution | 24 |
| a. Isomérisation de fonction | 24 |

| | |
|---|----|
| b. Isomérisation de position | 24 |
| c. Isomères de chaîne..... | 24 |
| II. Représentation des molécules dans l'espace..... | 24 |
| II.1. Représentation en perspective..... | 24 |
| II.2. Représentation de Newman..... | 24 |
| III. Stéréoisomérisation..... | 25 |
| III. 1. Définition | 25 |
| a- Notion d'isomères de conformation..... | 25 |
| b- Etude conformationnelle des composés acycliques (éthane, butane)..... | 25 |
| i. Conformations de l'éthane..... | 25 |
| ii. Conformations du butane..... | 25 |
| c- Etude conformationnelle des composés cycliques (cas du cyclohexane)..... | 26 |
| d- Configuration..... | 27 |
| e- Applications de la règle de CAHN, INGOLD ET PRELOG (CIP)..... | 28 |
| f- Composés optiquement actifs à deux carbones asymétriques..... | 30 |
| g- Nomenclature thréo-érythro..... | 31 |

Chapitre IV : Effets électroniques : effets inducteurs et mésomères

| | |
|--|----|
| I. Généralités..... | 34 |
| II. Polarité et polarisation des liaisons..... | 34 |
| III. Effet inductif..... | 35 |
| a- Définition et classification | 35 |
| b- Groupements à effet inductif attracteur (-I) et donneur (+I)..... | 35 |
| c- Additivité de l'effet inductif..... | 35 |
| d- Influence de l'effet inductif sur l'acidité des acides carboxyliques..... | 36 |
| e- Influence de l'effet inductif sur la basicité des bases..... | 36 |
| IV. Groupements à effets mésomères | 37 |
| a- Conjugaison, Résonance et Mésomérisation..... | 37 |
| b- Mésomérisation et Résonance | 37 |
| c- Aromaticité..... | 39 |

Chapitre V : Mécanismes réactionnels

| | |
|---|----|
| I. Réaction de substitution nucléophile SN (mécanisme ionique)..... | 40 |
| I.1. Introduction..... | 40 |
| I.2. Mécanisme SN ₁ | 40 |
| I.3. Mécanisme SN ₂ | 41 |
| II. Réaction d'élimination..... | 41 |
| II.1. Introduction..... | 41 |
| II.2. Régiochimie de la réaction..... | 42 |
| II.3. Mécanisme E ₁ | 42 |
| II.4. Mécanisme E ₂ | 42 |
| II.5. Réaction d'addition..... | 43 |

| | |
|--|----|
| II.6. Réaction d'addition nucléophile (AdN)..... | 46 |
|--|----|

Chapitre VI : Hydrocarbures aliphatiques (Alcanes ; Alcènes ; Alcynes)

| | |
|-------------------------------------|----|
| I. Les alcanes : | 46 |
| I.1. Nomenclature | 46 |
| I.2. Formation de la liaison | 46 |
| I.3. Isoméries | 46 |
| I.4. Propriétés chimiques | 46 |
| I.5. Oxydation..... | 46 |
| I.6. Réaction de cracking..... | 46 |
| I.7. Halogénéation radicalaire..... | 46 |
| I.8. Modes d'obtention..... | 47 |
| II. Les Alcènes..... | 47 |
| II.1. Nomenclature | 47 |
| II.2. Formation de la liaison | 47 |
| II.3. Isoméries | 47 |
| II.4. Réaction d'addition..... | 47 |
| III. Les alcynes..... | 49 |
| III.1. Nomenclature | 49 |
| III.2. Formation de la liaison..... | 49 |
| III.3. Propriétés chimiques | 49 |

Chapitre VII : Dérivés Halogénés

| | |
|---|----|
| I. Généralité..... | 51 |
| I.1. Addition de X ₂ | 51 |
| I.2. Exemple de réaction de bromation | 51 |
| I.3. Addition de HX et de X ₂ sur les alcynes..... | 51 |
| II. Obtention des dérivés halogénés à partir des alcools..... | 52 |

Chapitre VIII : Alcools et phénols

| | |
|---|----|
| I. Alcools | 57 |
| I.1. Nomenclature | 57 |
| I.2. Formation de la liaison | 57 |
| I.3. Propriétés chimiques..... | 57 |
| I.4. Réaction propres aux alcools..... | 57 |
| I.5. Alcools primaires..... | 58 |
| I.6. Alcools secondaires..... | 58 |
| I.7. Alcools tertiaires | 58 |
| I.8. Modes d'obtention des Alcools | 58 |
| II. Composés aromatiques..... | 59 |
| II.1. Substitution électrophile aromatique..... | 59 |
| II.2. Orientation ortho, para et méta..... | 59 |

Chapitres IX : Les Amines

| | |
|--|----|
| I. Nomenclature | 61 |
| I.1. Amines aliphatiques et amines aromatiques | 61 |
| I.2. Les trois classes d'amine..... | 61 |

| | |
|--|----|
| II. Propriétés chimiques..... | 61 |
| II.1. Nucléophile..... | 61 |
| II.2. Formation d'amide | 61 |
| II.3. Formation d'imine..... | 62 |
| II.4. Réduction des composés azotés..... | 62 |

Chapitre X : Les aldéhydes et cétones.

| | |
|---|----|
| I. Nomenclature..... | 63 |
| I.1. Les Aldéhydes..... | 63 |
| I.2. Cétones..... | 63 |
| II. Préparation des composés carbonylés..... | 63 |
| II.1. Isomérisation : isomère céto-énolique ou tautomère..... | 63 |
| II.2. Propriétés chimiques..... | 64 |
| a. Réaction d'addition..... | 64 |
| b. Mécanisme général..... | 64 |
| c. Réaction de condensation..... | 65 |
| d. Halogénéation : hydrogène α remplacé par X..... | 67 |
| e. Réaction d'oxydation..... | 67 |
| II.3. Modes d'obtentions..... | 68 |

Chapitre XI : Acides carboxyliques et leurs dérivés.

| | |
|---------------------------------|----|
| I. Nomenclature..... | 69 |
| II. Propriété chimique..... | 69 |
| II.1. Propriété acide-base..... | 69 |
| II.2. Réduction | 70 |
| III. Modes d'obtention..... | 71 |
| III.1. Par oxydation..... | 71 |
| III.2. Par hydrolyse..... | 71 |

Chapitre I : GENERALITE

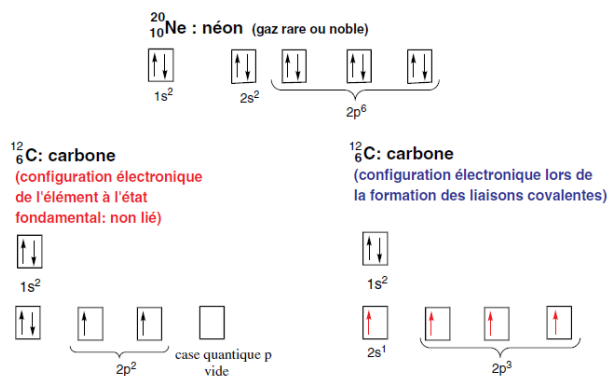
I. L'atome de carbone

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

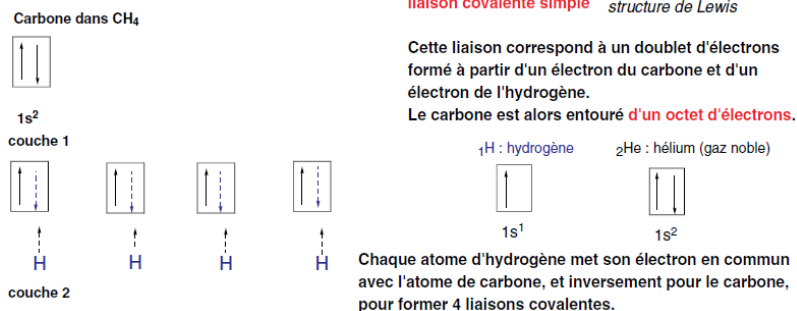
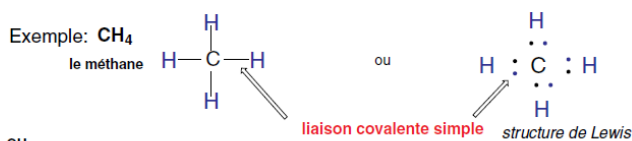
| Familles | I | II | III | IV | V | VI | VII | VIII |
|----------|----------------|----------------|----------------|----------------|---------------|---------------|----------------|----------------|
| périodes | | | | | | | | |
| 1 | 1,008 1 H | | | | | | | 4 2 He |
| 2 | 6,94 3 Li | 9,01 4 Be | 10,81 5 B | 12,01 6 C | 14,01 7 N | 16 8 O | 19 9 F | 20,18 10 Ne |
| 3 | 22,99 11 Na | 24,31 12 Mg | 26,98 13 Al | 28,09 14 Si | 30,97 15 P | 32,06 16 S | 35,45 17 Cl | 39,95 18 Ar |

masse atomique
 12,01
 6 C
 n° atomique (Z) : nombre d'électrons qui gravitent autour du noyau de l'atome

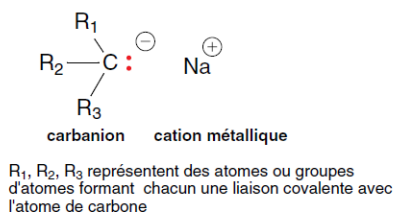
Le carbone appartient à la 4^{ème} famille des éléments. Son numéro atomique, (Z) est 6. Sa configuration électronique est : $1s^2 2s^2 2p^2$



Les 4 cases quantiques de la couche 2 sont complétées par des électrons célibataires (non figurés) apportés par les éléments qui forment les liaisons covalentes avec le carbone, contribuant ainsi à stabiliser l'atome de carbone en lui donnant une configuration de gaz rare, dans ce cas, le néon.



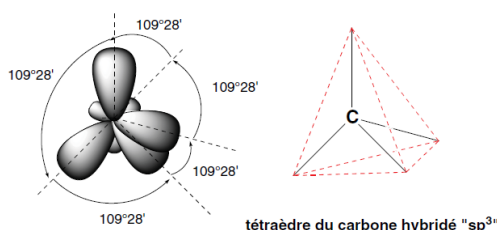
Une liaison covalente, symbolisée par un trait, résulte de la mise en commun d'un électron célibataire par chaque atome qui la constitue, ces deux électrons définissent le doublet de liaison. Le carbone peut former des liaisons ioniques avec les métaux alcalins (Na, K et Li).



I.1. L'hybridation sp^3

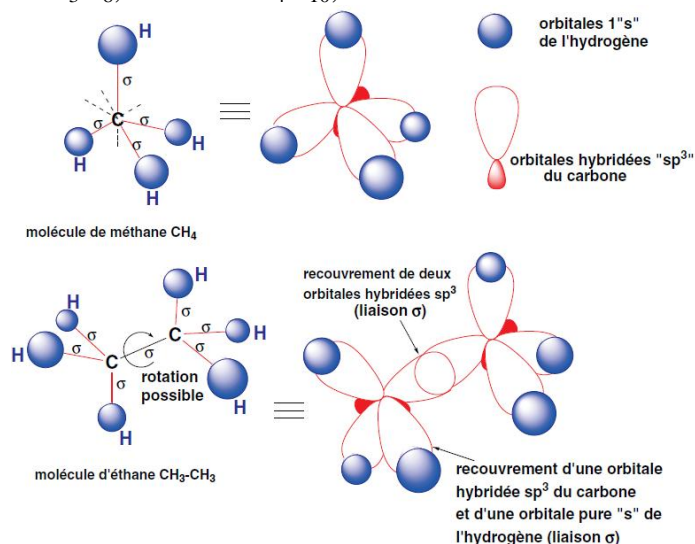
Dans le cas où un atome de carbone forme 4 liaisons simples σ avec d'autres atomes, celui-ci est dans l'état d'hybridation « sp^3 ».

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



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

Les 4 orbitaux « s » sphériques de 4 atomes d'hydrogène formant un système tétraédrique. Cette hybridation du carbone se retrouve dans tous les alcanes de formule générale C_nH_{2n+2} comme l'éthane C_2H_6 , le propane C_3H_8 , le butane C_4H_{10} , etc.

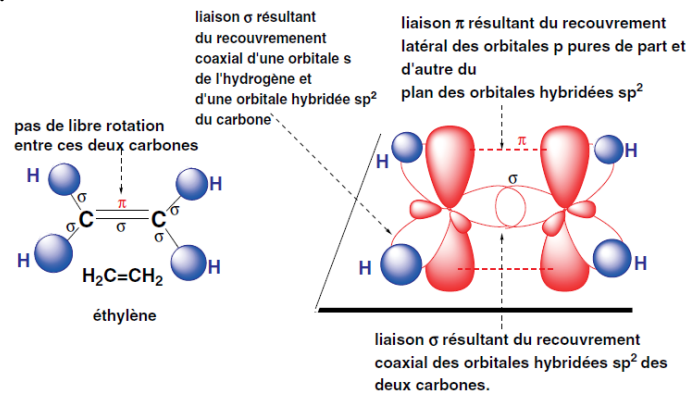


Il y a libre rotation autour des liaisons simples σ , ce qui permet à deux groupes carbonés adjacents de tourner l'un par rapport à l'autre.

I.2. L'hybridation « sp^2 »

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

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

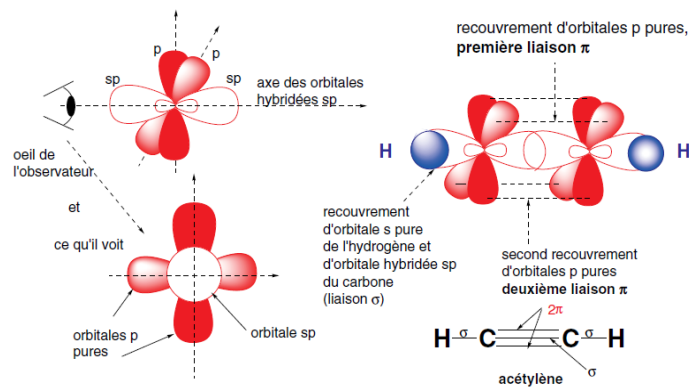


Les doubles liaisons représentent des régions de la molécule à forte densité électronique.

I.3. L'hybridation « sp »

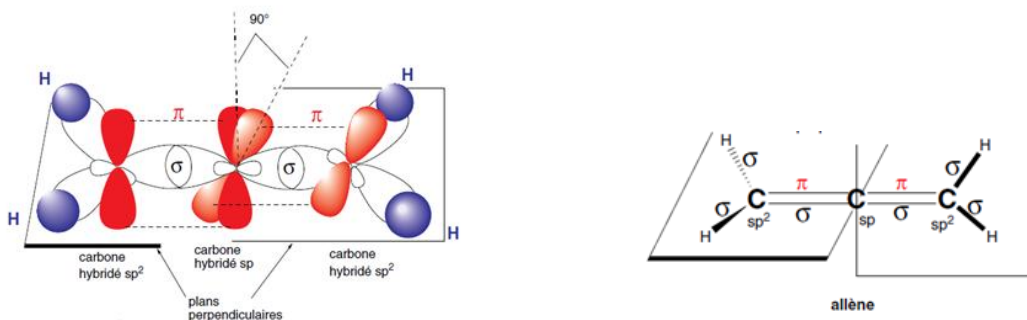
Lorsque le carbone est dans l'état d'hybridation « sp » deux orbitales p pures sont accompagnées de deux orbitales hybridées « sp » équivalentes qui sont formées à partir de l'orbitale « s » et de la troisième orbitale « p » de la couche 2 du carbone.

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



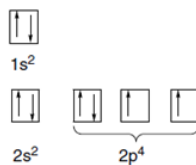
I.4. L'allène $CH_2=C=CH_2$ et ses dérivés

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

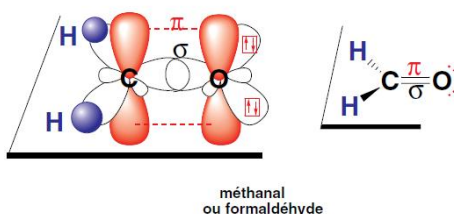


II. L'atome d'oxygène (configuration électronique et types de liaisons)

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

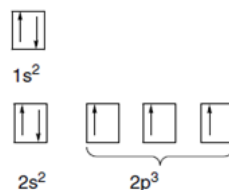


Lorsque l'oxygène forme une double liaison, comme dans le groupe carbonyle $>\text{C}=\text{O}$, il est alors dans un état d'hybridation de « type sp^2 » (comme le carbone qui l'accompagne), et il existe alors 3 orbitales hybridées, dont deux d'entre elles contiennent chacune une paire d'électrons et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

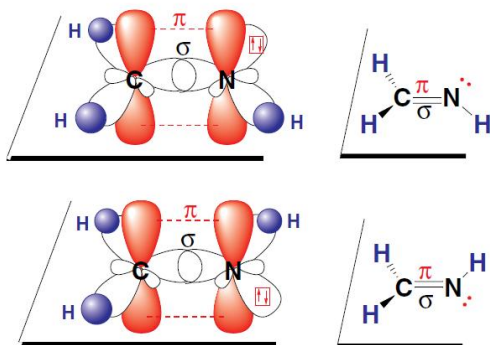


III. L'atome d'azote (configuration électronique et types de liaisons)

La configuration électronique de l'azote, ${}_7\text{N}$, est $1s^2 2s^2 2p^3$



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



Chapitre II : Nomenclature en chimie organique

I. Généralité

La nomenclature permet de :

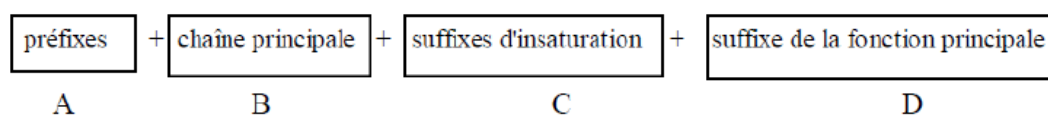
| | |
|---|----|
| II.4. Hydrocarbures monocycliques saturés..... | 15 |
| II.5. Hydrocarbures monocycliques aromatiques..... | 15 |
| II.6. Les fonctions chimiques..... | 15 |
| II.6. 1. Les acides carboxyliques | 16 |
| II.6. 2. Les anhydrides d'acides | 17 |
| II.6. 3. Les amides | 17 |
| II.6. 4. Les nitriles | 18 |
| II.6. 5. Les aldéhydes | 19 |
| II.6. 6. Les cétones | 19 |
| II.6. 7. Les alcools et phénols..... | 19 |
| II.6. 8. Les amines..... | 20 |
| II.6. 8. a. Amines primaires..... | 21 |
| II.6. 8. b. Amines secondaires et tertiaires | 21 |
| II.6. 9. Les éthers-oxydes | 22 |
| II.6. 10. Les halogénures d'alkyles ou composés halogénés | 22 |

- Trouver le nom d'une molécule connaissant la structure
- Trouver la structure d'une molécule connaissant le nom.

Afin de nommer les molécules, des règles très précises ont été élaborées par un organisme international appelé IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry).

En général, le nom d'un composé fonctionnel se forme à partir de celui de l'hydrocarbure correspondant y compris les insaturations, auquel on rajoute des préfixes et / ou des suffixes.

Le nom d'un composé fonctionnel peut comporter quatre parties :



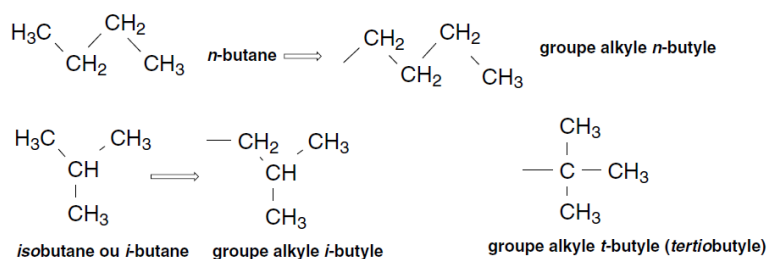
Le sens de numérotation de la chaîne principale doit affecter par priorité décroissante l'indice de position le plus petit à D (s'il y a lieu), puis à C (s'il y a lieu) et enfin à A.

II. Hydrocarbure saturés acycliques : les alcanes

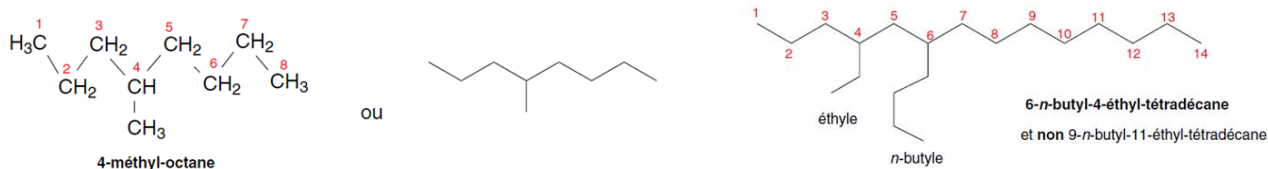
Nom : préfixe correspondant au nombre de carbone de la chaîne + terminaison **ane**

Ex : CH₃-CH₂-CH₂-CH₃ 4 carbones : préfixe **But**, terminaison : **ane** c'est **butane**

| Nombre de carbone | Préfixe | Nombre de carbone | Préfixe |
|-------------------|---------|-------------------|---------|
| 1 | méth | 8 | oct |
| 2 | éth | 9 | non |
| 3 | prop | 10 | déc |
| 4 | but | 11 | undéc |



Formules topologiques ou Zig-zag



II.2. Hydrocarbures insaturés acycliques

II.3.1. Hydrocarbures à doubles liaisons : les alcènes

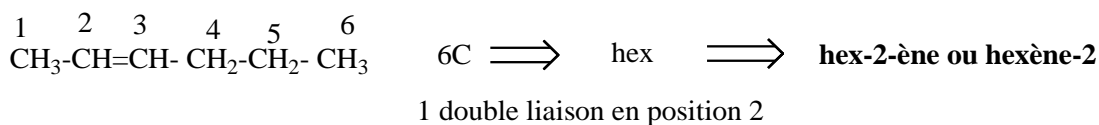
Le nom d'un hydrocarbure insaturé avec double liaison est formé par le préfixe de l'hydrocarbure saturé. La terminaison **ane** devient **ène**.

S'il y a plusieurs doubles liaisons :

Nombre de doubles liaisons Terminaison

2 Diène

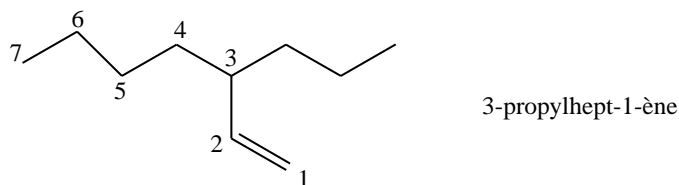
3 Triène



Dénomination nom systématique :

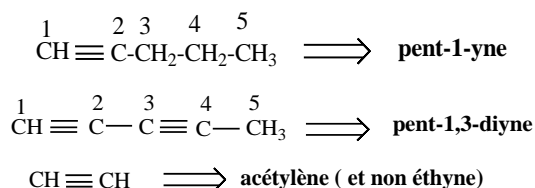
$\text{CH}_2 = \text{CH} -$ Vinyl et non éthényle

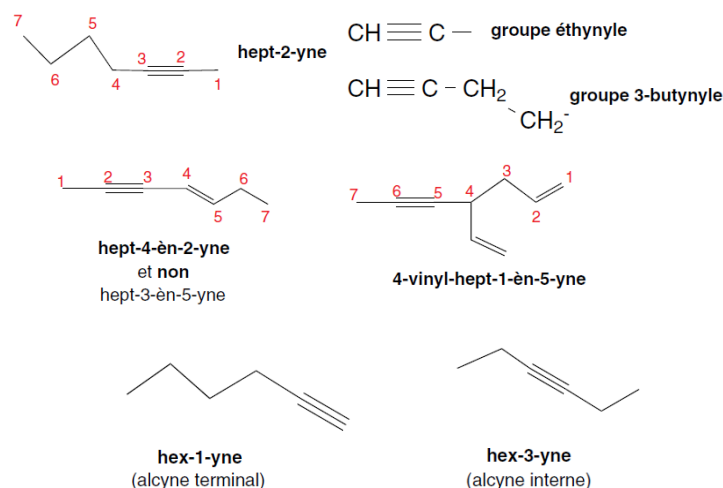
$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 -$ allyle et non prop-2-ényle



II.2.1. Hydrocarbures à triples liaisons : les alcynes

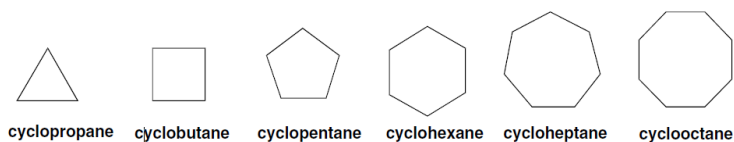
Le nom d'un hydrocarbure insaturé avec triple liaison est formé par le préfixe de l'hydrocarbure saturé. La terminaison **ane** devient **yne**.



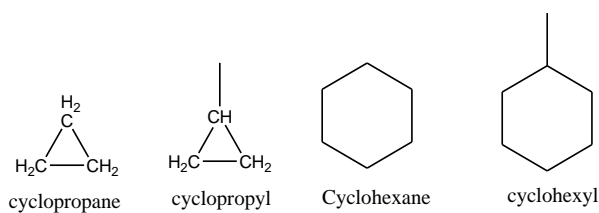


II.2.2. Hydrocarbures monocycliques saturés et insaturés

Les alcanes cycliques sont simplement désignés par le préfixe « **cyclo** » suivi du nom de l’alcane linéaire correspondant aux nombres de carbones du cycle : cyclopropane, cyclobutane, cyclohexane, cycloheptane... (Figure 2.3).



II.2.3. Hydrocarbures monocycliques insaturés



II.2.4. Hydrocarbures monocycliques saturés

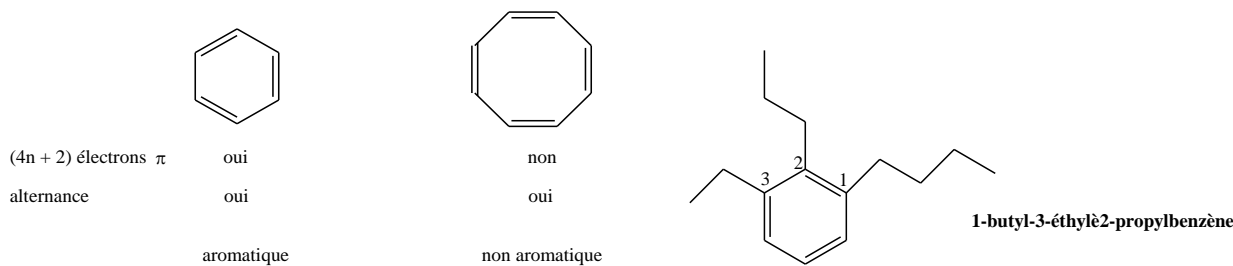


II.2.5. Hydrocarbures monocycliques aromatiques

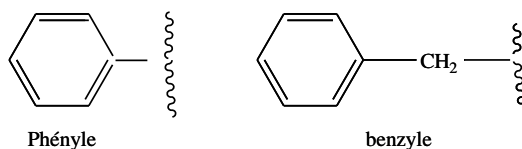
Un composé mono ou polycyclique est aromatique lorsque :

- Il possède des doubles liaisons alternées
- Il comprend $(4n+2)$ électrons π ; n étant un nombre entier

Exemple :



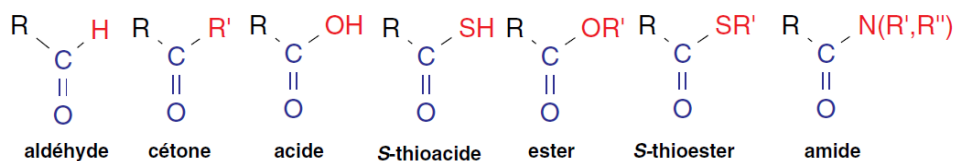
Radicaux aromatiques



III. Les fonctions chimiques

- Déterminer la fonction principale : suffixe
- Déterminer la structure de base : chaîne ou cycle
- Nommer les substituants
- Numéroté la chaîne
- Assembler les noms des substituants selon l'ordre alphabétique

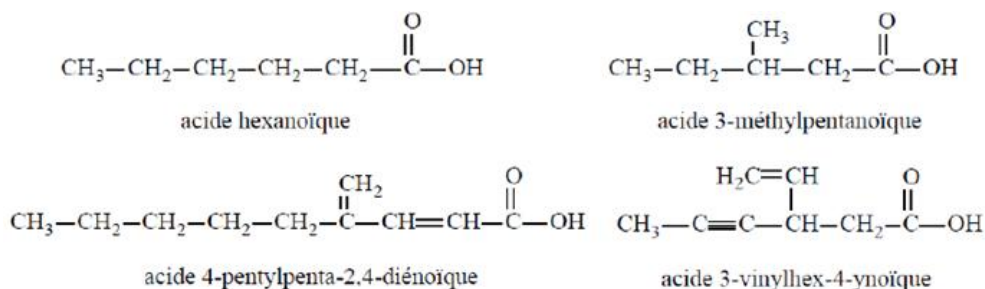
Composés carbonylés : un composé est dit carbonylé si la fonction contient le groupe carbonyle $>C=O$.



III. 1. Les acides carboxyliques

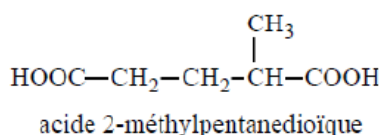
L'acide est nommé en remplaçant le "e" final du nom de l'hydrocarbure correspondant par "**oïque**" et en faisant précéder le nom ainsi obtenu du mot acide. La chaîne principale de l'hydrocarbure est choisie de telle façon qu'elle contienne le groupe $-COOH$, puis d'après les critères habituels. L'atome de carbone du groupe $-COOH$ (carbone fonctionnel) porte toujours le numéro 1.

Exemple :



Lorsque deux groupes $-COOH$ sont les groupes principaux d'un composé (diacide), l'acide est nommé en remplaçant le "e" final du nom de l'hydrocarbure correspondant par "**dioïque**" et en faisant précéder le nom ainsi obtenu du mot acide. La chaîne principale de l'hydrocarbure est celle qui contient les groupes $-COOH$. L'atome de carbone de l'un des groupes $-COOH$ est numéroté 1, le choix étant effectué selon les critères habituels (chaîne, puis ensemble des indices des substituants).

Exemple : Acide-2-méthylpentendoïque



Un certain nombre d'acides (mono ou dicarboxylique) ont des noms usuels qui doivent toujours être employés de préférence aux noms systématiques.

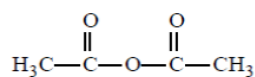
Exemples :

| FORMULE | NOM USUEL | NOM SYSTÉMATIQUE |
|---|-------------------|----------------------|
| H—COOH | acide formique | acide méthanoïque |
| H ₃ C—COOH | acide acétique | acide éthanoïque |
| H ₃ C—CH ₂ —COOH | acide propionique | acide propanoïque |
| H ₃ C—CH ₂ —CH ₂ —COOH | acide butyrique | acide butanoïque |
| H ₂ C=CH—COOH | acide acrylique | acide propénoïque |
| HOOC—COOH | acide oxalique | acide éthanedioïque |
| HOOC—CH ₂ —COOH | acide malonique | acide propanedioïque |
| HOOC—(CH ₂) ₂ —COOH | acide succinique | acide butanedioïque |

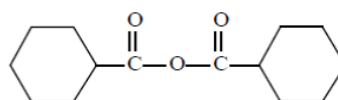
III. 2. Les anhydrides d'acides

Les anhydrides symétriques d'acides monocarboxyliques non substitués sont nommés en remplaçant le mot *acide* par le mot **anhydride**.

Exemples :

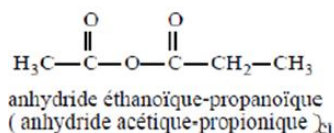


anhydride éthanoïque
(anhydride acétique)

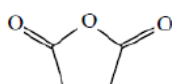


anhydride cyclohexane carboxylique

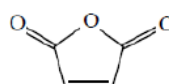
Les anhydrides mixtes (substituants différents) sont nommés en faisant suivre le mot anhydride du nom des deux acides, privés du mot *acide*, séparés par un tiret et cités dans l'ordre alphabétique.



Les anhydrides cycliques sont nommés, comme les anhydrides symétriques, on se réfère au nom du diacide correspondant.



anhydride butanedioïque
(anhydride succinique)

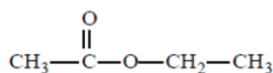


anhydride buténedioïque
(anhydride maléïque)

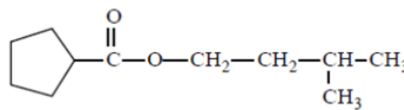
III. 3. Les esters

Les esters sont nommés en remplaçant, dans le nom de l'acide, la terminaison "ique" par la terminaison "ate" (**Alcanoate d'alkyle**).

Exemple :

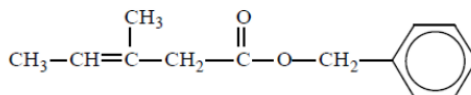


éthanoate d'éthyle
(acétate d'éthyle)



cyclopentane carboxylate de 3-méthylbutyle

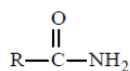
Si la chaîne principale comporte des groupes ou des insaturations, elle est numérotée en partant du carbone fonctionnel.



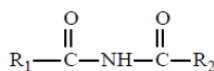
3-méthylpent-3-énoate de benzyle

III.4. Les amides

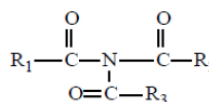
On appelle amides les composés contenant un, deux ou trois groupes alcoyles R-CO- reliés à un atome d'azote.



amide primaire



amide secondaire

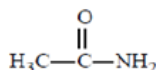


amide tertiaire

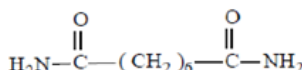
R₁, R₂ et R₃ peuvent être identiques ou différents

Les amides primaires dérivant d'un acide organique par remplacement du groupe -OH par -NH₂ sont nommés à partir du nom de l'acide en supprimant le mot acide et en remplaçant la terminaison "ique" ou "oïque" du nom de l'acide par amide, ou en remplaçant la terminaison carboxylique par **carboxamide**.

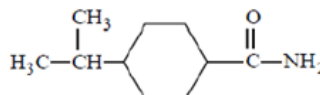
Exemple :



éthanamide
(acétamide)



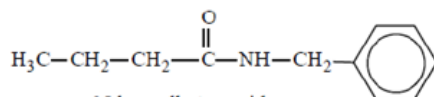
octanediamide



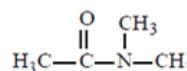
4-isopropylcyclohexane carboxamide

Lorsqu'un amide primaire est monosubstitué sur l'atome d'azote, son nom est obtenu en faisant précéder le nom de l'amide de celui du substituant précédé du préfixe N-. Dans le cas d'un amide primaire disubstitué on fait précéder le nom de l'amide de ceux des substituants de l'atome d'azote par ordre alphabétique précédés par le préfixe N,N-.

Exemple :



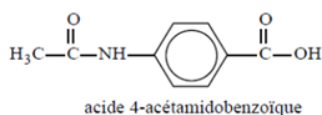
N-benzylbutanamide



N,N-diméthylacétamide

Quand la fonction amide n'est pas principale, les groupements R-CO-NH- et R-CO-NR'- qui dérivent du nom de l'amide sont dits amido.

Exemple :



III.5. Les nitriles

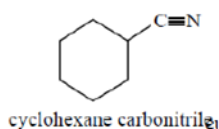
On appelle nitriles les composés dont le groupe $-C\equiv N$ est le groupement principal. Quand ils sont acycliques, ces composés sont nommés en ajoutant le suffixe "**nitrile**" au nom de l'hydrocarbure correspondant. L'atome de carbone qui porte l'atome d'azote a le numéro 1.

Exemple :



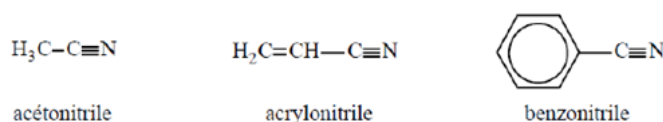
Les composés $R-C\equiv N$ dérivant d'un acide dont le nom se termine par carboxylique sont nommés à partir du nom de l'acide en supprimant le mot acide et en remplaçant carboxylique par **carbonitrile**.

Exemple :



Les nitriles considérés comme dérivant d'un acide dont le nom est usuel sont nommés à partir du nom de l'acide en supprimant le mot acide et en remplaçant la terminaison "ique" ou "oïque" par "**onitrile**".

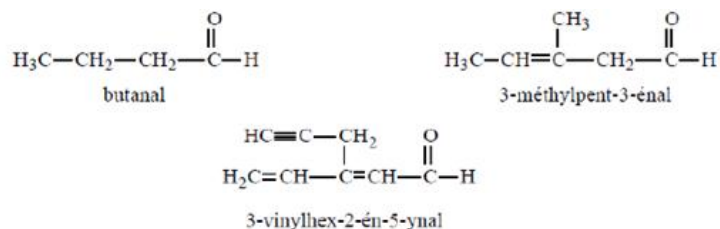
Exemple :



III.6. Les aldéhydes

Lorsque le groupe $-\text{CH}=\text{O}$ est le groupe principal d'un composé et que celui-ci n'est pas porté par un cycle, l'aldéhyde est nommé en remplaçant le "e" final de l'hydrocarbure correspondant par "**al**".

Exemple :

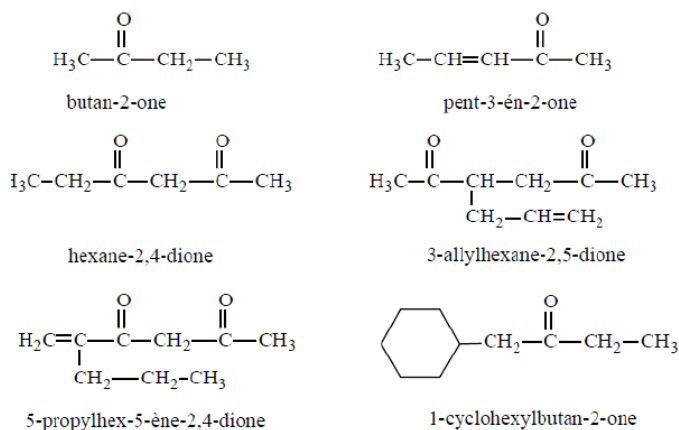


III.7. Les cétones

Le nom d'une cétone acyclique est formé en ajoutant au nom de l'hydrocarbure correspondant, le suffixe "**one**".

La numérotation de la chaîne principale est choisie de telle façon que l'ensemble des indices des atomes de carbone portant un oxygène doublement lié soit le plus bas possible.

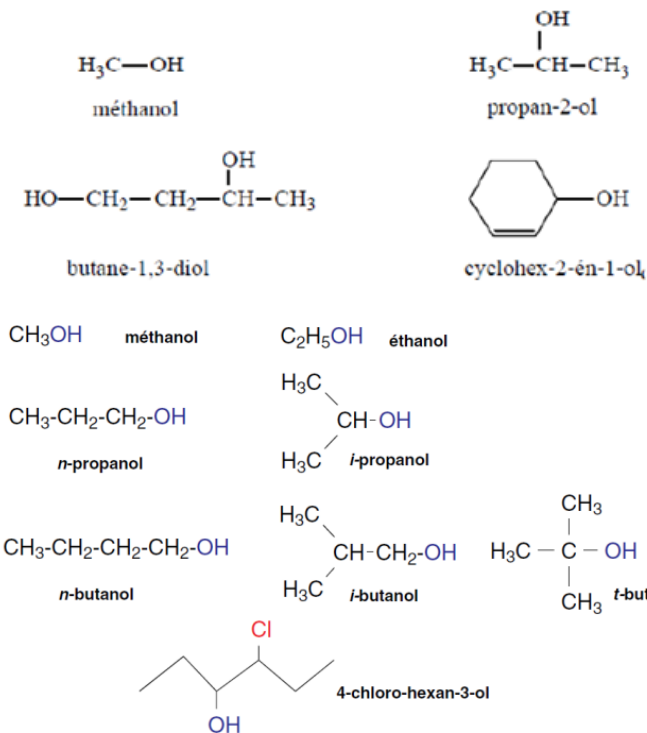
Exemples :



III.8. Les alcools et phénols

On appelle alcool tout composé dont le groupe -OH est le groupe principal, à condition que ce dernier ne soit pas porté par un carbone appartenant au cycle d'un composé aromatique. Les alcools sont nommés en ajoutant le suffixe "ol".

Exemple :



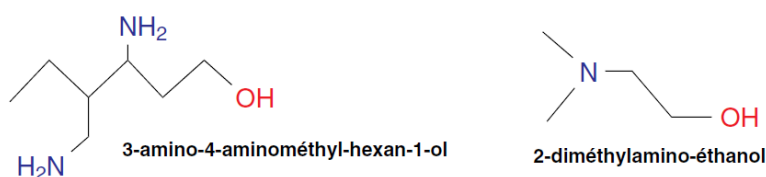
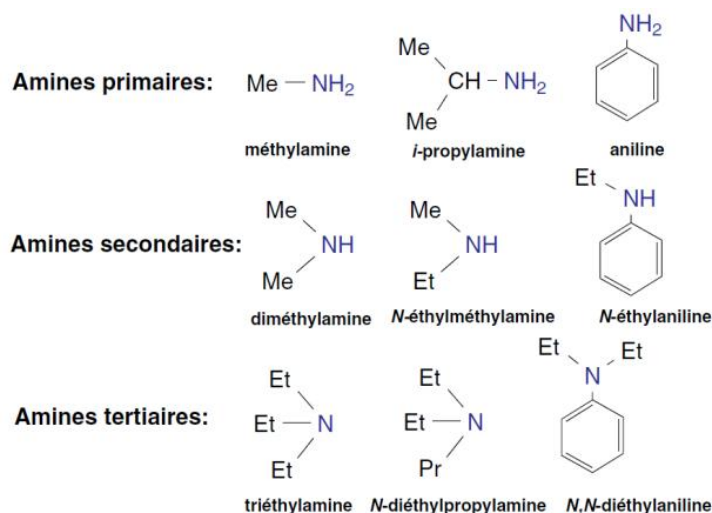
Lorsque le groupe -OH n'est pas le groupe principal d'un composé, il est nommé comme un substituant et est appelé **hydroxy**.

Exemple :



III.9. Les amines

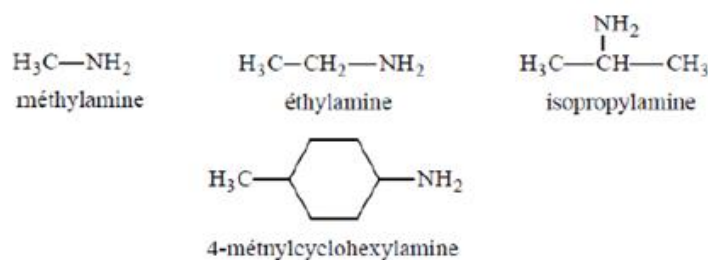
On appelle amines les composés de formule générale $\text{NR}_1\text{R}_2\text{R}_3$, dans lesquels les groupes R, sont soit un atome d'hydrogène, soit un groupe lié à l'atome d'azote par un atome de carbone.



III.9. a. Amines primaires :

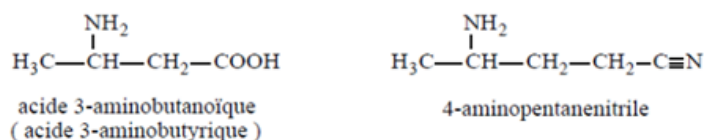
Une monoamine primaire peut être nommée en ajoutant la terminaison "**amine**" au nom du groupe lié à l'atome d'azote, avec élimination du "e" final.

Exemple :



Lorsque $-\text{NH}_2$ ne constitue pas le groupe principal, il est nommé comme un substituant appelé "**amino**".

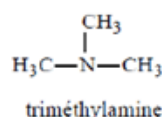
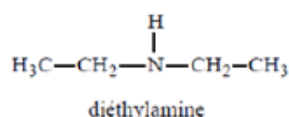
Exemple :



III.9. b. Amines secondaires et tertiaires

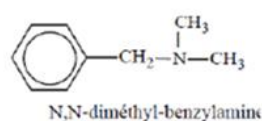
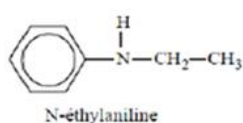
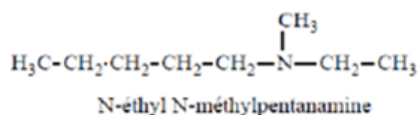
Quand ces amines sont symétriques (les substituants fixés sur l'azote sont identiques), elles sont nommées en ajoutant la terminaison "**amine**" au nom du groupe lié à l'azote, muni d'un préfixe multiplicatif convenable.

Exemple :



Les amines secondaires et tertiaires non symétriques (dont les substituants fixé sur l'azote ne sont pas identiques), sont nommées en considérant les groupements les moins complexes portés par l'azote comme substituants, leurs noms seront précédés par la lettre **N-**.

Exemple :

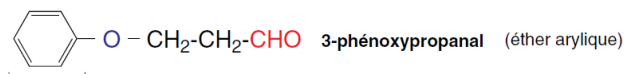
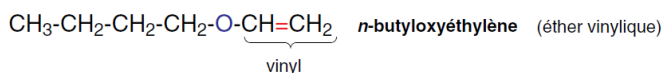
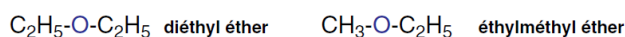


III.10. Les éthers-oxydes

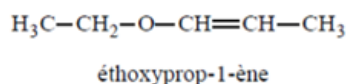
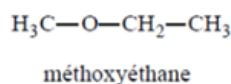
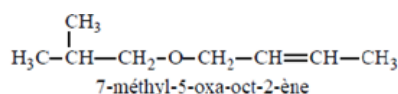
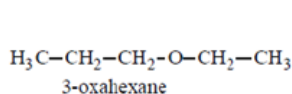
On appelle éther-oxyde tout composé obtenu à partir d'un hydrocarbure par remplacement d'un groupe méthylène (-CH₂-) par un atome d'oxygène.

Le nom systématique de l'éther acyclique est obtenu en faisant précéder le nom de l'hydrocarbure correspondant par le préfixe "oxa", précédé du numéro de l'atome de carbone remplacé et d'un tiret. Ce préfixe est classé comme les autres, par **ordre alphabétique**.

Exemple :



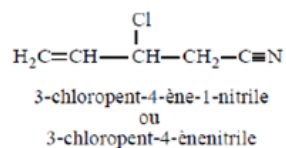
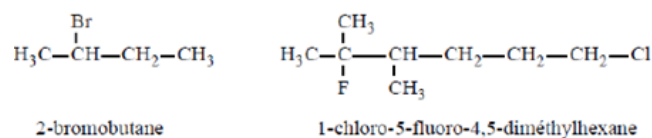
phényl = groupe arylique



III.11. Les halogénures d'alkyles ou composés halogénés

Les dérivés halogénés des hydrocarbures sont nommés comme des hydrocarbures substitués. Ces substituants (**F: fluoro, Cl: chloro, Br: bromo, I: iodo**) sont toujours cités en préfixe, précédés ou non d'un préfixe multiplicatif.

Exemple :



| Ordre de priorité des fonctions | Formule | Suffixe | Exemple | Groupe Préfixe |
|---------------------------------|--|--|------------------------|---|
| acide carboxylique | $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$ | acide ...-oïque acide ...-carboxylique | acide propanoïque | -COOH carboxy- |
| anhydride | | anhydride ...-(carboxyl)ique | | |
| ester | $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{R}'$ | ...-oate de R' | propanoate de méthyle | -COOR' alkyloxy-carbonyl- |
| halogénure d'acide d'acyle | $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{X}$ | halogénure de ...-oyle | chlorure de propanoyle | -COX halogénoformyl- ou halogénocarbonyl- |
| amide | $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2$ | ...-amide | propanamide | -CONH ₂ carbamoyl- -NHCOR alcanamido- |
| | $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NR}_1\text{R}_2$ | [N,N-(R ₁)(R ₂)]...-amide | | (R ₁)(R ₂)-carbamoyl- |
| nitrile | $\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}$ | ...-nitrile | propanenitrile | -C≡N cyano- |
| aldéhyde | $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$ | ...-al ...-carbaldéhyde | propanal | -CHO formyl- |
| cétone | $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}'$ | ...-one | propanone | =O oxo- |
| alcool, phénol | $\text{R}-\text{OH}$ | ...-ol | propanol | -OH hydroxy- |
| amine | $\text{R}-\text{NR}_1\text{R}_2$ | (R)(R ₁)(R ₂)-amine [N-(R ₁)N-(R ₂)]...-amine | propanamine | -NR ₁ R ₂ (R ₁)(R ₂)-amino- |
| éther-oxyde | $\text{R}-\text{O}-\text{R}'$ | -oxa- | 3-oxapentane | -OR alkyloxy- ou alcoxy |
| composé halogéné | $\text{R}-\text{X}$ | | chlorure de propyle | -X chloro-, bromo-, iodo- |

Chapitre III : Isomérisation et stéréoisomérisation

IV. Isomérisation

IV.1. Définition

Deux isomères sont deux composés qui ont la même formule brute mais dont les molécules sont différentes.

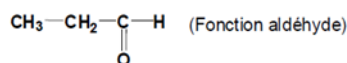
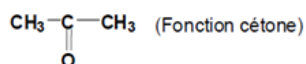
IV.2. Isomérisation de constitution

Les isomères de constitution sont des isomères dont les molécules diffèrent par l'ordre ou la nature des liaisons qui relient les atomes entre eux. On distingue trois types d'isomérisation :

a. Isomérisation de fonction

Les isomères diffèrent par la fonction chimique.

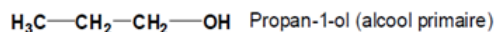
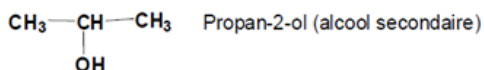
Exemple C_3H_6O :



b. Isomérisation de position

Ces isomères diffèrent par la position de la fonction chimique

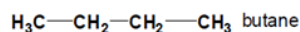
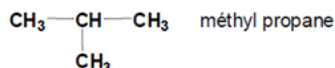
Exemple C_3H_8O :



c. Isomères de chaîne

La disposition des carbones de la chaîne carbonée est différente.

Exemple : C_4H_{10}



V. Représentation des molécules dans l'espace

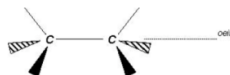
II.1. Représentation en perspective

Parmi les 4 liaisons du carbone, deux sont situées dans le plan de la figure (représentées par un trait), une est située vers l'avant (représentée par un triangle plein), et une dernière située vers l'arrière (représenté par un triangle hachuré).



II.2. Représentation de Newman

La molécule est visualisée selon l'axe d'une liaison Carbone – Carbone



Le carbone de devant est représenté par un point et le carbone de derrière par un rond, autrement dit les liaisons du premier carbone partent du centre du cercle, et celle du second partent de l'extérieur du cercle.



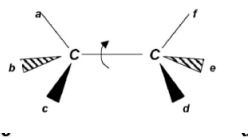
VI. Stéréoisomérisie

IV. 1. Définition

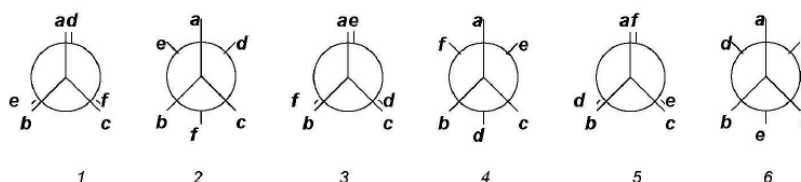
On appelle stéréoisomères, des composés ayant même formule développée plane mais des agencements différents dans l'espace.

h- Notion d'isomères de conformation

Autour d'une liaison simple Carbone - Carbone, il y a libre rotation.



Représentations de Newman



Selon les différentes positions des groupements, on parle de conformations. Ces conformations sont comme des clichés de la molécule à des instants particuliers; les atomes étant en perpétuelle rotation.

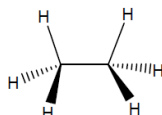
Les conformations 1, 3 et 5 sont appelées conformations éclipsées.

Les conformations 2, 4 et 6 sont appelées conformations décalées.

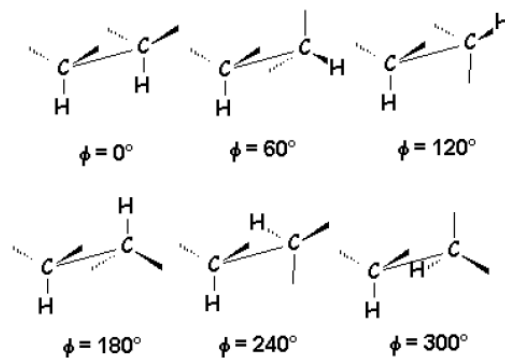
i- Etude conformationnelle des composés acycliques (éthane, butane)

i. Conformations de l'éthane.

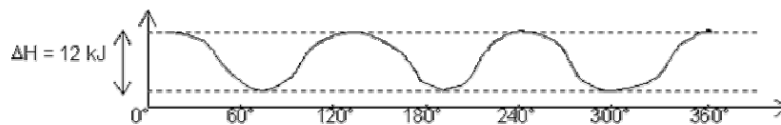
L'éthane, sous sa conformation éclipsée se présente dans l'espace de la manière suivante :



Les conformations ci-après sont obtenues en faisant des rotations de 60°C environ, autour de la liaison C-C (phénomène de libre rotation).

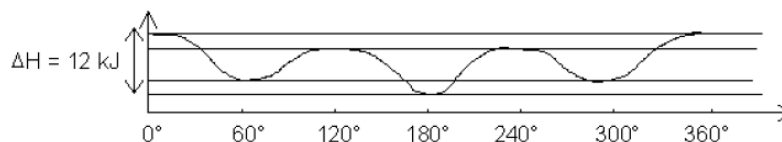
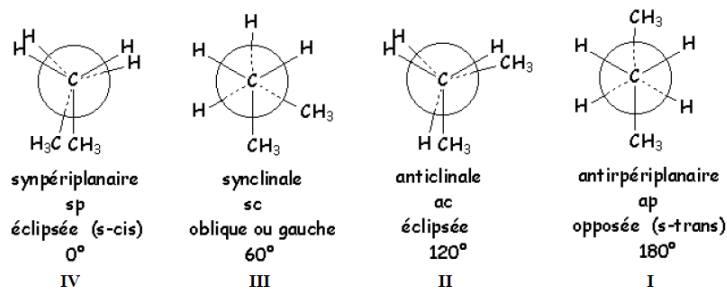


La valeur de l'énergie potentielle de la molécule varie en fonction de l'angle dièdre ϕ entre deux liaisons C-H prises comme référence. Elle est de l'ordre de 14.2 kJ lorsque les atomes sont en vis-à-vis. La variation de l'énergie potentielle en fonction de ϕ est :



ii. Conformations du butane

Il y a quatre conformations remarquables :

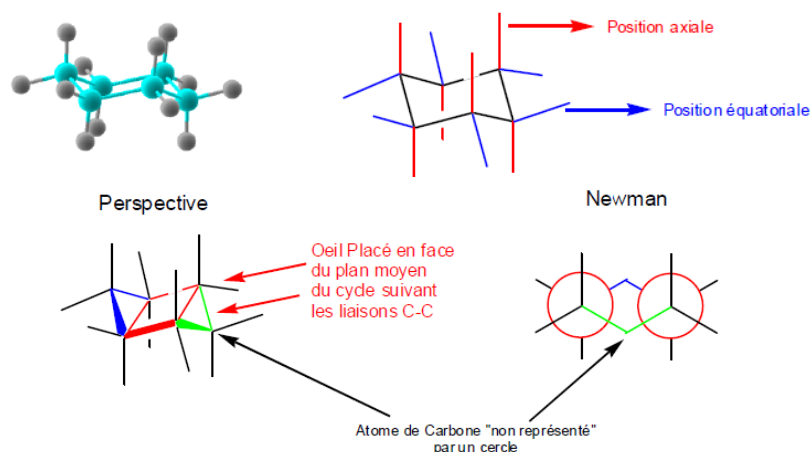


j- Etude conformationnelle des composés cycliques (cas du cyclohexane)

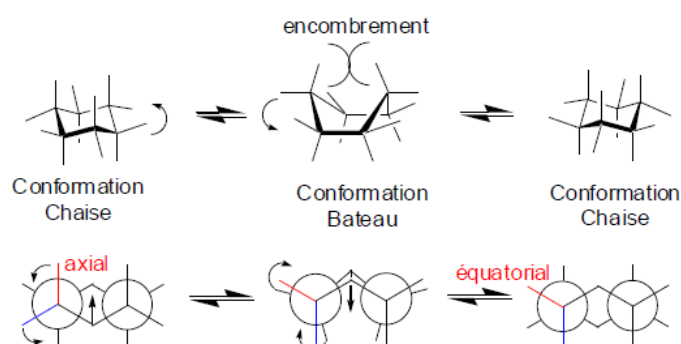
Le cyclohexane existe sous la conformation chaise et la conformation bateau



Il est indispensable de savoir que les hydrogènes qui ont été dessinés verticalement sont les atomes d'hydrogène en position dite **axiale**. Par contre les autres sont en position **équatoriale**.



Il est possible de représenter en Newman le passage d'un cyclohexane en **conformation chaise** à la **conformation bateau**:



Dans la conformation bateau, il existe un **encombrement stérique** entre les deux positions axiales extrêmes. *La conformation bateau est défavorisée (moins stable) par rapport à la conformation chaise.*

k- Configuration

La *configuration* d'une entité moléculaire est la disposition spatiale des atomes ou des groupes d'atomes de cette entité.

- Un carbone est dit asymétrique, centre chiral, ou stéréocentre lorsque ses quatre substituants sont différents.
- Un groupe d'atomes constitué d'une double liaison avec ses substituants peut donner naissance à une isomérisation géométrique E et Z.

Un grand nombre de molécules (celles qui possèdent des carbones asymétriques ou celles qui ont une double liaison) se présentent sous une configuration donnée. La détermination de cette configuration nécessite la connaissance de la règle séquentielle de **CAHN, INGOLD ET PRELOG**

Règles séquentielles de Cahn, Ingold et Prelog

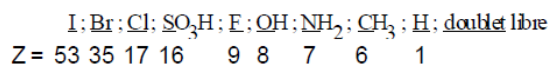
Les atomes des substituants portés par le carbone asymétrique (dans l'isomérisation optique) ou le carbone éthylénique (dans l'isomérisation géométrique) sont classés entre eux selon leur degré d'éloignement par rapport à ces carbones et selon une séquence de priorité

Règle I :

La séquence de priorité se fonde sur le numéro atomique du premier atome rencontré sur le substituant envisagé. L'atome de numéro atomique supérieur est alors prioritaire par rapport à celui de numéro atomique inférieur.

Ainsi dans les substituants suivants comprenant un ou plusieurs atomes on aura la séquence suivante de priorité décroissante.

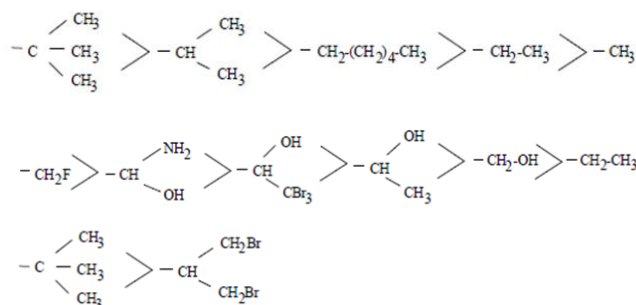
(Les atomes soulignés ont été les seuls considérés pour déterminer l'ordre de priorité).



Règle II :

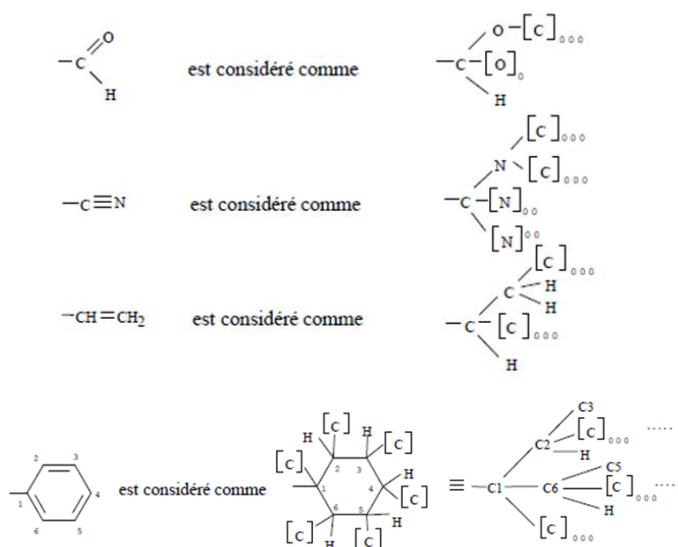
Quand les atomes directement liés au carbone asymétrique ou éthylénique sont identiques, on compare les atomes situés au degré d'éloignement supérieur et on applique la règle I.

Exemple :



Règle III :

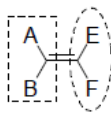
Les liaisons multiples sont considérées comme autant de liaisons simples et chaque atome engagé dans une liaison multiple sera écrit autant de fois qu'il porte de liaisons.



1- Applications de la règle de CAHN, INGOLD ET PRELOG (CIP)

a. Détermination des configurations (E/Z)

La configuration définit la disposition des atomes dans l'espace. Le passage d'une configuration à une autre nécessite la rupture des liaisons covalentes et leur reformation d'une façon différente. L'isomérisation géométrique est une conséquence de la restriction à la libre rotation. La rigidité de la double liaison permet ainsi de mettre en évidence un couple d'isomères géométriques à condition que chacun des carbones sp^2 porte des substituants différents

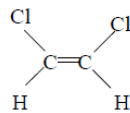


- Classer A et B suivant les règles de Cahn-Ingold-Prelog → Prioritaire 1
- Classer E et F suivant les règles de Cahn-Ingold-Prelog → Prioritaire 2

Si les deux groupements prioritaires sont du même côté de la double liaison nous avons l'isomère **Z** (Z pour Zusammen : signifie "ensemble" en allemand ; parfois on utilise (cis))

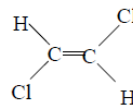
Si les deux groupements prioritaires ne sont pas du même côté de la double liaison nous avons l'isomère **E** (E pour Entgegen : signifie "contrairement à" en allemand ; parfois on utilise (trans))

Exemples : 1,2-dichloroéthylène



Z (cis)

Eb. = 60°.3

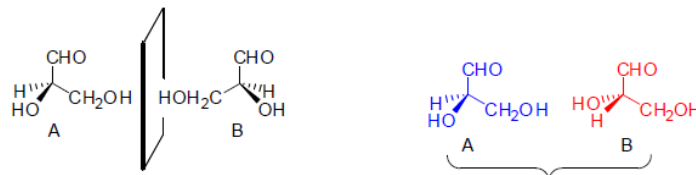


E (trans)

Eb. = 47°.5

b. Détermination de la configuration R/S du carbone asymétrique

L'atome de carbone possède quatre substituants différents. Cet atome de carbone est souvent noté C* signifiant carbone asymétrique.

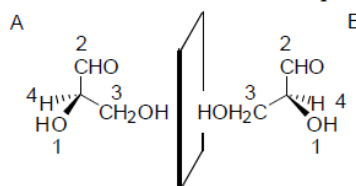


Deux configurations possibles qui sont images l'une de l'autre dans un miroir. Mais comme nos deux mains, elles ne sont pas superposables. Par conséquent ce sont deux composés différents.

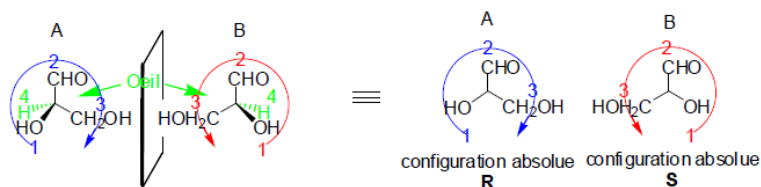
La répartition spatiale des substituants est différente entre les deux carbones asymétriques ci-dessus. On parle donc de **configurations**.

Suivant les règles séquentielles (Cahn-Ingold-Prelog), nous pouvons déterminer ce qui est appelé la "**configuration absolue**" du carbone asymétrique de la façon suivante :

Classement des différents substituants par ordre de priorité



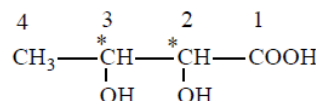
Puis, pour déterminer la configuration absolue, il faut placer un atome possédant un numéro pair (ici H, N°4) derrière le plan formé par les trois autres atomes et regarder suivant l'axe de ce numéro pair. Il suffit alors d'observer le sens de rotation des 3 autres atomes : **sens des aiguilles d'une montre configuration absolue R** (origine latine de Rectus signifiant droite) et **sens inverse des aiguilles d'une montre configuration absolue S** (origine latine de Sinister signifiant gauche).



m- Composés optiquement actifs à deux carbones asymétriques

a. Les substituants des deux carbones asymétriques sont différents 2 à 2:

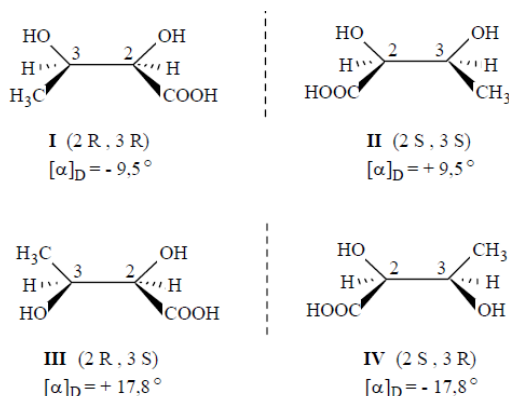
Quand une molécule contient 2 C*, comme c'est le cas de l'acide 2,3-dihydroxybutanoïque



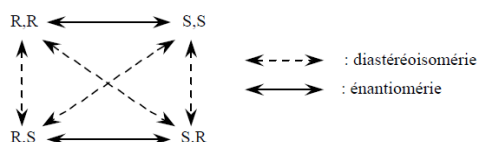
Chacun de ces 2 C* peut se trouver, indépendamment de l'autre, dans la configuration (R) ou dans la configuration (S). Il existe donc 4 stéréoisomères correspondant aux 4 combinaisons possibles :

(2 R, 3 R) stéréoisomère I ; (2 S, 3 S) stéréoisomère II ; (2 R, 3 S) stéréoisomère III et (2 S, 3 R) stéréoisomère IV

Ces 4 stéréoisomères peuvent être regroupés en deux paires d'énantiomères (R,R) et (S,S) d'une part, (R,S) et (S,R) d'autre part.



Le passage du stéréoisomère I à III ne comporte que l'inversion de la configuration d'un seul carbone asymétrique. Il en est de même pour le passage du stéréoisomère II à IV. I et II sont des **diastéréoisomères** de III et IV. Donc **les diastéréoisomères sont des stéréoisomères qui ne sont pas énantiomères**. Ainsi on peut déduire les relations de stéréoisoméris suivantes :



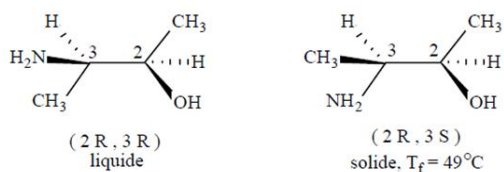
Remarques :

➤ Les pouvoirs rotatoires de I et II d'une part, de même que ceux de III et IV d'autre part sont égaux en valeur absolue et opposés. Mais il n'y a pas de relation reliant le pouvoir rotatoire du couple (I,II) à celui du couple (III,IV).

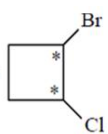
➤ Les 4 stéréoisomères ont été représentés dans une conformation arbitrairement fixée. Une rotation éventuelle des 2 parties de la molécule autour de la liaison C₂ et C₃ ne modifie pas la configuration de ceux-ci.

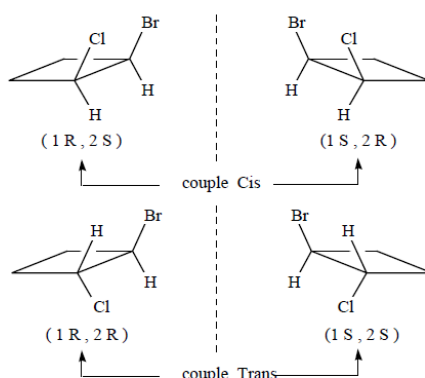
➤ Vu que les diastéréoisomères ne sont pas des énantiomères, ils doivent avoir des différences remarquables quant à leurs propriétés physiques et chimiques.

Exemple : le stéréoisomère (2R,3R) du 3-aminobutan-2-ol est liquide, alors que son diastéréoisomère (2R,3S) est un solide cristallisé.



Cas des molécules cycliques

Exemple : le 1-bromo-2-chlorocyclobutane 
Il existe sous forme de 4 stéréoisomères constituant 2 couples d'énantiomères



Le fait que la molécule soit cyclique ne change rien au nombre des configurations possibles, donc à celui des stéréoisomères, mais il en résulte un blocage de la rotation entre les deux carbones asymétriques.

n- Nomenclature thréo-érythro

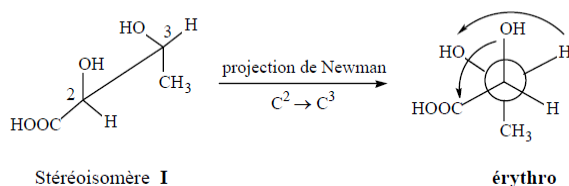
Pour désigner les diastéréoisomères, on emploie souvent une nomenclature particulière qui, bien ne faisant pas partie de la nomenclature internationale, elle est universellement utilisée.

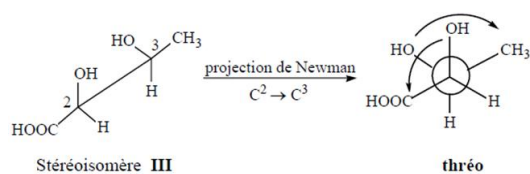
a. En projection de Newman

On regarde la molécule dans l'axe C*, 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**.

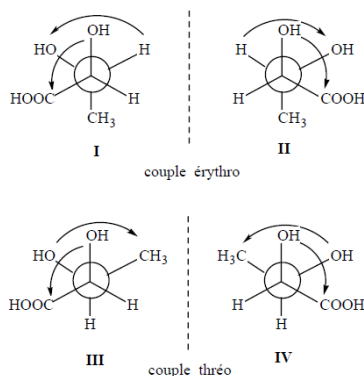
Exemple :



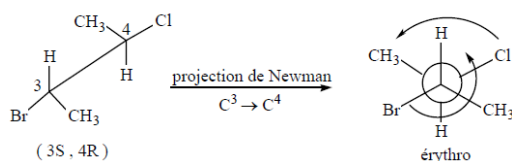


Remarques :

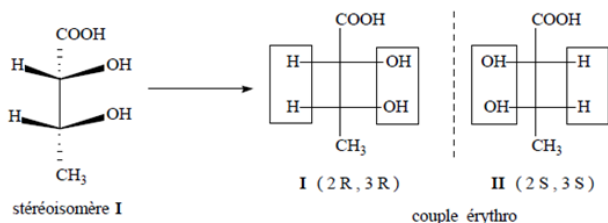
➤ Les composés érythro et thréo sont 2 diastéréoisomères, chacun dédoublable en 2 énantiomères. L'énantiomère du **thréo** est **thréo**, et l'énantiomère de l'**érythro** est **érythro**.



➤ Pour déterminer la nomenclature **érythro-thréo**, il n'est pas nécessaire de connaître les configurations absolues. Il serait faux de croire que l'**érythro** correspond nécessairement au couple R,R ou S,S, les deux conventions sont indépendantes.



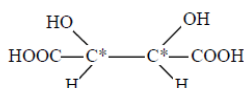
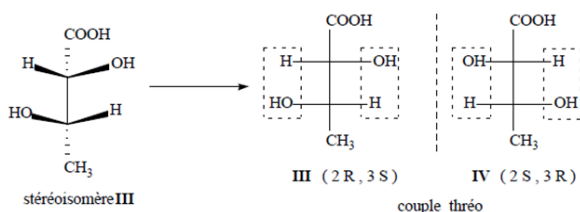
b. Projection de Fischer



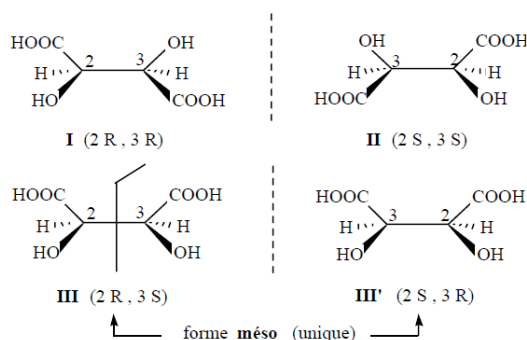
Quand les substituants identiques se trouvent du même côté de la chaîne carbonée, les composés sont dits **érythro**, si par contre ces substituants se trouvent de part et d'autre de la chaîne carbonée, ils sont dits **thréo**.

c. Les substituants des deux carbones asymétriques sont identiques 2 à 2:

Exemple : l'acide 2,3-dihydroxybutanedioïque dit l'acide tartrique.



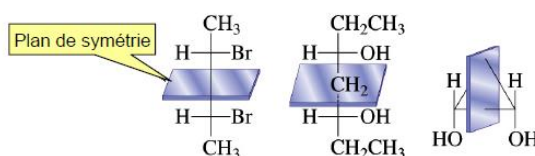
Les 4 stéréoisomères configurationnels de ce composé sont :



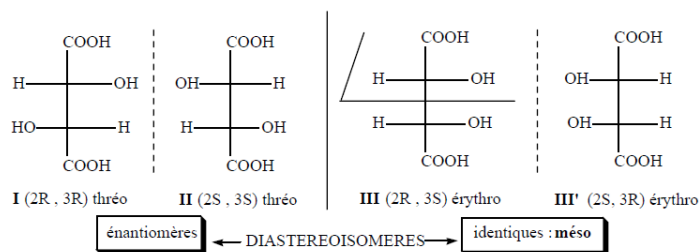
un phénomène nouveau apparaît, on remarque que les isomères I et II (R,R et S,S) forment un couple d'énantiomères, tandis que les isomères III et III' (R,S et S,R) sont identiques et représentent la même molécule appelée forme **méso**.

La forme **méso** possède un plan de symétrie (dans la conformation représentée) ou à défaut un centre de symétrie (milieu de la liaison C2-C3), donc elle est **achirale** et par conséquent dépourvue de toute activité optique bien qu'elle contienne 2 carbones asymétriques. Donc les formes "**méso**" sont des molécules achirales.

Autres exemples :

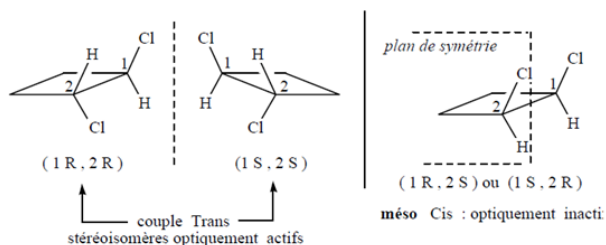


D'une façon générale, pour tous les composés (XYRC—CRXY), il existe 3 stéréoisomères : un couple d'énantiomères et une seule forme méso. (I et III ou II et III sont des diastéréoisomères).



Cas des molécules cycliques :

Exemple : 1-2-dichlorocyclobutane



On obtient alors 3 stéréoisomères : 1 couple d'énantiomères (**Trans**) et une forme méso (**Cis**).

Remarque : pour les composés à plus de deux carbones asymétriques, à chaque C* peuvent être associées 2 configurations R ou S. Pour n C* le nombre maximal de stéréoisomères est donc 2^n , constituant 2^{n-1} couples d'énantiomères.

Cette transmission est gouvernée par l'électronégativité des atomes. Le centre de densité électronique est déplacé du milieu de la liaison vers l'atome le plus électronégatif (Y).

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

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

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

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

Les effets inductifs donneurs (**notes +I**), c'est-à-dire des atomes ou groupements donneurs (moins électronégatifs que le carbone) qui exercent un effet (+I).

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

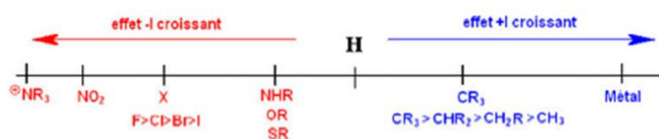
Les effets inductifs attracteurs (**notes -I**), c'est-à-dire des atomes ou groupements attracteurs (plus électronégatifs que le carbone) qui exercent un effet (-I).

Exemples : F^- , Cl^- , Br^- , OH^- , NH_2^- , CN^- , NO_2^-



Remarque : L'effet attracteur de A ou donneur de D décroît rapidement avec la distance.

Classement des effets inductifs :

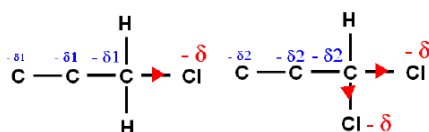


Groupements à effets inductifs :

| Donneur (+I) | Attracteur (-I) | | |
|--|------------------------|-----------------------|--------------|
| 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 | |
| | SO_2Ar | CO_2R | Ar |
| | | | |

c- Additivité de l'effet inductif

On peut admettre que les effets inductifs sont en première approximation additifs. L'intensité de l'effet inductif sera d'autant plus élevée que le nombre d'atome qui en est à l'origine sera plus important.



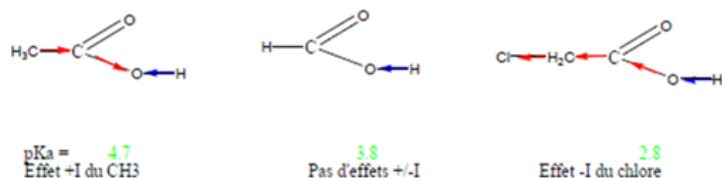
L'effet de 2 atomes de chlore sera deux fois plus important que celui d'un seul.

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

La présence d'un groupement donneur (Effet +I) aura tendance à diminuer l'acidité du composé par augmentation de la densité électronique sur l'oxygène du groupement O-H.

Inversement, la présence d'un groupement attracteur (Effet -I) va augmenter l'acidité. La polarisation de la liaison O-H augmentera, et le composé sera donc plus acide.

Exemple :



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

Effet inductif donneur (+I) : R-COOH

| R | H | -CH ₃ | CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ - |
|-----|------|------------------|---|
| pKa | 3.75 | 4.76 | 4.82 |

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

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

| Y | H | Br- | Cl- | F- | NO ₂ |
|-----|------|------|------|------|-----------------|
| pKa | 3.17 | 2.90 | 2.87 | 2.59 | 1.68 |

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

Influence du nombre d'atomes électro-négatifs : Cl_xCH(3-x)-COOH

| X | 1 | 2 | 3 |
|-----|------|------|------|
| pKa | 2.87 | 1.26 | 0.63 |

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

Propagation de l'effet inductif : R-COOH

| R | H ₃ C-CH ₂ -CH- | H ₃ C-CH-CH ₂ - | H ₂ C-CH ₂ -CH ₂ - |
|-----|---------------------------------------|---------------------------------------|---|
| | Cl | Cl | Cl |
| pKa | 2.86 | 4.05 | 4.53 |

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

e- Influence de l'effet inductif sur la basicité des bases

Basicité et nucléophilie :

➤ La basicité (selon la définition de Bronsted) est l'aptitude d'une molécule ou d'un ion à accepter un proton.

➤ La nucléophilie est l'aptitude d'une molécule ou d'un ion à attaquer des carbones déficitaires en électrons.

Acides et bases de Lewis.

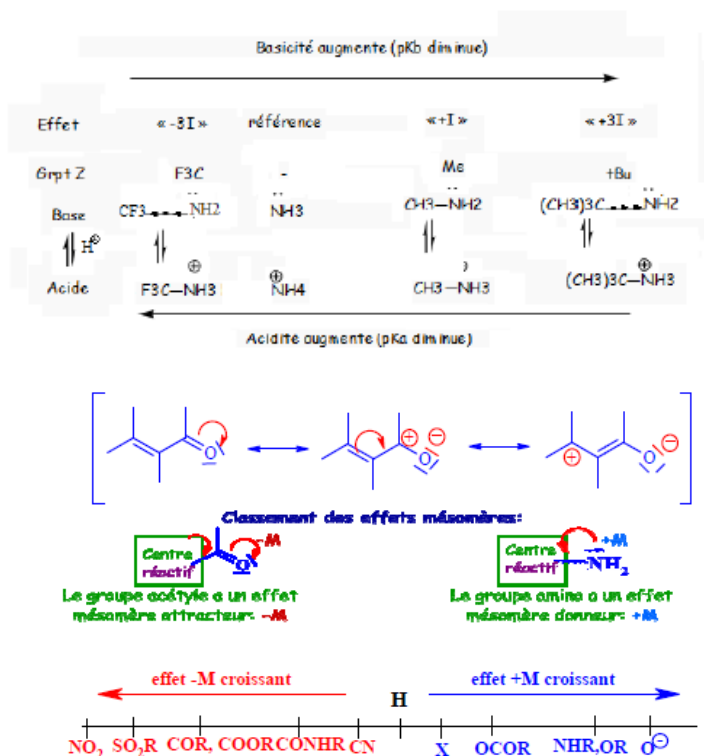
➤ Un acide de Lewis est une molécule capable d'accepter un doublet d'électrons; c'est donc une molécule qui possède une lacune électronique.

➤ Une base de Lewis est une molécule capable de céder un doublet d'électrons.

Par exemple, l'ammoniac NH₃, qui possède une paire non liante sur l'azote, est une bonne base de Lewis.

Au contraire, le borane BH₃ possède une lacune électronique sur le bore et est un acide de Lewis.

Les effets donneurs augmente la basicité par contre les effets attracteurs diminuent la basicité



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

Cet effet est plus puissant que l'effet inductif et peut se propager plus facilement sur le squelette moléculaire par conjugaison. Il peut être attracteur ou donneur selon la nature de l'atome ou du groupement. Le groupement donneurs (note +M) sont OH, NH₂ et Les groupements attracteurs (note -M) sont C=O, C=N.

VIII. Groupements à effets mésomères

a- Conjugaison, Résonance et Mésonérie

| Donneur (+M) | | | 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 | | | | |

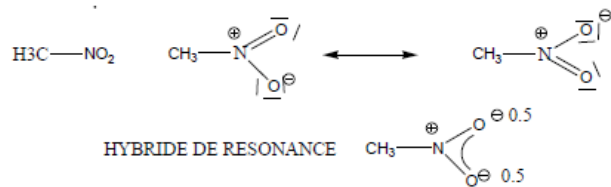
b- Mésonérie et Résonance

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



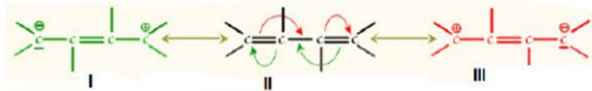
Les 2 représentations de Lewis sont équivalentes et sont appelées structures de résonance ou formes mésomères.

La molécule réelle est appelée hybride de résonance : c'est une combinaison, **une hybride** de toutes ces structures, c'est-à-dire que sa structure réelle est une moyenne de toutes ces **formes limites**.



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

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



Hybride de résonance :



Le butadiène n'est pas un mélange de (I), (II) et (III) mais une molécule unique qu'aucune de ces structures ne peut représenter à elle seule.

Electrons π et électrons n :



Hybride de résonance :



Electrons π et vacances électroniques :



Hybride de résonance :



Electrons n et vacances électroniques :



Hybride de résonance :



Electrons π et électron célibataire :



Hybride de résonance :



c- Aromaticité

Règle de Hückel : une molécule est aromatique si :

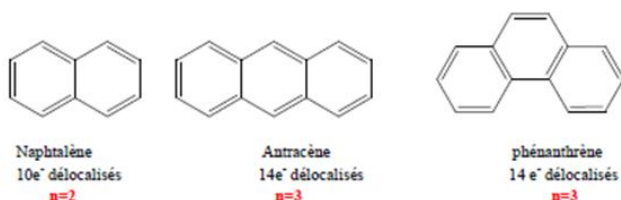
- Elle est monocyclique
- Elle est plane
- Elle est entièrement conjuguée
- Elle possède $(4n+2)$ électrons p de localisables (n entier : 0, 1, 2,3...).

Les molécules cycliques planes possédant $(4n+2)$ électrons π sont aromatiques.

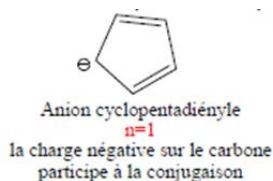
Ces molécules possèdent une grande stabilité en raison de la délocalisation des électrons π .

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

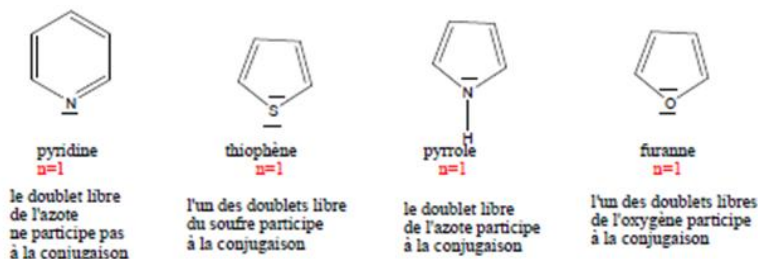
i. Cette règle peut être étendue à des systèmes polycycliques



ii. L'aromaticité s'applique aussi à des systèmes ioniques



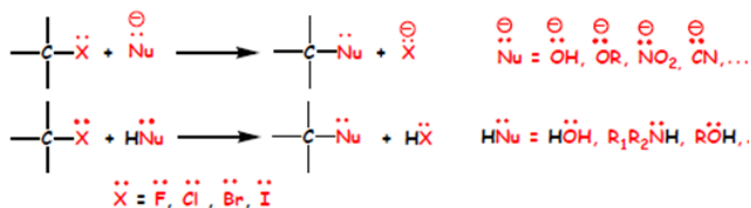
iii. Cette règle peut être étendue à des systèmes hétérocycliques



Chapitre V : Mécanismes réactionnels

III. Réaction de substitution nucléophile SN (mécanisme ionique)

III.1. Introduction

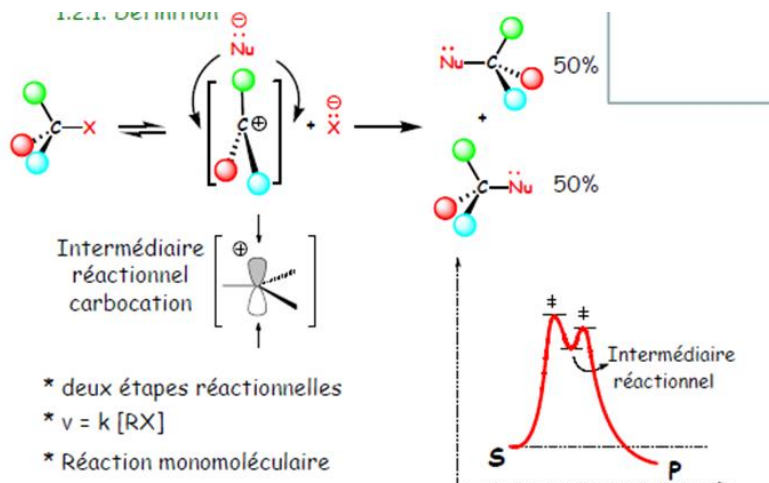


On envisage deux mécanismes :

- Substitutions nucléophiles d'ordre 1 (SN₁)
- Substitutions nucléophiles d'ordre 2 (SN₂)

III.2. Mécanisme SN₁

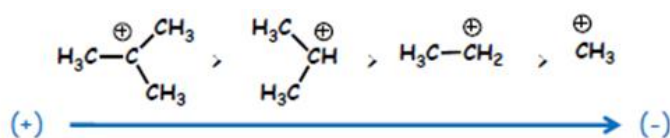
a. Définition



b. Paramètres influençant la réaction :

Favorisée par :

- Nucléophile faible : H₂O ; RCO₂⁻
- Bon nucléofuge : I⁻ > Br⁻ > Cl⁻ > F⁻
- RX tertiaire, secondaire encombré
- Stabilité des carbones (+Is)



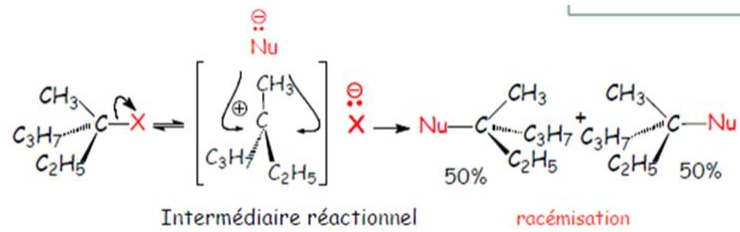
* Décompression et encombrement stérique



- Solvants protiques polaires : H₂O, ROH, ...

c. Conséquences sur la stéréochimie

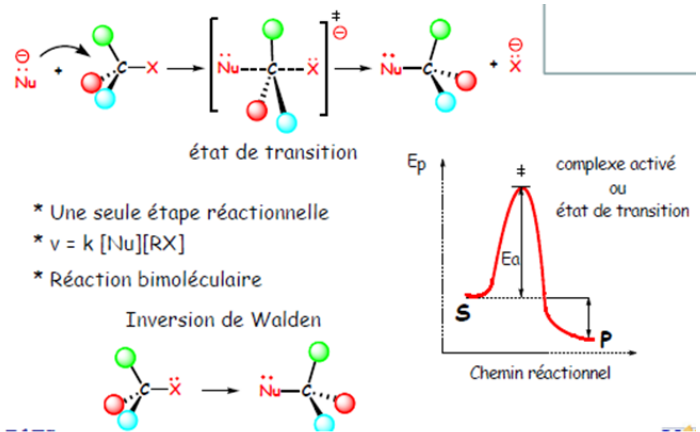
Stéréochimie



La réaction n'est pas stéréospécifique (énantiospécifique)

III.3. Mécanisme SN₂

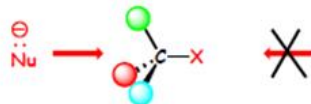
a. Définition



b. Paramètres influençant la réaction :

Favorisée par :

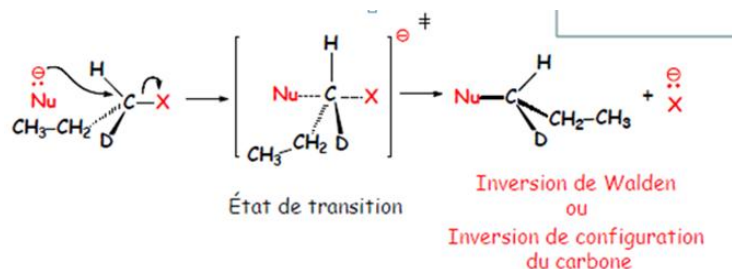
- Bon nucléophile : CN^- ; OH^- ; RO^- ...
- Bon nucléofuge : $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{F}^-$
- RX primaire, secondaire encombré



- solvants polaires aprotiques: DMF, DMSO, ...

c. Conséquences sur la stéréochimie

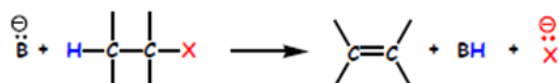
Stéréochimie



La réaction est stéréospécifique (énantiospécifique)

IV. Réaction d'élimination

IV.1. Introduction

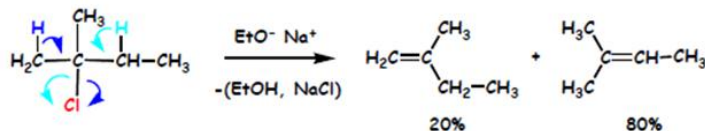


On envisage deux mécanismes :

- Elimination d'ordre 1 (E₁)
- Elimination d'ordre 2 (E₂)

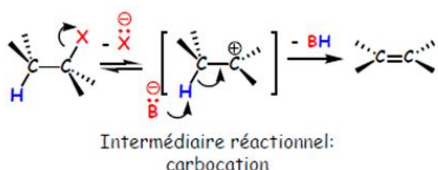
IV.2. Régiochimie de la réaction

* Réaction régiosélective (règle de Zaytzev)

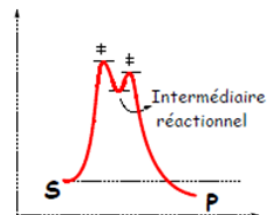


IV.3. Mécanisme E₁

a. Définition



- * deux étapes réactionnelles
- * $v = k [\text{RX}]$
- * Réaction monomoléculaire



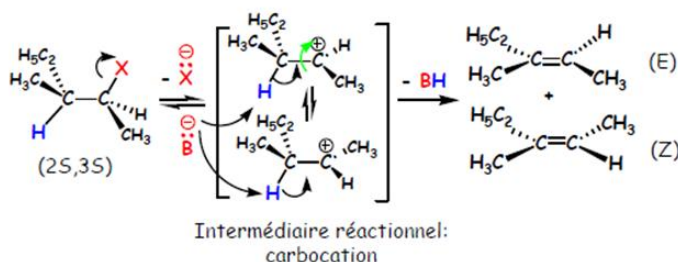
b. Paramètres influençant la réaction :

Favorisée par :

- Base faible : H₂O ; RCO₂⁻ ...
- Bon nucléofuge : I⁻ > Br⁻ > Cl⁻ > F⁻
- Carbocation stable (RX tertiaire, secondaire)
- Solvant polaires portiques : H₂O, ROH

c. Conséquence sur la stéréochimie

Séréochimie : mélange d'alcènes Z et E

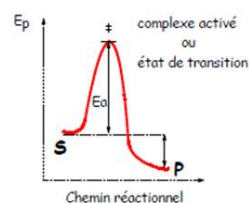


IV.4. Mécanisme E₂

a. Définition



- État de transition
- * Une seule étape réactionnelle
 - * $v = k [\text{B}][\text{RX}]$
 - * Réaction bimoléculaire
 - * **trans élimination (anti), H et X anti.**



b. Paramètres influençant la réaction :

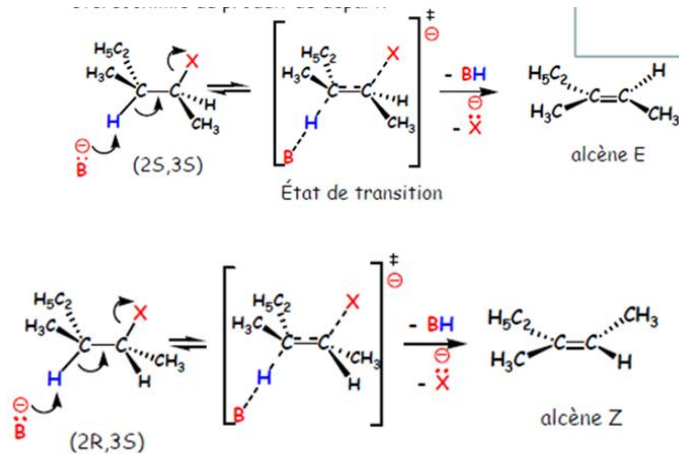
Favorisée par :

- Base forte : OH⁻ ; RO⁻ ; NH₂⁻ ...
- Bon nucléofuge : I⁻ > Br⁻ > Cl⁻ > F⁻
- Encombrement stérique (RX tertiaire, secondaire)

- Solvant polaires aprotiques : DMF, DMSO

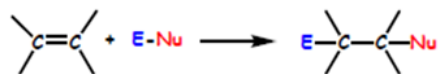
c. Conséquence de la stéréochimie

Réaction **stéréospécifique**, alcène **Z** ou **E** Selon la stéréochimie de départ.



IV.5. Réaction d'addition

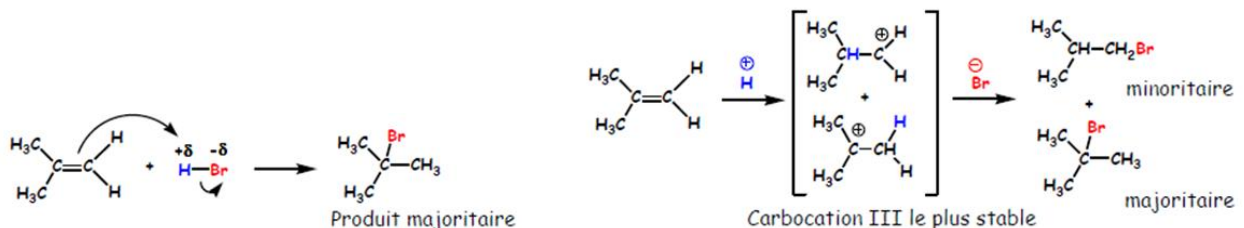
a. Réaction d'addition électrophile sur C=C (AdE)



2 étapes

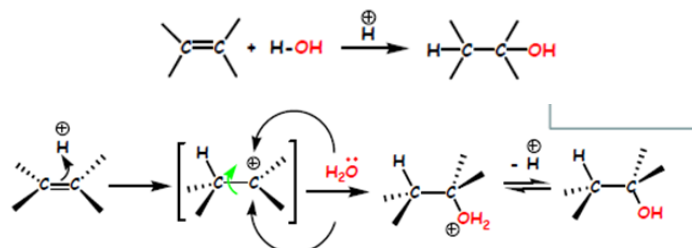
- Addition de l'électrophile E⁺
L'électrophile se forme par addition de (H-Br)
L'électrophile se forme par polarisation de (Br-Br)
- Addition du nucléophile Nu⁻

Exemple 1 :



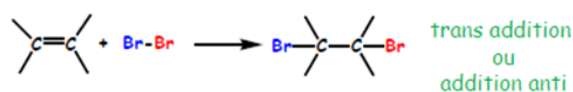
Réaction **régiosélective**, règle empirique de Markovnikov : Réaction **non stéréospécifique**

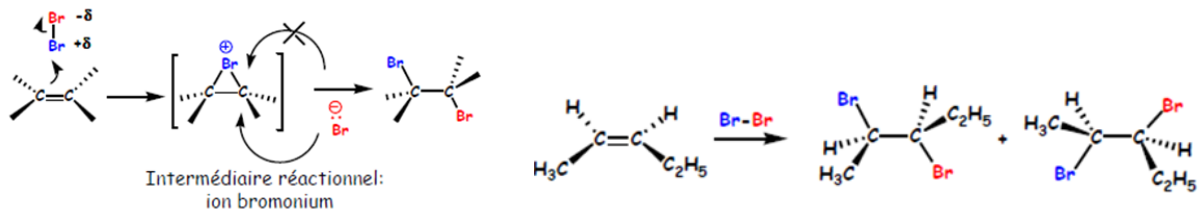
Exemple 2 :



Réaction **régiosélective**, règle empirique de Markovnikov : Réaction **non stéréospécifique**

Exemple 3 :

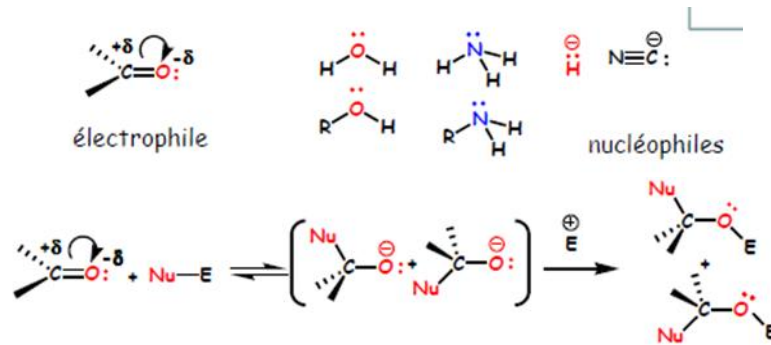




Réaction **stéréospécifique** (mélange racémique d'un seul diastéréoisomère)

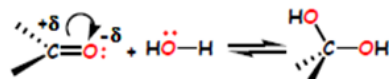
IV.6. Réaction d'addition nucléophile (AdN)

a. Introduction

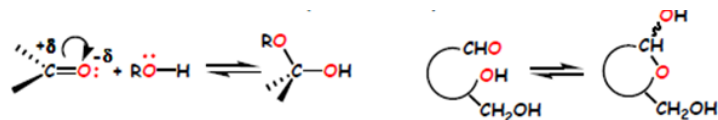


b. Réaction d'addition nucléophile sur C=O

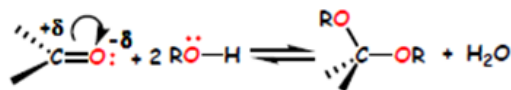
- Réaction avec H₂O (hydratation)



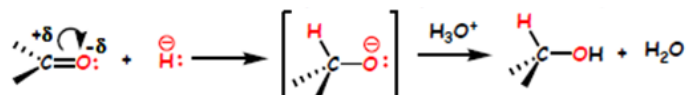
- Réaction avec ROH (hémi-acétal)



- Réaction avec 2ROH (acétal)

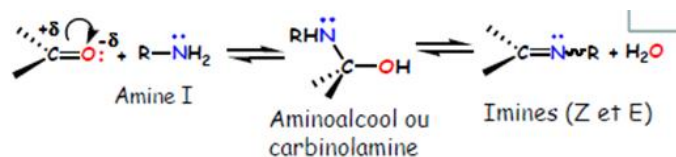


- Réaction avec H⁻ (réduction) ; NaBH₄ ; Na⁺ BH₄⁻

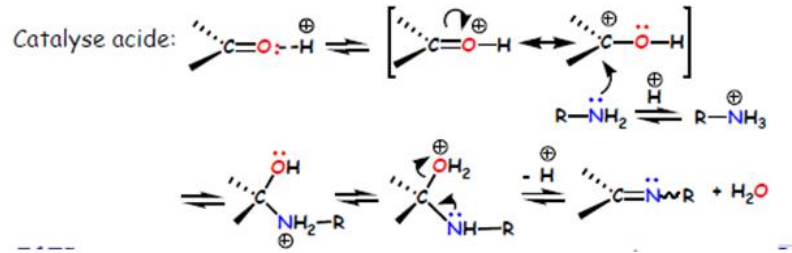


Remarque : H⁻ = H⁺ + 2e⁻

- Réaction avec les amines primaires (NH₃ ; RNH₂) : formation des imines

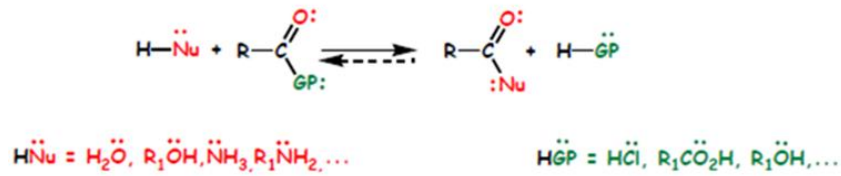
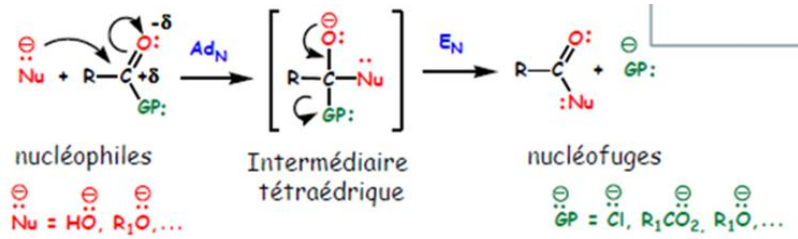


Mécanisme :



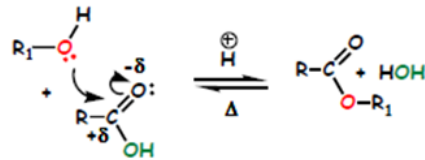
c. Réaction d'addition nucléophile sur C=O (AdN) suivie d'une élimination (EN) :
réaction de condensation

Introduction



Exemple :

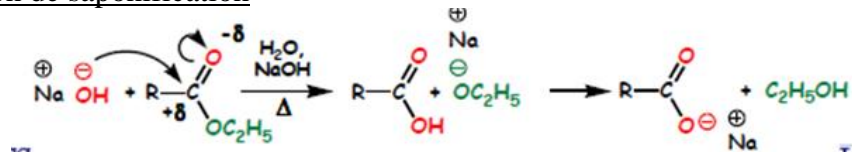
Réaction d'estérification



a) Réaction d'amidification



b) Réaction de saponification



Chapitre VI : Hydrocarbures aliphatiques (Alcanes ; Alcènes ; Alcynes).

IV. Les alcanes :

- Alcanes linéaires : formule générale C_nH_{2n+2}
- Alcanes cycliques : formule générale C_nH_{2n}

IV.1. Nomenclature :

Terminaison **ane** caractéristique, Se reporter au chapitre de nomenclature

IV.2. Formation de la liaison :

Carbones hybridés Sp^3 liés par des liaisons σ

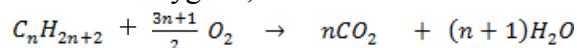
IV.3. Isoméries :

- Alcanes linéaires : isomérie de position et isomérie optique
- Alcanes cycliques : isomérie cis-trans et isomérie optique. Se reporter au chapitre d'isomérie.

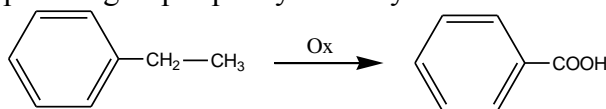
IV.4. Propriétés chimiques : Composés stables, les alcanes sont peu réactifs

IV.5. Oxydation

Les alcanes brûlent en présence d'oxygène, suivant :



Les alcanes substitués par des groupes phényles s'oxydent en acides :



IV.6. Réaction de cracking

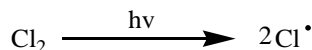
Chauffés à haute température, les alcanes se coupent pour donner un alcane inférieur et un alcène :



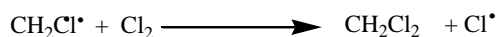
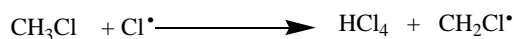
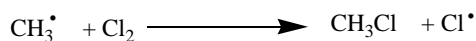
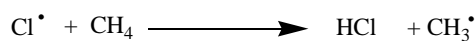
IV.7. Halogénéation radicalaire

Ce type de réaction est dit en chaîne et comprend trois phases.

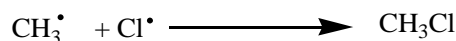
- Initiation



- Propagation



- Terminaison : rencontre de deux radicaux libres, par exemple :



La réaction est dite en chaîne car chaque étape génère un Cl. Prêt à réagir de nouveau
Avec le méthane, on obtient effectivement :

- CH₃Cl chlorure de méthyle
- CH₂Cl₂ chlorure de méthylène
- CHCl₃ chloroforme
- CCl₄ tétrachlorure de carbone

IV.8. Modes d'obtention

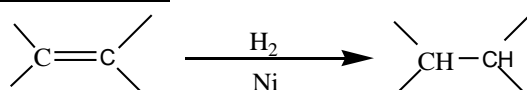
- Réaction de Wurtz



- Hydrolyse d'un organomagnésien



- Hydrogénation catalytique des alcènes



V. Les Alcènes

Formule générale C_nH_{2n}

V.1. Nomenclature :

Terminaison **ène** caractéristique, Se reporter au chapitre de nomenclature.

V.2. Formation de la liaison :

Deux Carbones hybridés Sp² liés par une double liaison des liaisons (σ + π).

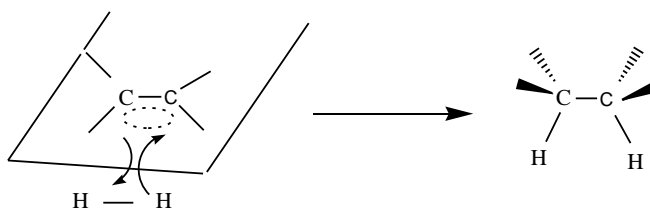
V.3. Isoméries :

Isomérie géométrique des éthylénique Z-E ou cis-trans

V.4. Réaction d'addition

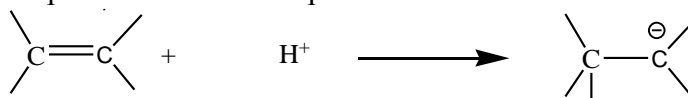
a. Hydrogénation

Elle ne se fait qu'en présence d'un catalyseur (Ni Raney ; Pd ; Pt). L'hydrogène est adsorbé par le catalyseur et la réaction est concertée. Son mécanisme est **cis** : les deux atomes d'hydrogène attaquent du même côté le plan de l'éthylène.



b. Addition hétérolytique des acides de type HZ

- La double liaison étant un site nucléophile attire les H⁺ pour donner un carbocation plan : la réaction n'a donc en générale pas de stéréochimie particulière.



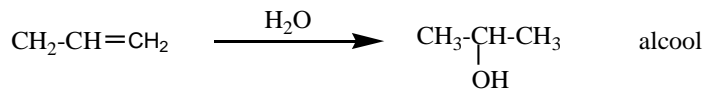
La réaction se poursuit par une compensation nucléophile (attaque de Z)

c. Principales réactions :

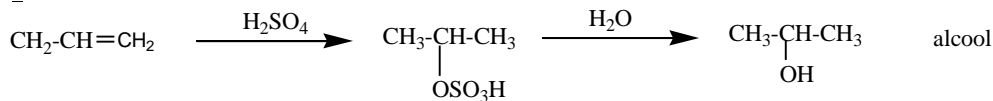
HZ = HCl, HBr, HI



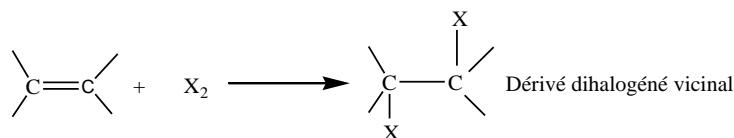
HZ = H₂O



HZ = H₂SO₄/ H₂O

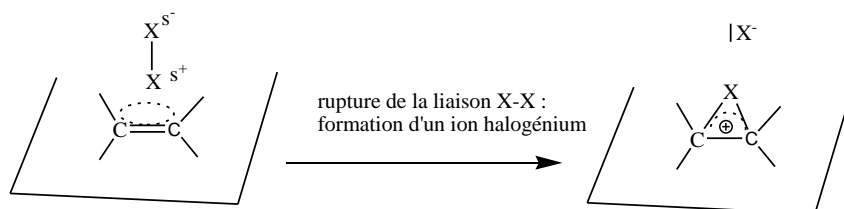


d. Addition électrolytiques des halogènes

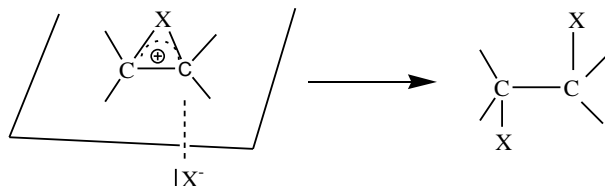


Le mécanisme de l'addition est trans.

Attaque de X₂ : les électrons π polarisent la liaison X-X

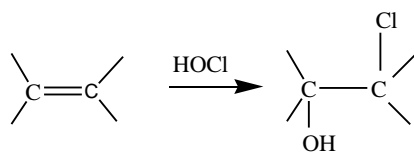


Attaque de X⁻ de l'autre coté du plan du fait de l'encombrement stérique



e. Addition d'acide hypochloreux

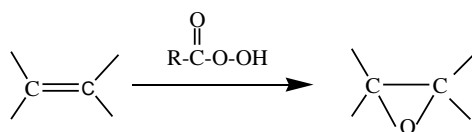
L'équation globale s'écrit :



f. Formation d'époxydes et diols

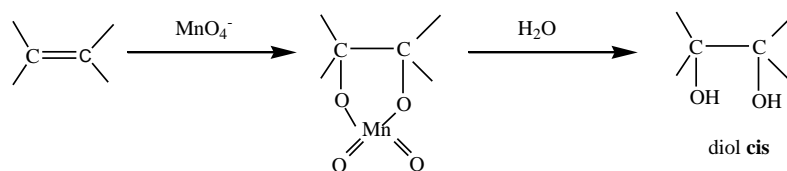
➤ Epoxydes

L'oxygène qui se fixe est porté par un peracide. L'addition est cis par rapport au plan.



➤ Diols

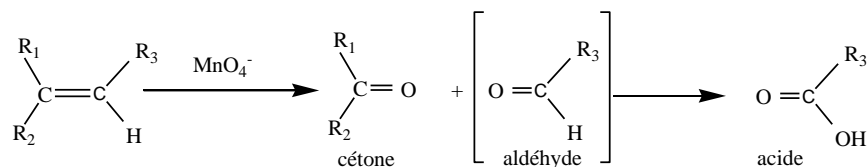
Le permanganate en solution diluée donne un complexe hydrolysé en diol



➤ **Réaction avec KMnO_4 concentré et à chaud**

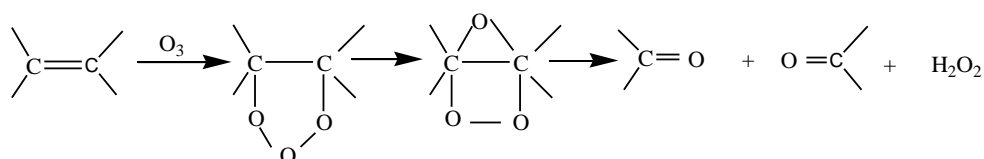
La double liaison se coupe pour donner deux carbonyles.

L'équation globale s'écrit :



➤ **Ozonolyse**

L'ozone O_3 peut s'écrire :



VI. Les alcynes

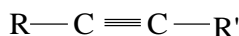
VI.1. Nomenclature :

Terminaison **yne** caractéristique de la triple liaison, Se reporter au chapitre de nomenclature.

On distingue les acétyléniques vrais du type :



Des acétyléniques bisubstitués :



VI.2. Formation de la liaison :

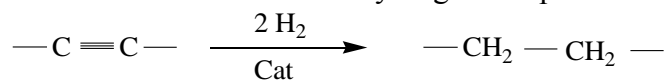
Deux Carbones hybridés Sp liés par une double liaison des liaisons ($\sigma + 2\pi$).

VI.3. Propriétés chimiques

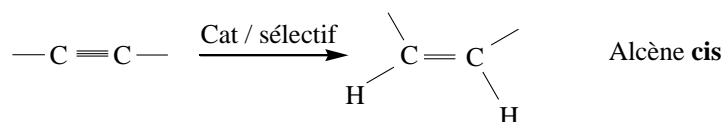
a. Réaction d'addition

➤ **Hydrogénation**

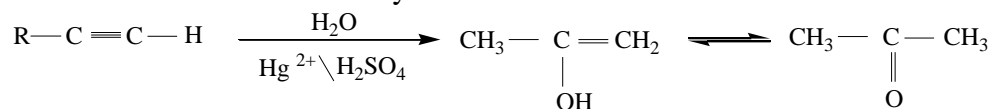
La réduction totale en alcane nécessite deux molécules d'hydrogène en présence de catalyseur :



L'arrêt au stade éthylénique est possible avec certains catalyseurs sélectifs.

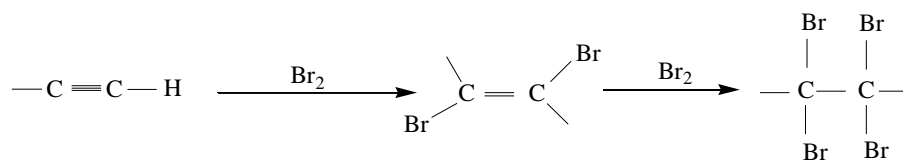


En présence de sel mercuriques et H_2SO_4 , les alcynes additionnent H_2O pour donner un énon en équilibre tautomère avec la forme carbonyle.



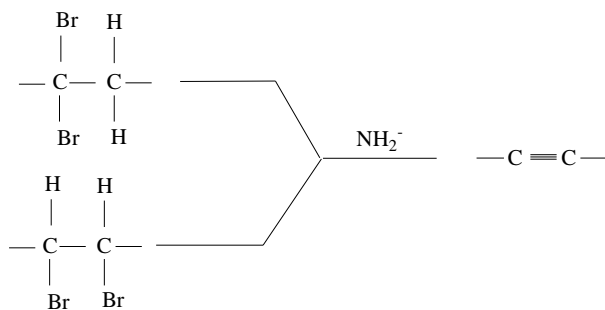
➤ **Halogénéation**

La réaction peut avoir lieu en deux étapes. Le mécanisme est trans



➤ **Modes d'obtention**

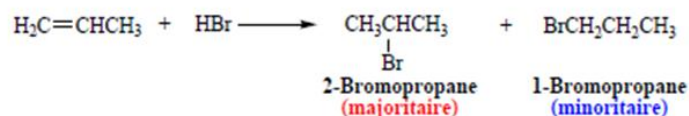
Déshydrogénation de dérivés dihalogénés géminés ou vicinaux :



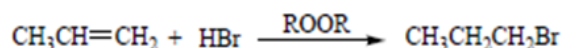
Chapitre VII : Dérivés Halogénés.

III. Généralité

L'hydrogène de HX se fixe sur le carbone de la double liaison le plus hydrogéné (règle de Markovnikov).



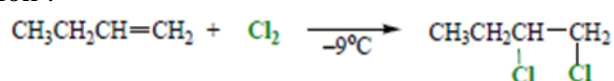
En présence des peroxydes (composés de formule générale ROOR) l'addition suit un processus anti Markovnikov.



III.1. Addition de X₂

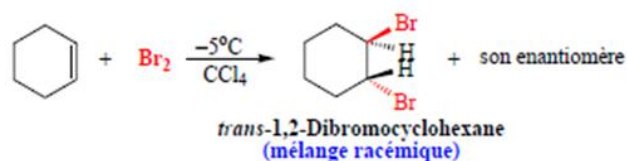
Addition anti

Exemple de réaction de chloration :



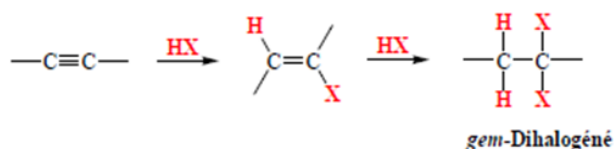
III.2. Exemple de réaction de bromation :

Rappelons que la bromation est une réaction test permettant de détecter la présence de liaison multiple dans un composé.

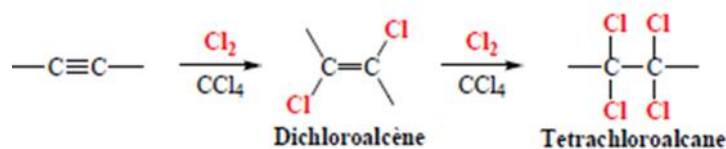


III.3. Addition de HX et de X₂ sur les alcynes

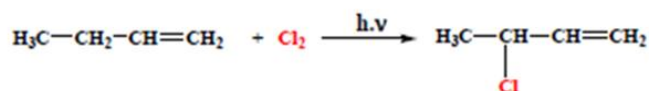
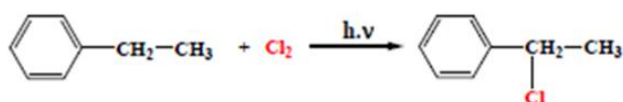
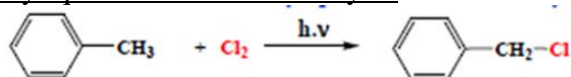
- Addition de HX



- Addition de X₂



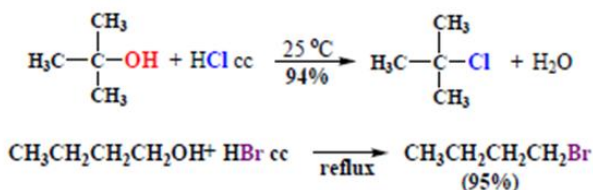
- Chloration des dérivés allyliques et de benzène-alkylés



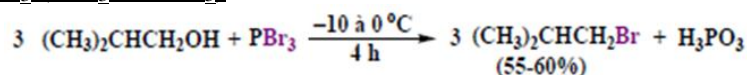
IV. Obtention des dérivés halogénés à partir des alcools

Les alcools réagissent avec plusieurs réactifs conduisant à la formation de composés halogénés.

- Addition des acides (HCl, HBr ou HI)



- Action de PBr₃ (PCl₃ ou PCl₅)

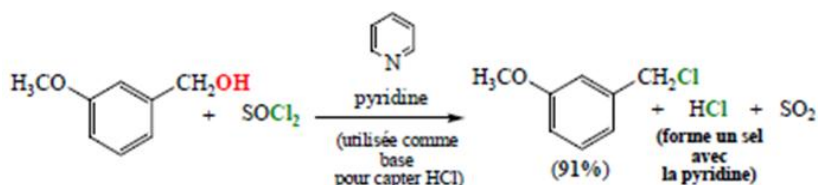


PCl₃ et PCl₅ également aux dérivés halogénés.

- Action du chlorure de thionyle SOCl₂

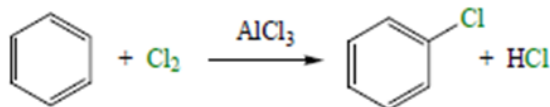


Exemple :



- Halogénéation du benzène

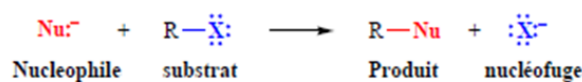
Exemple :



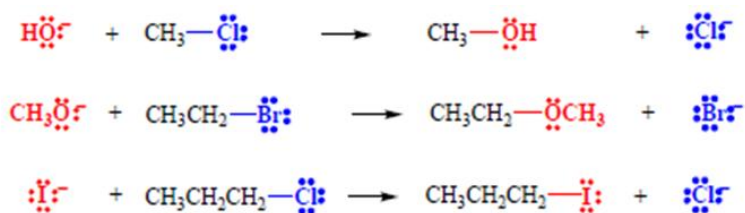
V. Réactions des dérivés halogénés

- Réactions de substitutions nucléophiles

Schéma général :



Exemples :



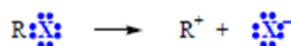
Le nucléophile peut être chargé (OH⁻, CN⁻, X⁻ ...) ou neutre (H₂O, ROH, NH₂R, ...)

Pour les substitutions nucléophiles, il existe deux types de mécanismes :

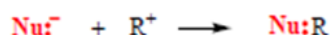
Mécanisme SN₁ :

Ce mécanisme peut se faire en plusieurs étapes. Dans le cas le plus simple, on aura au moins deux étapes :

Etape 1 : c'est l'étape la plus lente au cours de laquelle la liaison C-X est rompue et il se forme un carbocation (intermédiaire réactionnel).



Etape 2 : le nucléophile se fixe sur le carbocation



Dans ce cas la vitesse est déterminée au cours de la première étape (étape lente) au cours de laquelle le carbocation se forme à partir du substrat. Cette vitesse est proportionnelle uniquement à la concentration du substrat. La vitesse de la réaction est :

$$v = -\frac{d[R-X]}{dt} = \frac{d[R^{\oplus}]}{dt} = k [R-X]$$

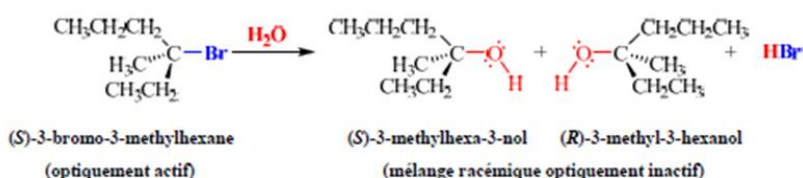
La réaction est d'ordre 1

On dit que le mécanisme est unimoléculaire, substitution nucléophile d'ordre 1 ou SN₁.

Dans le cas d'un halogénure possédant des substituants différents, le passage par un carbocation conduit à la formation d'un mélange racémique (50% R + 50% S) au cours de la deuxième étape.

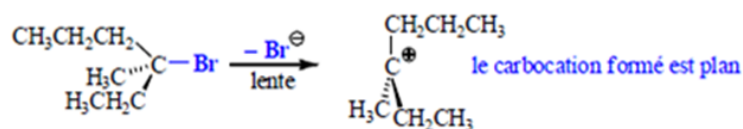
On dit que la réaction n'est pas stéréospécifique.

Exemple :

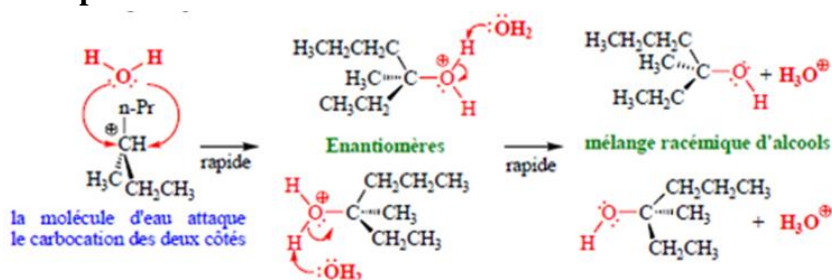


Mécanisme :

1^{ère} étape : lente

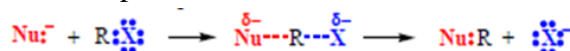


2^{ème} et 3^{ème} étapes : rapides



Mécanisme SN₂ :

Ce mécanisme se fait en une seule étape :



La vitesse de la réaction dépend aussi de la concentration du substrat que celle du nucléophile.

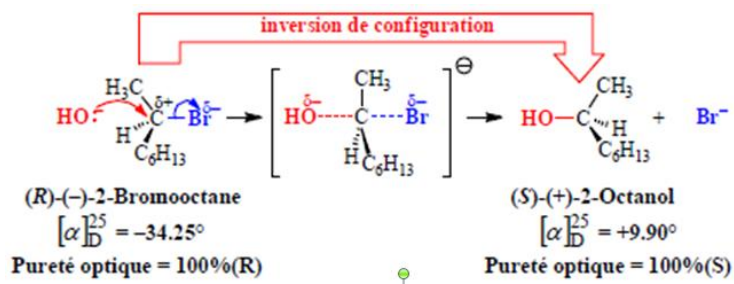
$$v = -\frac{d[\text{R-X}]}{dt} = \frac{d[\text{R-Nu}]}{dt} = k [\text{R-X}][\text{Nu}^\ominus]$$

L'ordre global est 2.

On dit que le mécanisme est biomoléculaire. Substitution nucléophile d'ordre 2 ou $\text{S}_{\text{N}}2$.

Dans ce type de réaction lorsque le carbone, siège de la réaction est asymétrique, la $\text{S}_{\text{N}}2$ s'accompagne d'une inversion de configuration, appelée inversion de VALDEN.

Exemple :

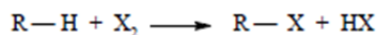


VI. Méthodes d'obtention des dérivés halogénés

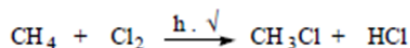
- Substitution radicalaires des alcanes

Elle a lieu sous des rayonnements photochimiques

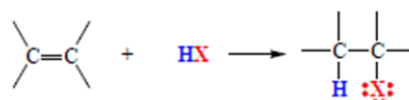
Schéma général :



Exemple : la mono-chloration du méthane

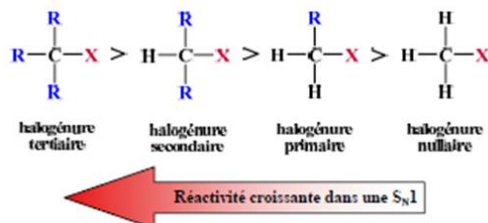


- Addition de HX et de X_2 sur les alcènes :
- Addition de HX



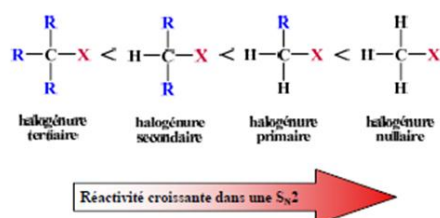
- Nature du solvant

Dans un mécanisme $\text{S}_{\text{N}}1$, l'étape « clé » est la formation du carbocation. Plus ce carbocation est stable et plus ce mécanisme sera favorisé. L'ordre de réactivité pour les halogénures est le suivant :



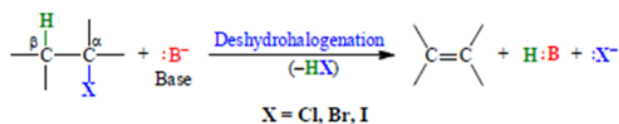
Dans un mécanisme $\text{S}_{\text{N}}2$, il y a une seule étape sans passage par un carbocation. Pour que la réaction puisse avoir lieu, il faut que le carbone lié au nucléofuge ne soit pas encombré.

L'ordre de réactivité pour les halogénures sera le suivant :



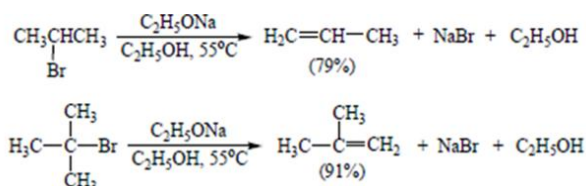
VII. Réaction d'élimination

Parmi les méthodes d'obtention des alcènes, ya la déshydrohalogénéation des composés halogénés.



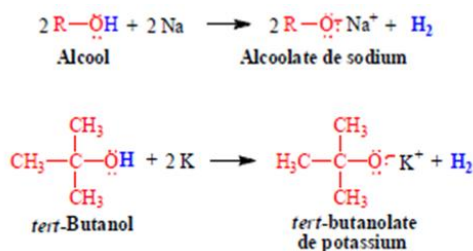
Il s'agit d'une β-élimination appelée élimination 1-2.

Exemple :

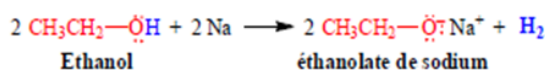


- Bases utilisées dans les réactions d'élimination

Les bases les plus utilisées sont : les alcoolates (R-O⁻). Elles sont formées par l'action d'une base forte sur un alcool.



Ces alcoolates peuvent aussi s'obtenir à partir de la réaction de l'hydrure de sodium (Na⁺ H⁻) sur un alcool.



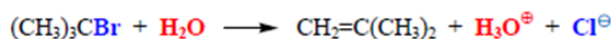
Comme dans le cas des substitutions, les réactions d'éliminations sont réparties en réaction d'élimination E₁ et E₂.

- Elimination E₁

Comme pour S_N1, c'est une réaction qui s'effectue en deux étapes avec formation d'un carbocation en première étape.

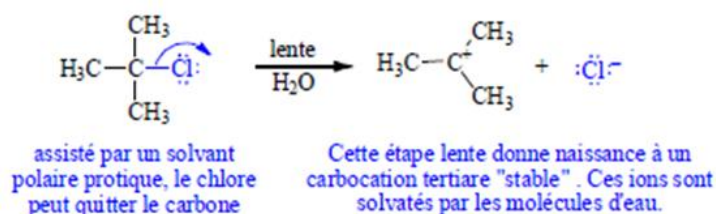
La vitesse de la réaction dépend uniquement de la concentration du substrat, elle est d'ordre 1

Exemple :

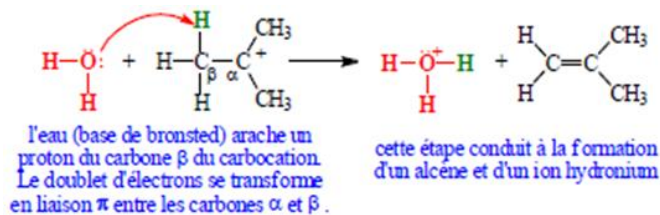


Mécanisme :

1^{ère} étape :



2^{ème} étape :

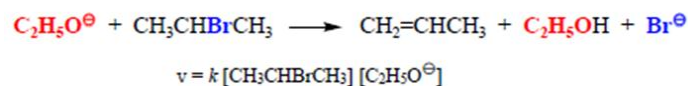


- Elimination E₂

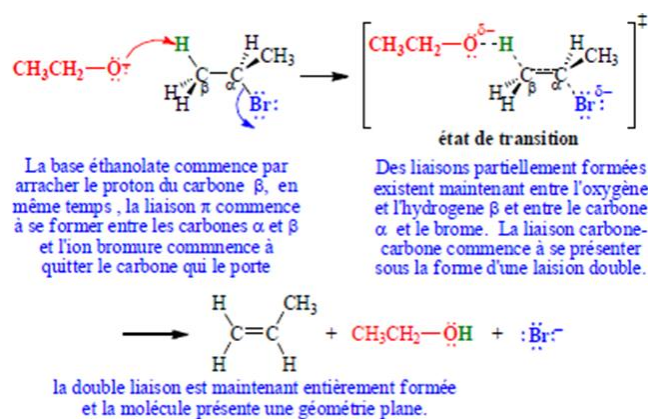
C'est une réaction qui s'effectue en une seule étape

La vitesse de la réaction dépend de la concentration du substrat et en base. Elle est d'ordre 2

Exemple :



Mécanisme :



RÉCAPITULATION GÉNÉRALE DES RÉACTIONS S_N1, S_N2, E1 ET E2 SUR LES COMPOSÉS HALOGÉNÉS

| | | | |
|---|---|--|--|
| $\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{X} \\ \\ \text{H} \end{array}$ <p>nullaire</p> | $\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{X} \\ \\ \text{H} \end{array}$ <p>primaire</p> | $\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{X} \\ \\ \text{R} \end{array}$ <p>secondaire</p> | $\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{X} \\ \\ \text{R} \end{array}$ <p>tertiaire</p> |
| S _N 2 | S _N 2/E2 | Réactions mono et bimoléculaires selon les conditions opératoires | |
| Il donne des S _N 2 | Il donne principalement des S _N 2 sauf avec une base forte (RO [⊖]) qui provoque une E2. | Il donne principalement des S _N 2 avec des bases faibles (I [⊖] , CN [⊖] , RCO ₂ [⊖]) et principalement des E2 avec des bases fortes (RO [⊖]). | Pas de S _N 2. En solvolysé il donne des S _N 1 / E1, et à basse température la S _N 1 est favorisée. Quand une base forte (RO [⊖]) est utilisée E2 prédomine. |

Chapitre VIII : Alcools et phénols.

III. Alcools

III.1. Nomenclature :

* Terminaison **ol**, Se reporter au chapitre de nomenclature.

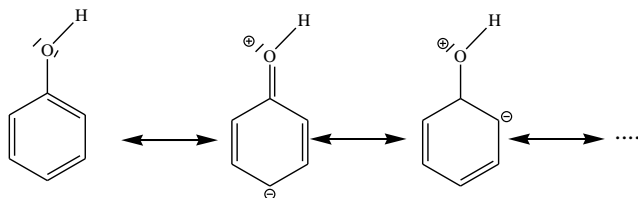
* Les dérivés du phénol sont nommés à partir des sommets de substituant

III.2. Formation de la liaison :

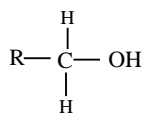
a. Les alcools

La liaison C-O est une liaison σ entre le Carbone hybridé Sp^3 et l'oxygène hybridé Sp^2 .

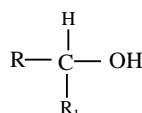
b. Phénol



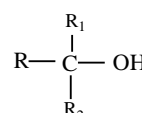
Les 3 classes d'alcool :



alcool primaire



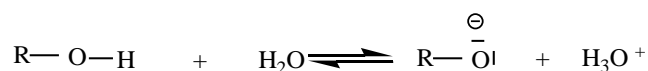
alcool secondaire



alcool tertiaire

III.3. Propriétés chimiques

Les alcools sont des acides faibles selon BRONSTED :



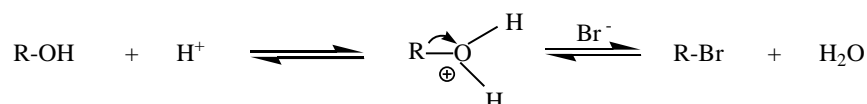
Alcool primaire > **Alcool secondaire** > **Alcool tertiaire**

Le phénol est plus acide car la base conjuguée est stabilisée par résonance.

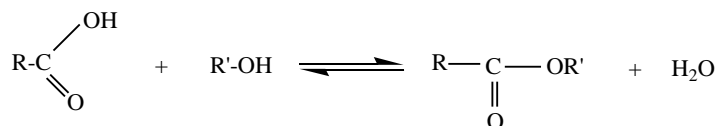
III.4. Réaction propres aux alcools

a. Transformation en dérivés halogénés

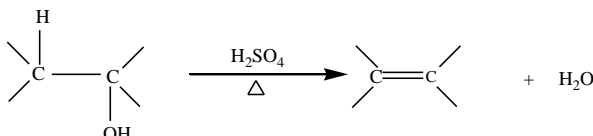
Le traitement d'un alcool par un hydracide conduit à un dérivé halogéné : La formation d'un carbocation est l'intermédiaire :



b. Estérification



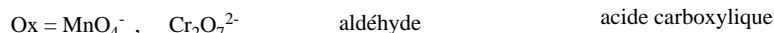
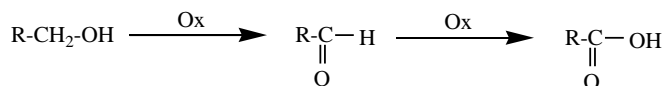
c. Déshydratation



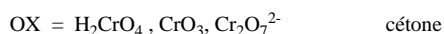
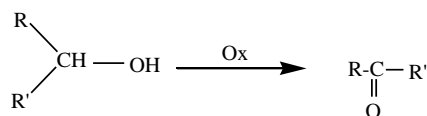
d. Oxydation

Par action d'un oxydant fort : MnO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ on obtient des aldéhydes ou des cétones.

III.5. Alcools primaires

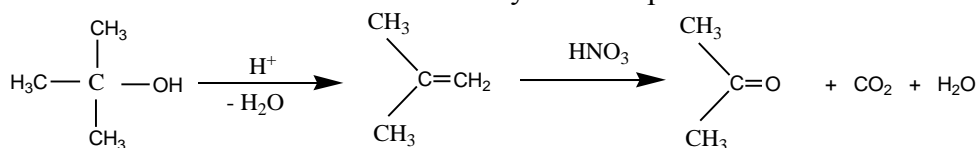


III.6. Alcools secondaires



III.7. Alcools tertiaires :

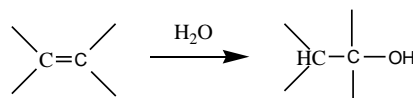
Ne s'oxydent pas dans les mêmes conditions. Une déshydratation préalable sera faite.



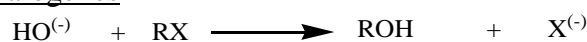
III.8. Modes d'obtention

Formation des Alcools :

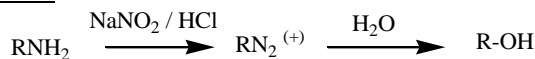
- Addition d'eau aux alcènes



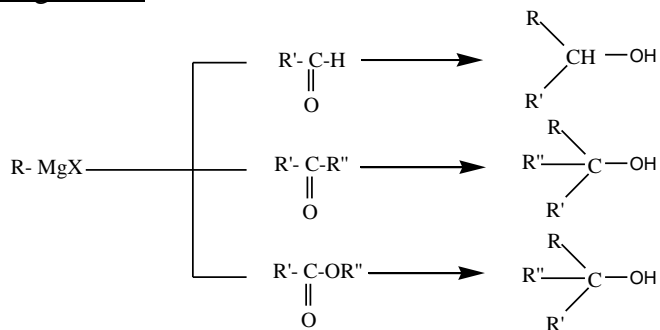
- SN sur les dérivés halogénés



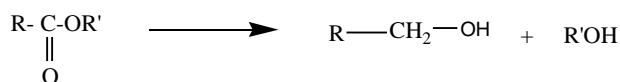
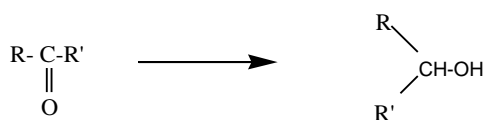
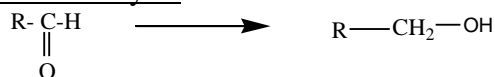
- A partir des amines primaires



- A partir des organomagnésiens



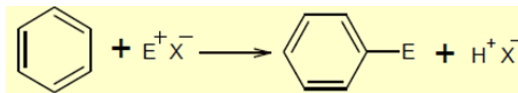
- Par réduction des dérivés carbonylés



IV. Composés aromatiques

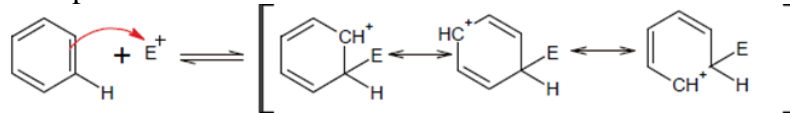
IV.1. Substitution électrophile aromatique

Schéma générale : milieu acide

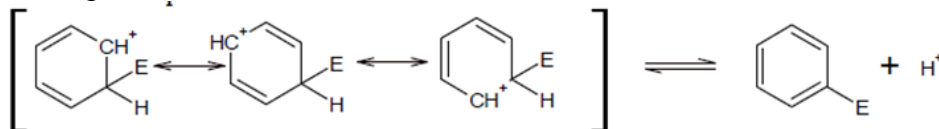


Mécanisme :

Etape 1 : Attaque nucléophile

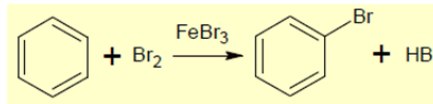


Etape 2 : Perte d'un proton

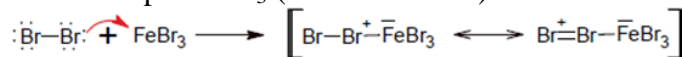


Exemples :

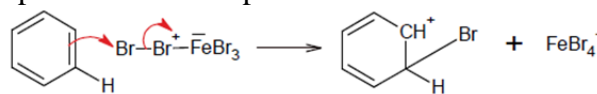
- **Bromation**



Etape 1 : Activation du brome par FeBr₃ (acide de Lewis)



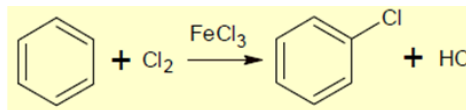
Etape 2 : Attaque électrophile du benzène par le brome activé



Etape 3 : Formation du bromobenzène

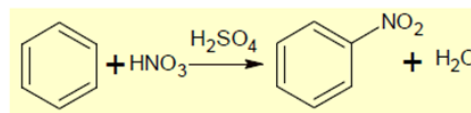


- **Chloration :**

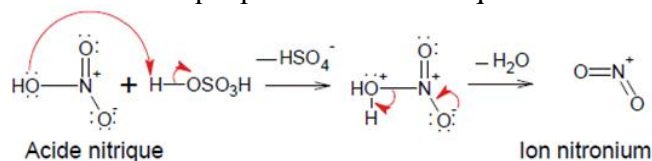


Mécanisme : voir bromation

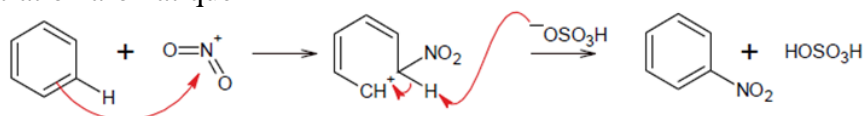
- **Nitration**



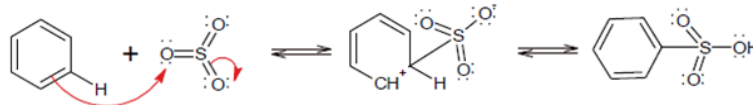
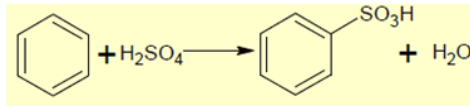
Etape 1 : Activation de l'acide nitrique par l'acide sulfurique



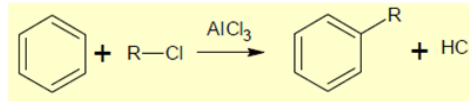
Etape 2 : Nitration aromatique



- **Sulfonation**



- **Alkylation : Réaction de Friedel-Craft**

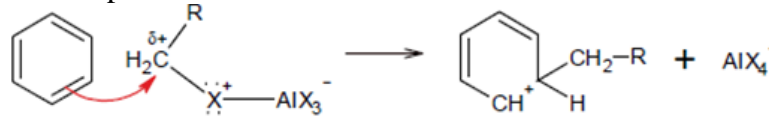


R : un alkyle (CH₃, CH₂-CH₃, ...)

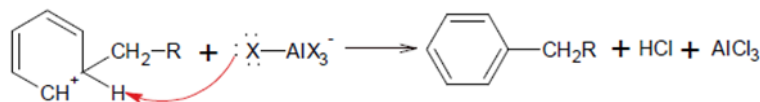
Etape 1 : Activation de l'halogénoalcane



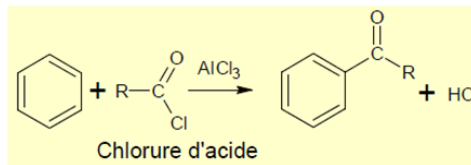
Etape 2 : Attaque électrophile



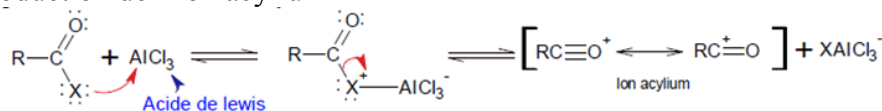
Etape 3 : perte de proton



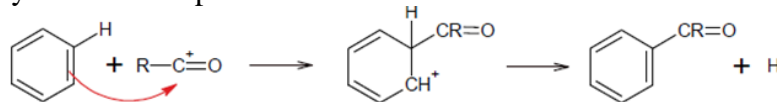
- **Acylation :**



Etape 1 : Production de l'ion acylium



Etape 2 : Alcanoylation électrophile



IV.2. Orientation ortho , para et méta

L'effet mésomère l'emporte sur l'effet inductif

- Si le groupe est Donneur l'orientation est Ortho
- Si le groupe est attracteur l'orientation est Méta

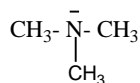
| I | M | Orientent en ortho | I | M | Orientent en méta |
|---|---|--|---|---|--|
| + | 0 | -CH ₃ -C ₂ H ₅ -R | - | - | -N ⁺ (O) ⁻ -S(=O) ₂ -OH |
| - | + | -F -Cl -Br -I | - | - | -C(=O)-R -C(=O)-OH -C(=O)-OR |
| - | + | -OH -OCH ₃ -OR | - | - | -C≡N |
| - | + | -NH ₂ -NHR -NR ₂ | | | |

Chapitres IX : Les Amines.

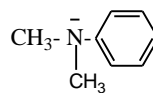
III. Nomenclature :

La Terminaison **ane** de l'alcane est remplacée par **amine** ; quand l'azote porte des groupes substituants, on l'indique en faisant précéder le nom du groupe par **N**.

III.1. Amines aliphatiques et amines aromatiques :



amine aliphatique



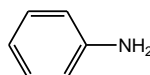
amine aromatique

III.2. Les trois classes d'amines

Primaire

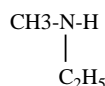


méthylamine

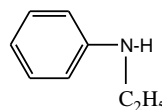


aniline

Secondaire

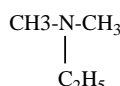


N-méthyléthylamine

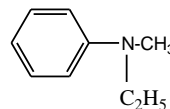


N-éthylaniline

Tertiaire



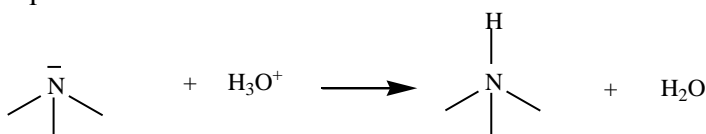
N,N-méthyléthylamine



N,N-éthylméthylaniline

IV. Propriétés chimiques

Priorités basiques : Tout comme l'ammoniac, les amines sont basiques du fait de la présence d'un doublet libre sur l'azote, l'équation suivant Bronsted s'écrit :



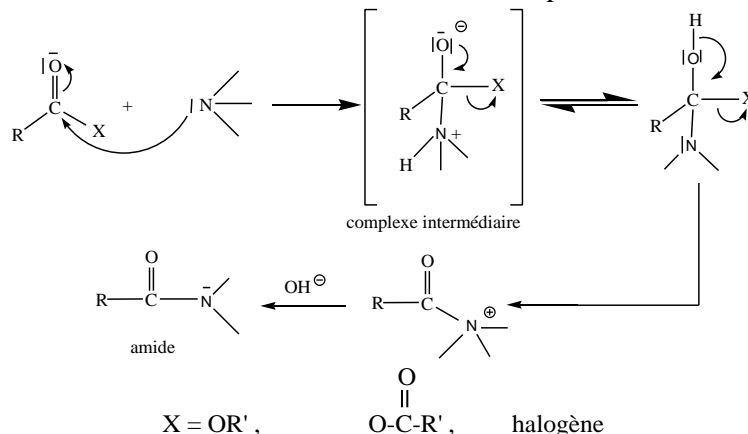
IV.1. Nucléophile :

Le doublet libre peut se fixer sur des centres électrophiles.

Les amines aliphatiques sont plus réactives que les aromatiques, car leurs doublets sont plus libres.

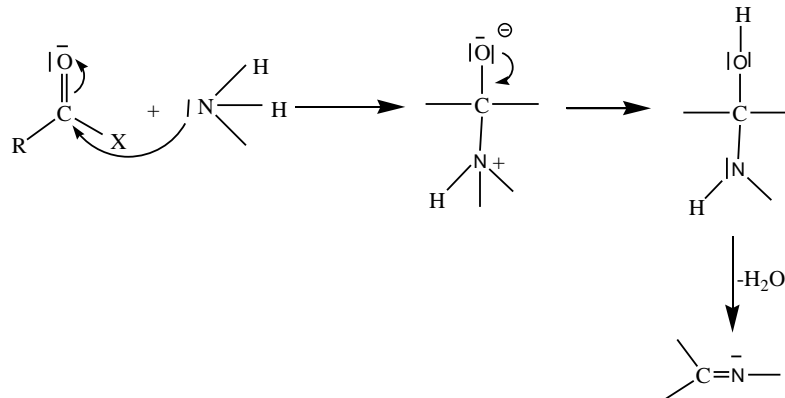
IV.2. Formation d'amide :

Les amines peuvent attaquer le carbonyle des esters, des anhydrides d'acide ou des chlorures d'acide ; l'obtention finale de l'amide nécessite un traitement basique.



IV.3. Formation d'imine :

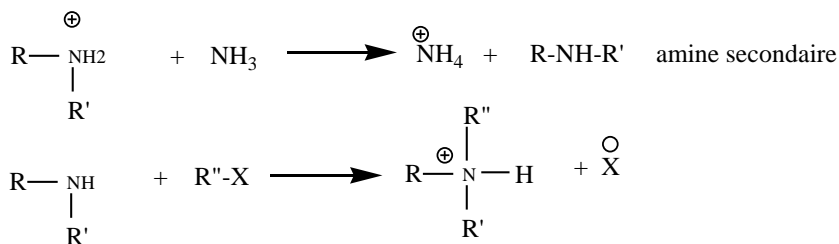
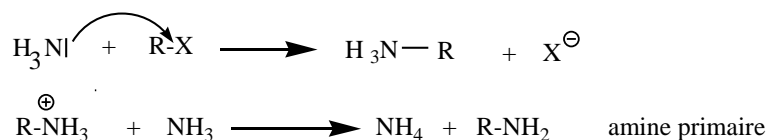
Les amines primaires réagissent en milieu acide sur les aldéhydes ou les cétones :



➤ Amines aromatiques

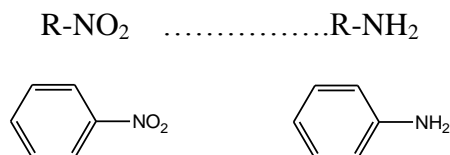
- Amines primaires : donnent un sel de diazonium, stabilisé par le cycle aromatique, isolable dans certaines conditions :
- Modes d'obtention :

Réaction d'HOFMANN : L'ammoniac réagit sur un dérivé halogéné suivant une SN pour donner un mélange d'amines.

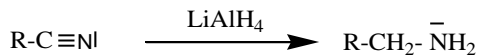


IV.4. Réduction des composés azotés

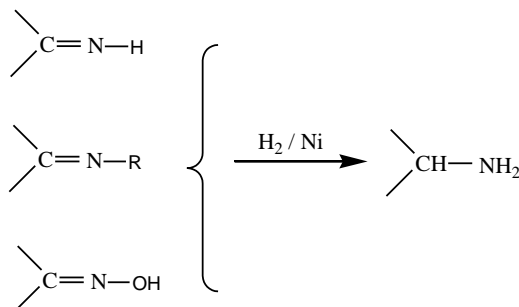
- Dérivés nitrés :



- Nitriles :



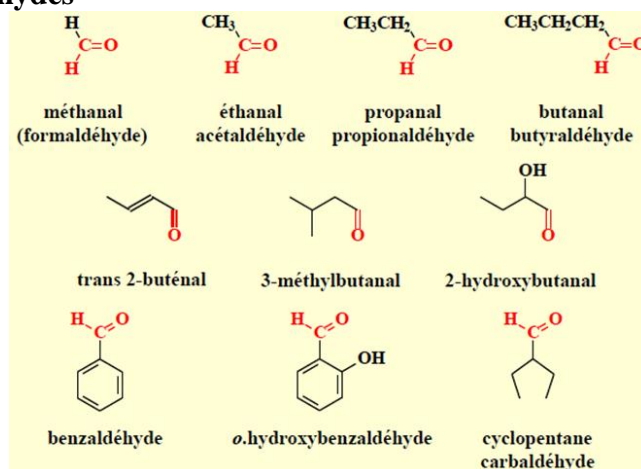
- Imines et oximes :



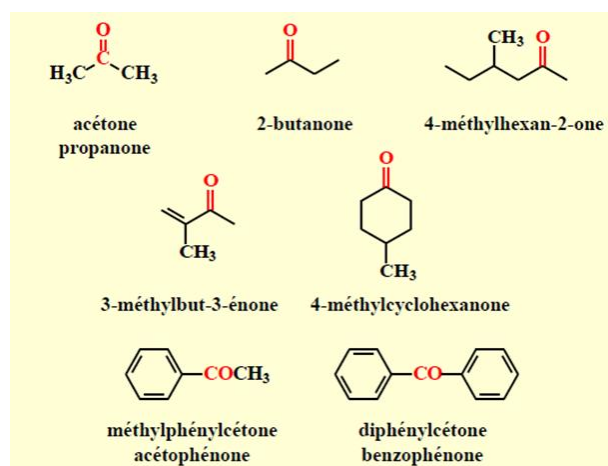
Chapitre X : Les aldéhydes et cétones.

III. Nomenclature

III.1. Les Aldéhydes

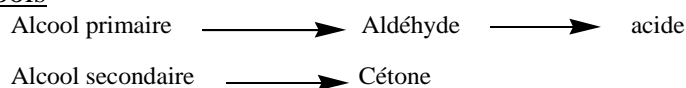


III.2. Cétones

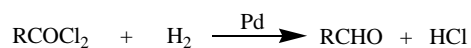
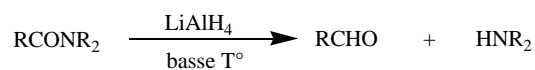


IV. Préparation des composés carbonylés

-Oxydation des alcools

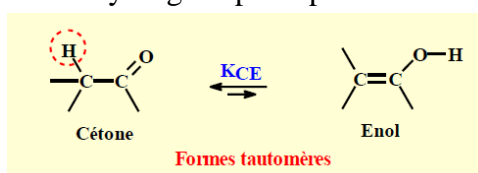


- Ozonolyse des alcènes
- Acylation de Friedel – Crafts
- Réduction des acides carboxyliques ou de dérivés



IV.1. Isomérisation : isomère céto-énolique ou tautomère

Elle peut avoir lieu quand il existe un hydrogène porté par un carbone en α du carbonyle.

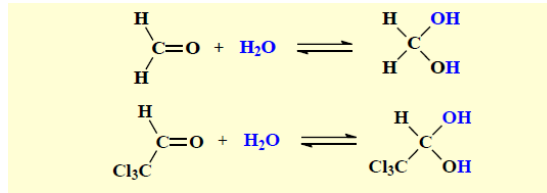


IV.2. Propriétés chimiques

a. Réaction d'addition

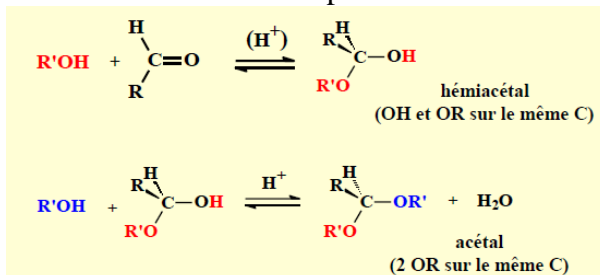
Elles sont dues à la polarité du carbonyle et impliquant une action hétérolytique. Elles débutent par une attaque de H^+ sur un doublet libre de l'oxygène, suivie d'une compensation nucléophile.

- Addition d'eau

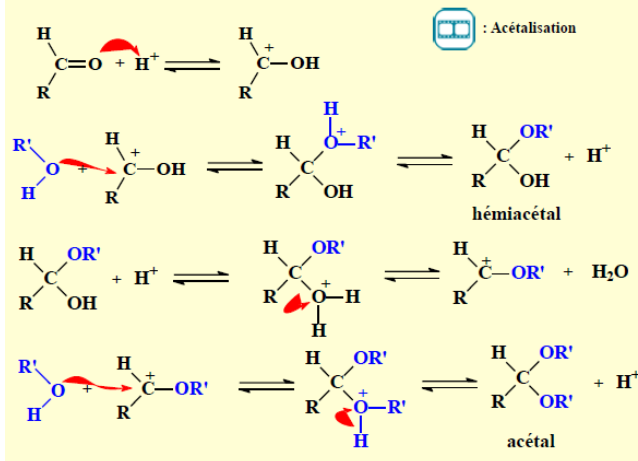


- Addition d'alcool

En milieu acide, la réaction se fait en deux étapes

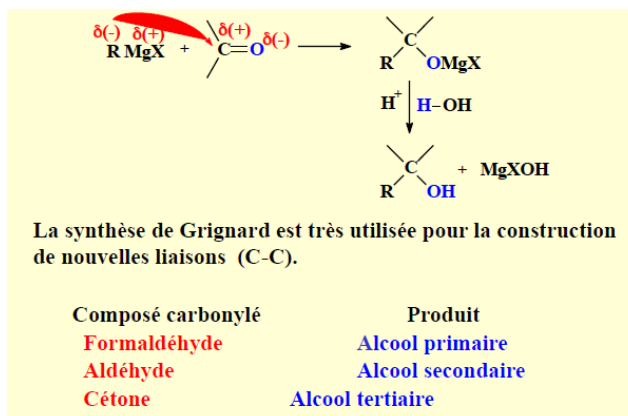


Mécanisme de l'acétalisation:



- Addition d'organomagnésien

La réaction conduit, après hydrolyse, à un alcool suivant :



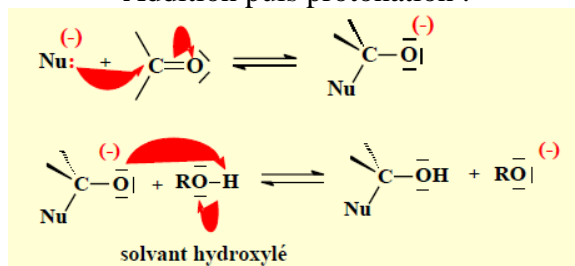
b. Mécanisme général :

Deux étapes :

- Une addition de nucléophile : Une protonation

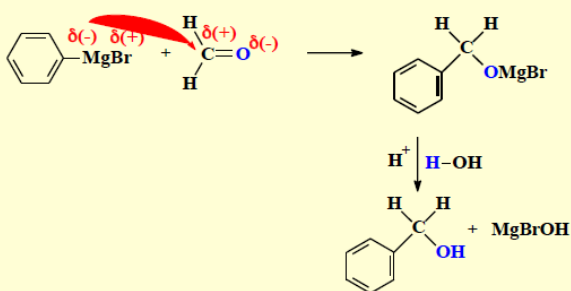
La protonation peut procéder ou suivre l'addition du nucléophile.

Addition puis protonation :



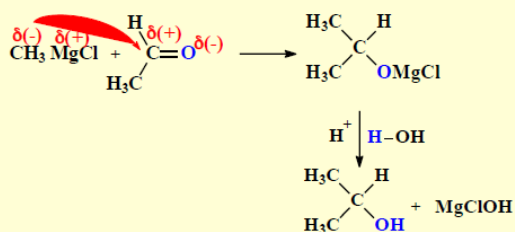
Formaldéhyde

Alcool primaire



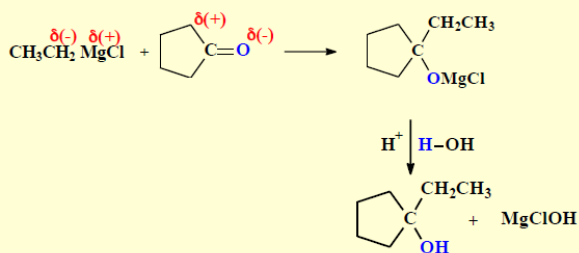
Acétaldéhyde

Alcool secondaire



Cétone

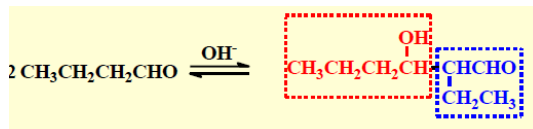
Alcool tertiaire



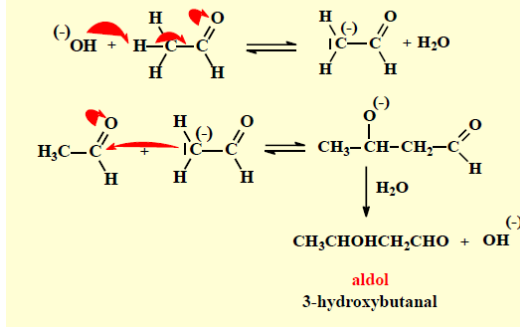
c. Réaction de condensation

- Aldolisation – cétoal- cétolisation- crotonisation

Les aldéhydes et cétones éolisables peuvent se condenser sur eux même en milieu basique pour donner des composés bifonctionnels. La réaction peut se poursuivre par une élimination d'eau (crotonisation).

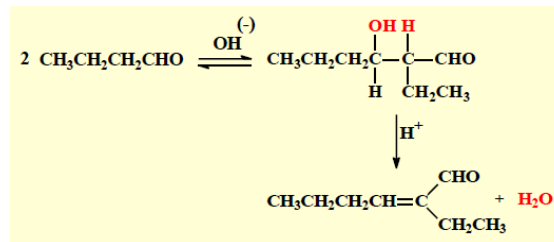


Mécanisme :

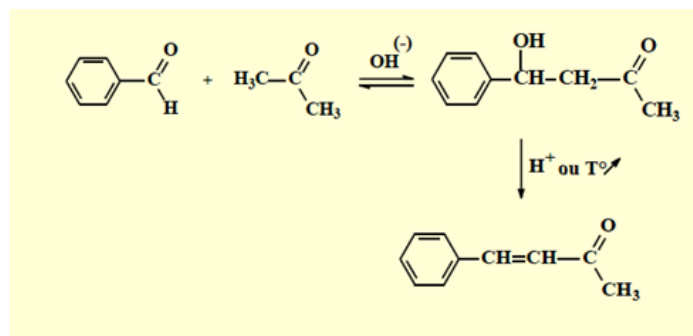


Les aldols se déshydratent facilement en milieu acide : il ya formation d'une double liaison avec le carbonyle.

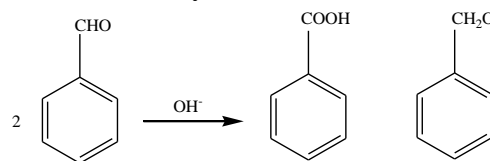
L'aldolisation est une voie de synthèse des aldéhydes α,β insaturés.



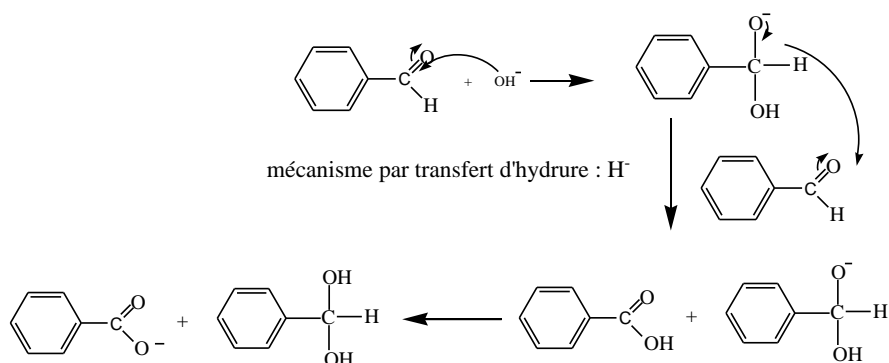
L'aldolisation mixte est possible : l'énolate d'un aldéhyde (ou d'une cétone) possédant un hydrogène α réagit avec un autre aldéhyde plus électrophile.



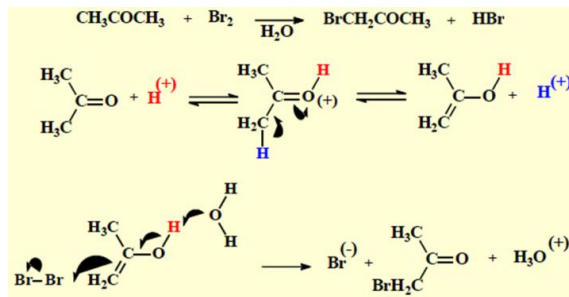
Réaction de Cannizzaro : Concerne les aldéhydes sans H en α du carbonyle



Mécanisme :



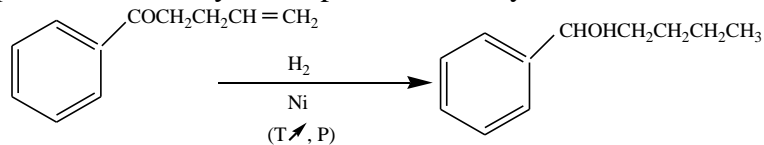
d. Halogénéation : hydrogène α remplacé par X



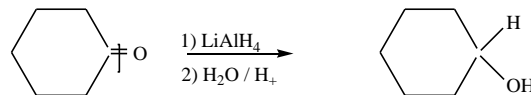
e. Réaction de réduction

Réduction en alcool

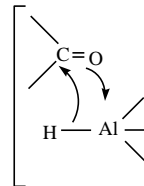
Par l'hydrogène en présence de catalyseurs : peu sélectif, il ya aussi des liaisons doubles.



Par les hydrures métalliques :



Mode d'action:
transfert d'hydrures (H) de l'aluminium vers le carbonyle



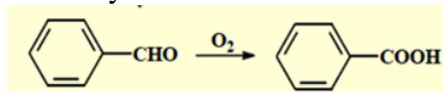
f. Réaction d'oxydation

Oxydation des aldéhydes

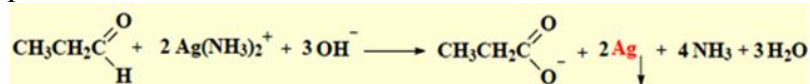
Oxydation spontanée à l'air : processus lent mais qui pose des problèmes de conservation des aldéhydes.

Les aldéhydes s'oxydent facilement en acides : ceci permet de les détecter facilement

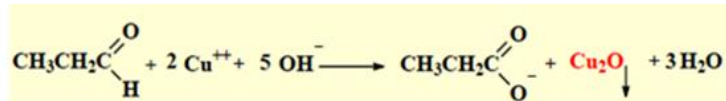
Oxydation spontanée à l'air : processus lent mais qui pose des problèmes de conservation des aldéhydes.



Test de Tollens : l'aldéhyde se détecte par l'apparition du miroir d'argent sur la paroi du réacteur.

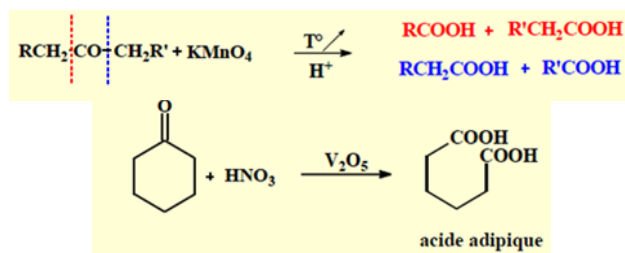


Liquore de Fehling : l'aldéhyde se détecte par le précipité rouge de Cu_2O .



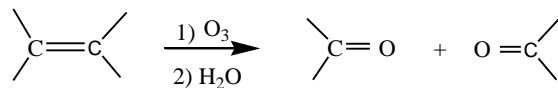
Oxydation des cétones

Les cétones s'oxydent beaucoup plus difficilement que les aldéhydes

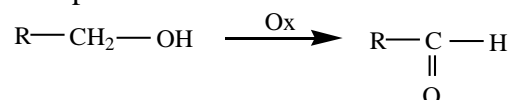


IV.3. Modes d'obtentions

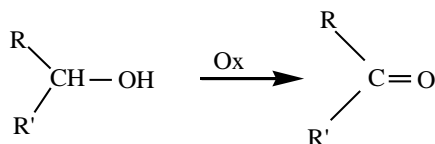
*Ozonolyse des alcènes :



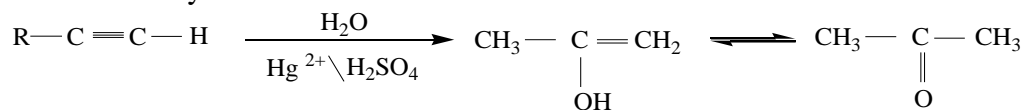
*Oxydation ménagée des alcools primaires



*Oxydation des alcools secondaire



*Hydratation des alcynes



Chapitre XI : Acides carboxyliques et leurs dérivés.

IV. Nomenclature

La désinence **oïque** est caractéristique des alcools, pourtant les premiers termes des noms triviaux :

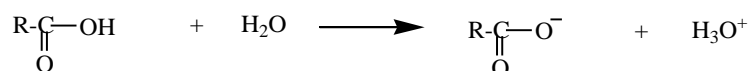
H-COOH acide formique

CH₃-COOH acide acétique

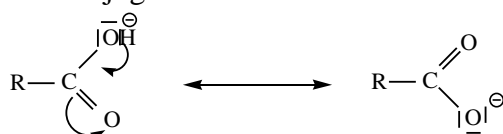
V. Propriété chimique

V.1. Propriété acide-base

La polarisation de la liaison O-H permet à l'hydrogène de partir sous forme de proton, capté par l'eau par exemple.



La possibilité de résonance de la base conjuguée favorise l'acidité :



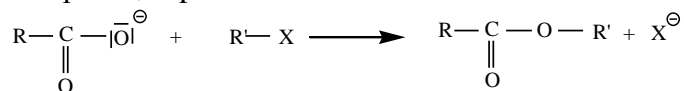
Les propriétés électroniques du reste R permettent de prévoir la force des acides :

R= groupe attracteur favorise l'acidité

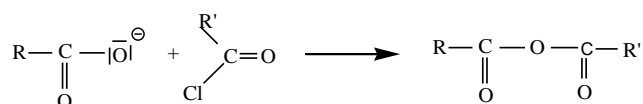
R= groupe donneur diminue l'acidité

Propriétés dues à l'ion carboxyles

L'ion carboxylate est un nucléophile ; Il peut donner des réactions de substitution.

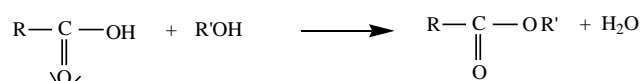


Action sur les chlorures d'acide : la réaction du type addition-substitution conduit à l'anhydride d'acide.



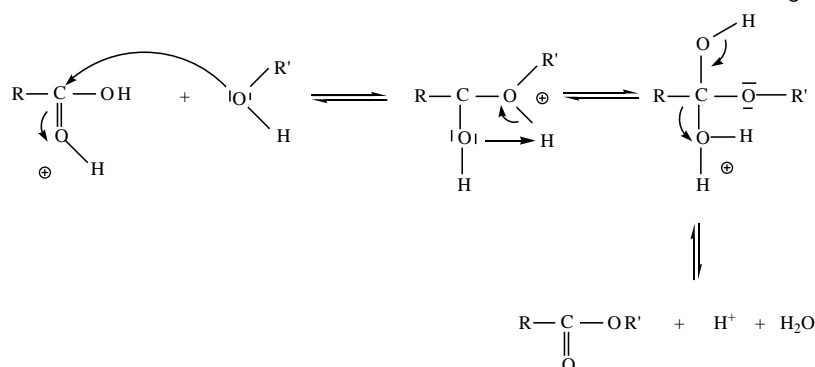
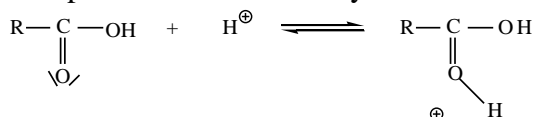
Transformation en dérivés d'acide

- Estérification

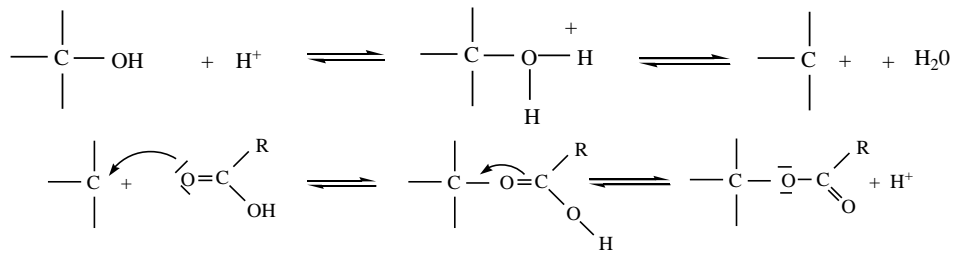


Le mécanisme dépend de la classe d'alcool.

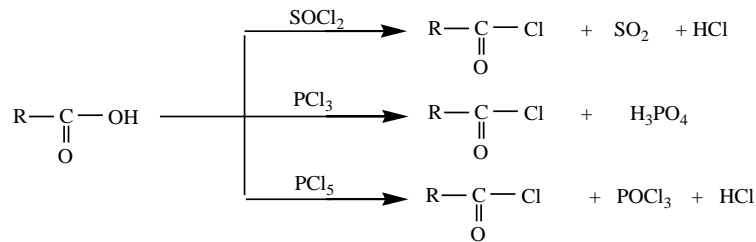
- Alcools primaire et secondaire : protonation du carbonyle :



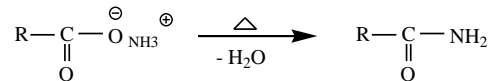
- Alcool tertiaire : formation d'un carbocation qui réagit sur le carbonyle de l'acide.



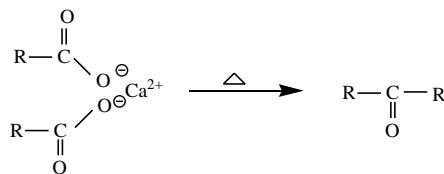
- Formation de chlorure d'acide : on utilise des réactifs minéraux chlorés.



- Transformation en amide : par déshydratation des sels d'ammonium d'acide :



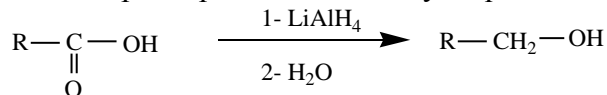
- Formation de cétone : la pyrolyse des sels de calcium d'acide conduit à des cétones (méthode de PIRIA) par décarboxylation :



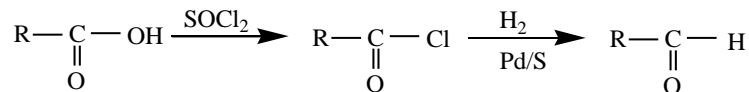
V.2. Réduction

Les acides peuvent être réduits en alcool ou aldéhyde.

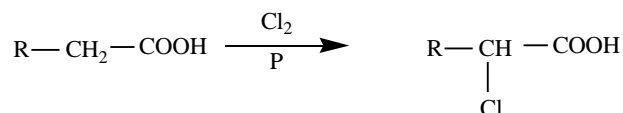
- Réduction en alcool : La réaction passe par le stade aldéhyde qu'on n'isole pas :



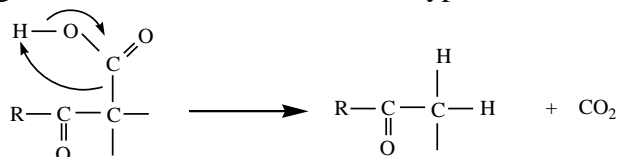
- Réduction en aldéhyde : on hydrogène le chlorure d'acide en présence d'un catalyseur empoisonné au soufre (Réaction de ROSENMUND).



- Halogénéation en α : Le chlore peut se fixer en α du groupe carboxylique le plus souvent en présence de phosphore.



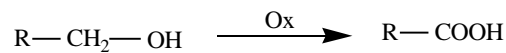
- Décarboxylation : Les β diacides et les β céto-acides se décarboxylent aisément par chauffage. On peut imaginer un mécanisme concerté du type :



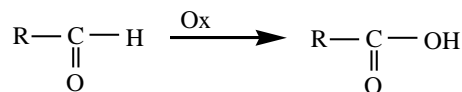
VI. Modes d'obtention

VI.1. Par oxydation

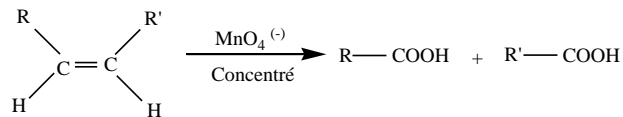
- Des alcools primaires



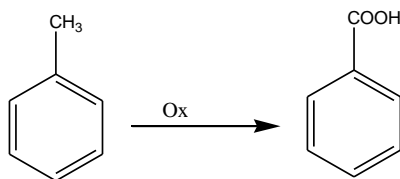
- Des aldéhydes



- De certains alcènes

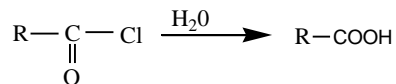


- De dérivés aromatiques

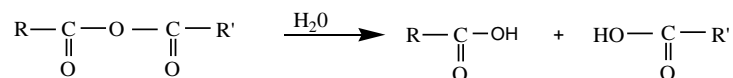


VI.2. Par hydrolyse

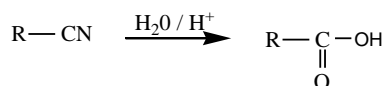
- Des chlorures d'acide



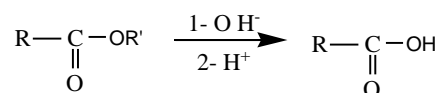
- Des anhydrides d'acide



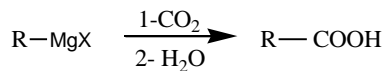
- Des nitriles en milieu acide



- Par saponification des esters



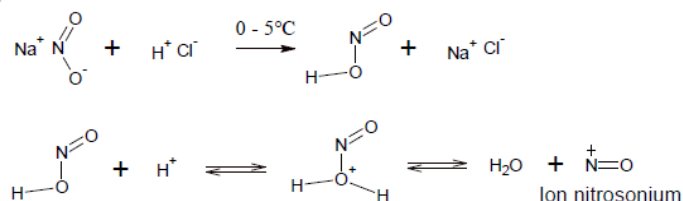
- Par action d'organomagnésien sur CO₂



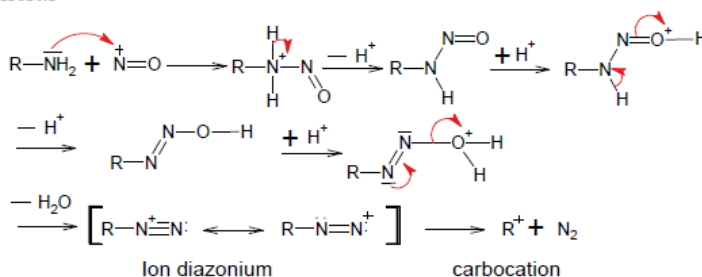
Chapitre XI : Composés hétérocycliques

- I. Amines et dérivés hétérocycliques
- II. Diazotation des amines – avec l'acide nitreux

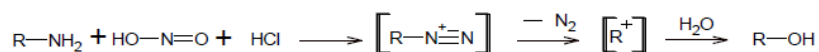
Le réactif :



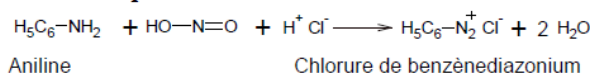
Mécanisme général



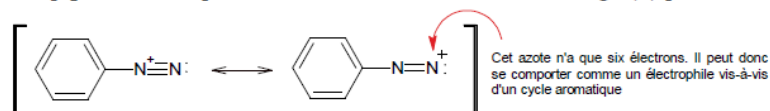
Dans le cas des **amines primaires aliphatiques**, l'ion diazonium est **instable**, et se décompose en carbocation (par perte d'une molécule d'azote). La réaction prédominante du carbocation ainsi formé est de donner un alcool.



Les ions **diazoniums aromatiques** :



Sont beaucoup **plus stables** par suite de la délocalisation de la charge (+) par résonance :



En conséquence on peut les faire réagir avec d'autres molécules aromatiques pour former des substances fortement **colorées**.

