



المدرسة العليا للتكنولوجيا - العيون
+ΞΙCΗ +οοΧΗΗο+ | +ΞΚΙΞΗΞ+ . ΗΑΚΞΙ
ÉCOLE SUPÉRIEURE DE TECHNOLOGIE - LAËYOUNE

Filière : Génie Agrobiologique

**Support de cours de chimie
organique**

Réalisé par : Dr. K. AZZAOUI

Année Universitaire : 2019-2020

SOMMAIRE

I. STRUCTURES DES COMPOSES ORGANIQUES

Degré d'insaturation

Formule développée plane

Formule semi-développée plane

II. NOMENCLATURE EN CHIMIE ORGANIQUE

Hydrocarbures linéaires acycliques

Hydrocarbures ramifiés acycliques

Hydrocarbures cycliques saturés et insaturés

Hydrocarbures aromatiques

Hydrocarbures polycycliques

Composés fonctionnels

Composés monofonctionnels

Composés polyfonctionnels

III. ISOMERIE ET STEREOISOMERIE (STEREOCHIMIE)

Isomérisation de constitution

Isomérisation de chaîne

Isomérisation de fonction

Isomérisation de position

Représentation des molécules dans l'espace

Représentation projective

Représentation de Newmann

Représentation de Fischer

Stéréochimie ou stéréoisomérisation

Isomérisation de conformation

Isomérisation de configuration

Isomérisation optique

- *Composé avec un seul Carbone asymétrique*
- *Molécules avec plusieurs carbones asymétriques*

Configurations relatives Erythro et Thréo
Configurations relatives D et L
Isomérisme géométrique

- *Isomérisme Cis et Trans*
- *Isomérisme Z et E*

IV. EFFETS ELECTRONIQUES

Effets inductifs (I)

Notion d'électronégativité:
Classement des effets inductifs
Application : Force des acides

Effets Mésoènes (M)

Groupements à effets mésoènes

Aromaticité

V. INTERMEDIAIRES REACTIONNELS

Notion de Nucléophile et d'Electrophile

Les intermédiaires réactionnels

Classification des réactions

Aspect électronique : les intermédiaires réactionnels

Les carbocations
Les carbanions
Les radicaux

Structures des composés organiques

La chimie organique est aussi appelée chimie du carbone. En effet, le carbone est l'élément majeur de cette chimie, mais il n'est pas le seul. A côté de cet atome, on retrouve de l'hydrogène, de l'oxygène, de l'azote et bien d'autres. De façon générale, un composé organique a pour formule brute $C_xH_yO_zN_t$... avec x, y, z, t des valeurs entières.

En minérale, une fois la formule brute est connue, la formule structurale en découle. Il n'est pas toujours de même en chimie organique.

En effet, pour une même formule brute (en chimie organique), il peut correspondre plusieurs structures appelées **isomères**.

Exemple : C_4H_{10} lui correspond deux formules structurales distinctes

On admet que le carbone est tétravalent, l'hydrogène et les halogènes sont monovalent, l'oxygène est divalent et l'azote est trivalent.

Le carbone C peut donner : 4 liaisons simples
1 liaison double et 2 liaisons simples
2 doubles liaisons
1 liaison triple et 1 liaison simple

L'oxygène O peut donner : 2 liaisons simples
1 liaison double

L'azote N peut donner : 3 liaisons simples
1 liaison double et 1 liaison simple
2 doubles liaisons
1 liaison triple

L'hydrogène H et les halogènes peuvent donner : 1 liaison simple

1. Degré d'insaturation

Le degré d'insaturation (noté di) fournit des informations sur la saturation d'une molécule organique de formule brute $C_xH_yO_zN_t$. Il est calculé par la formule suivante :

$$di = x - y/2 + t/2 + 1$$

x : nombre d'atomes tétravalents (C)
 y : nombre d'atomes monovalents (hydrogène, halogène)
 t : nombre d'atomes trivalents (N)
(L'oxygène n'est pas pris en considération)

Si $di = 0$, on dit que la molécule est saturée

Si $di = 1$, on a une insaturation : la molécule comporte soit une double liaison soit un cycle.

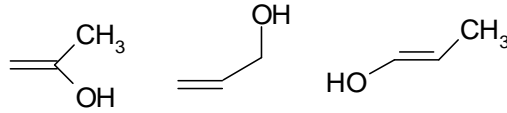
Si $di = 2$, on a deux insaturations, la molécule contient soit 1 liaison triple, soit 2 liaisons doubles, soit 2 cycles, soit 1 liaison double et 1 cycle

Exemple : C₃H₆O

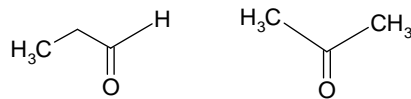
Son degré d'insaturation di = $3 - \frac{6}{2} + 1 = 1$,

Donc la molécule contient une insaturation : soit une double liaison ou un cycle

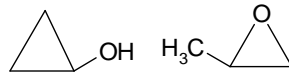
Double liaison C=C



Double liaison C=O



Un cycle

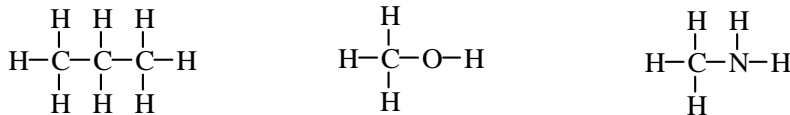


2. Structure des composés

2.1. Formule développée plane

C'est une formule qui donne l'enchaînement des atomes dans la molécule.

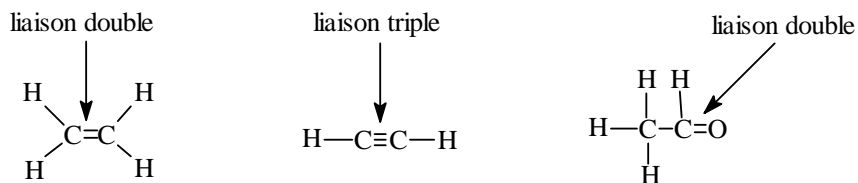
Exemples



Un trait représente une liaison simple : liaison σ (liaison covalente)

On peut rencontrer des composés qui contiennent des liaisons multiples :
liaison π (doubles ou triples).

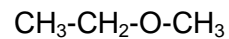
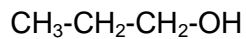
Exemples



2.2. Formule semi-développée

C'est une représentation simplifiée, qui ne représente que les liaisons entre atomes de carbone et carbone-hétéroatomes.

Exemples

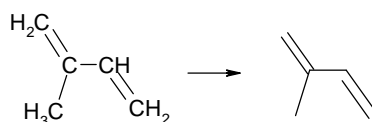
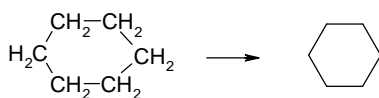


Remarque

On peut simplifier d'avantage, l'écriture des composés pour les formules compliquées (représentation topologique):

- les liaisons carbone-carbone, ne sont représentées que par des segments.
- les atomes d'hydrogène, ne sont pas représentés.

Exemple



Nomenclature en Chimie Organique

Le but recherché est d'établir un langage commun à l'ensemble de la communauté scientifique mondiale.

Les règles de Nomenclature ont été fixées pour la chimie organique par l'**IUPAC** : Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée.

La nomenclature systématique en chimie organique permet de dénommer tous les composés quelle que soit leur complexité. Seulement pour diverses raisons, beaucoup de composés organiques importants ont des noms courants qui ne donnent aucune indication précise quant à leurs structures.

La nomenclature permet de :

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

Les composés organiques sont les:

- hydrocarbures saturés et insaturés acycliques ou cycliques (alcane, alcène ou alcyne).
- hydrocarbures aromatiques (benzène)
- composés portant une fonction :
 - acide carboxylique ($R-CO_2H$)
 - ester ($R-CO_2R'$)
 - halogénure d'acide ($R-CO_2X$) (avec X halogène = Cl, Br, F, I)
 - amide ($R-CONR'R''$)
 - nitrile ($R-CN$)
 - aldéhyde ($R-CHO$)
 - cétones ($R-CO-R'$)
 - alcool ($R-OH$)
 - amine ($R-NR'R''$)
 - thiol ($R-SH$)
 - éther ($R-O-R'$)
 - anhydride ($R-CO-O-CO-R'$)

Le nom d'un composé organique est formé de :

Substituant

*par ordre
alphabétique*

Chaîne carbonée principale

*précédé par **cyclo** en cas de
chaîne cyclique*

Doublet π C/C

*aucun, **ane**
 $C=C$, **ène**
 $C\equiv C$, **yne***

Fonction principale

*Voir ordre de priorité
des fonctions*

1. Hydrocarbures (HC) linéaires acycliques

Le nom d'un hydrocarbure linéaire est formé du **radical** correspondant au nombre de carbones de la chaîne + la **terminaison**

Nbre de C	Radical	Nbre de C	Radical
1	méth	10	déc
2	éth	11	undéc
3	pro	12	dodéc
4	but	13	tridéc
5	pent	14	tétradéc
6	Hex	15	pentadéc
7	Hept	20	iecos
8	Oct	21	heniecos
9	Non	22	Docos

* S'il n'y a que des liaisons simples carbone-carbone: c'est un alcane, la terminaison est **ane**

* S'il y a une liaison double : c'est un alcène la terminaison est **ène**

* S'il y a une liaison triple, c'est un alcyne, la terminaison est **yne**

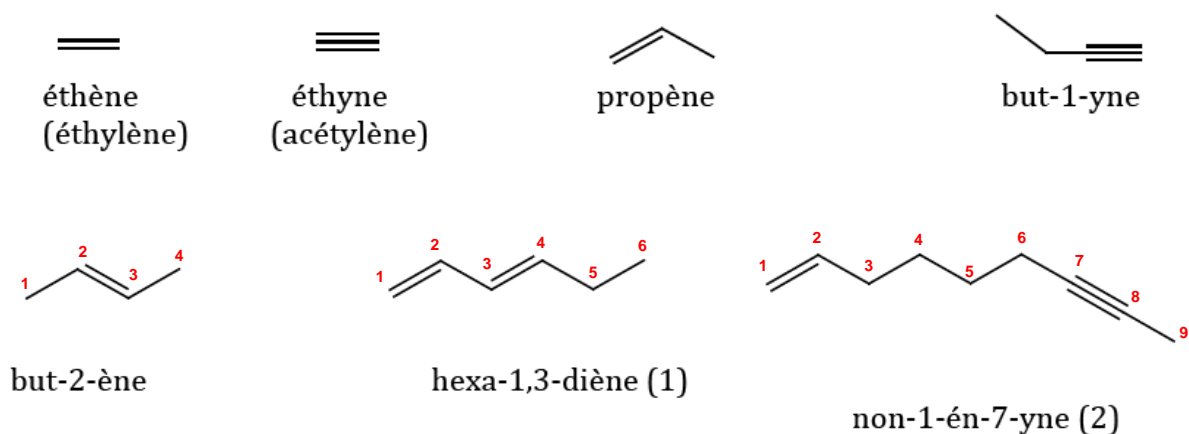
* S'il y a un double et une triple liaison, la terminaison est **èn yne**

* S'il y a plusieurs liaisons, on procède la terminaison par

Nombre de liaison	double liaison	triple liaison
2	diène	diyne
3	triène	triyne
4	tetraène	tetrayne

Noms des alcanes dans la nomenclature UIPAC.			
1	CH ₄		méthane
2	C ₂ H ₆		éthane
3	C ₃ H ₈		propane
4	C ₄ H ₁₀		butane
5	C ₅ H ₁₂		pentane
6	C ₆ H ₁₄		hexane
7	C ₇ H ₁₆		heptane
8	C ₈ H ₁₈		octane
9	C ₉ H ₂₀		nonane
10	C ₁₀ H ₂₂		décane

Exemple : La chaîne principale (radical) correspond à la plus longue chaîne carboné



La numérotation de la chaîne carbonée affecte le plus petit numéro à la liaison multiple (double et triple). En cas d'égalité, le plus petit numéro est affecté à la double liaison.

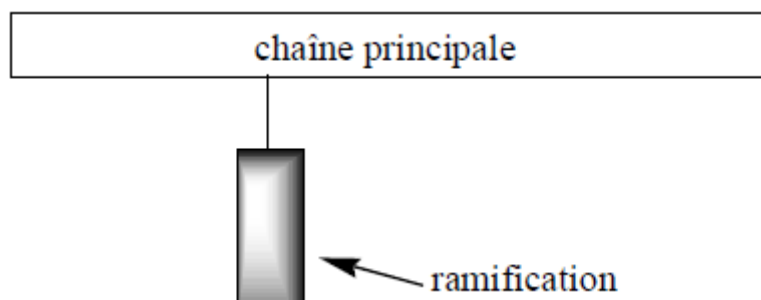
La position de la liaison multiple (double et triple) est indiquée par un nombre représentant la position du premier des deux atomes engagé dans la liaison multiple.

La chaîne carbonée étant numérotée de manière à affecter à cette liaison multiple le numéro le plus petit.

Le nombre s'intercale entre tirets juste avant «ène» ou «yne» caractéristique de la double ou la triple liaison.

2. Hydrocarbures ramifiés acycliques

La ramification est un **substituant** qui est accroché à la chaîne principale.



La chaîne principale (radical) est déterminée en appliquant en ordre les critères suivants : (**on ne considère le critère $n+1$ que si le critère n ne permet pas de trancher**)

1. doit contenir le nombre maximum de liaisons multiples (liaison double et liaison triple).
2. doit être la plus longue possible (plus grand nombre d'atomes de carbones).
3. doit contenir le nombre maximum de doubles liaisons.
4. Elle doit porter le nombre maximal de substituants. En cas d'égalité, elle doit contenir celui qui portera le numéro le plus petit dans la numérotation de la chaîne. S'il y a toujours égalité, elle doit contenir le premier substituant dans l'ordre alphabétique.

Les substituants sont placés avant la chaîne principale.

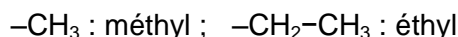
S'il y a plusieurs groupes substituants, ils sont placés par ordre alphabétique (sans tenir compte de nombre multiplicateurs di, tri tetra...).

S'il y a plusieurs fois le même groupe dans la molécule, on utilise le nombre multiplicateurs : di, tri, tetra, penta, hexa ...

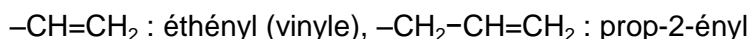
S'il y a plusieurs indices qui se rapportent à la même partie, ils sont séparés par une virgule.

Un substituant prend une terminaison en **yl**.

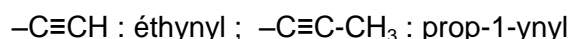
- dérivés des alcanes : substituants alkyles ; nommés en remplaçant le « ane » par « yl »



- dérivés des alcènes: substituants alcényles; nommés en remplaçant le « ène » par « ényl »



- dérivés des alcynes: substituants alcynyles; nommés en remplaçant le « yne » par « ynyl »

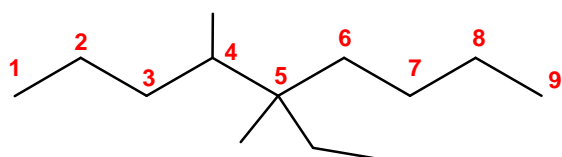


- dérivés des halogènes: nommés halogéno : chloro, bromo, iodo et fuoro.

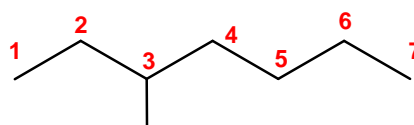
Certains substituants sont tellement courants qu'on les désigne en général par un nom trivial qu'il faut connaître, par exemple :

Structure	Nom courant	Nom systématique
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Isopropyl	1-méthyléthyl
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Isobutyl	2-méthylpropyl
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}- \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2 \end{array}$	Sec butyl	1-méthylpropyl
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Tert butyl	1,1-diméthyléthyl
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Néopentyl	2,2-diméthylpropyl

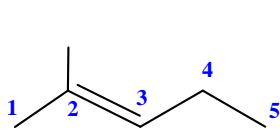
Exemple :



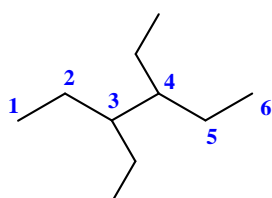
5-éthyl-4,5-diméthyl nonane



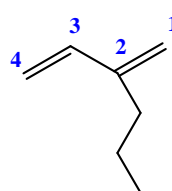
3-méthyl heptane



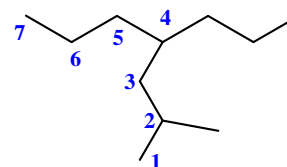
2-méthyl pent-2-ène



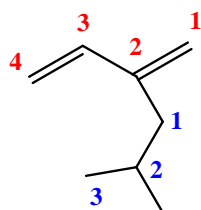
3,4-diéthyl hexane



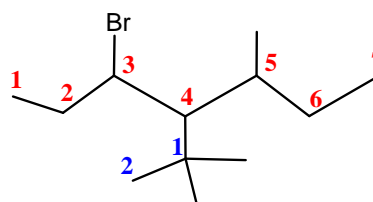
2-propyl buta-1,3-diène



2-méthyl-4-propyl heptane



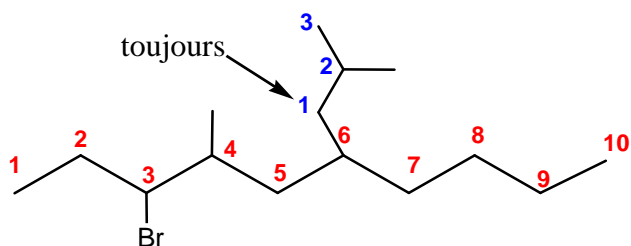
2-(2-méthyl propyl) buta-1,3-diène
ou
2-isobutyl buta-1,3-diène



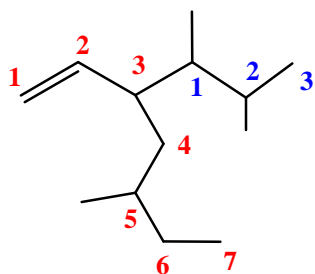
3-bromo-5-méthyl-4-(1,1-diméthyl éthyl) heptane
ou
3-bromo-5-méthyl-4-tertbutyl heptane

Noter que la numérotation affecte le plus petit numéro aux liaisons multiples (double et triple). En cas d'égalité, le plus petit numéro est affecté à la double liaison. En cas d'égalité, le plus petit numéro est affecté aux substituants.

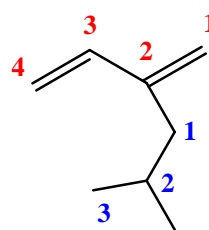
Lorsqu'il y a des **ramifications multiples**, les chaînes latérales sont numérotées à partir du carbone lié à la chaîne principale. Le nom de la chaîne secondaire est mis entre parenthèses.



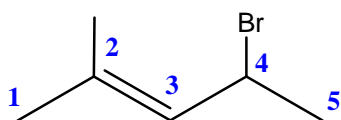
3-bromo-4-méthyl-6-(2-méthyl propyl) décane



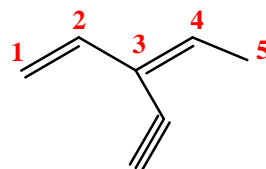
5-méthyl 3-(1,2-diméthyl propyl) hept-1-ène



2-(2-méthyl propyl) buta-1,3-diène



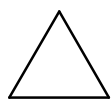
4-bromo-2-méthyl pent-2-ène



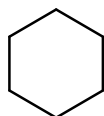
3-éthynyl penta-1,3-diène

3. Hydrocarbures cycliques saturés et insaturés

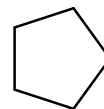
Le nom d'un hydrocarbure cyclique se forme en accolant le préfixe **cyclo** au nom de l'hydrocarbure acyclique.



cyclopropane



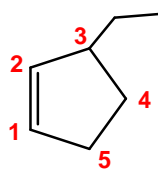
cyclohexane



cyclopentane



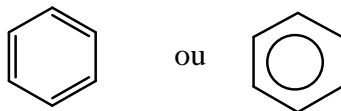
2-méthylcyclohex-1,3diène



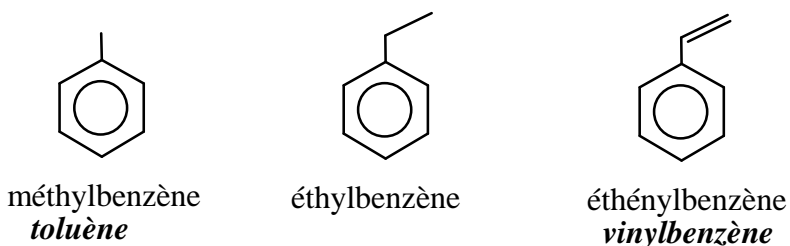
3-éthyl cyclopent-1-ène

4. Hydrocarbures aromatiques

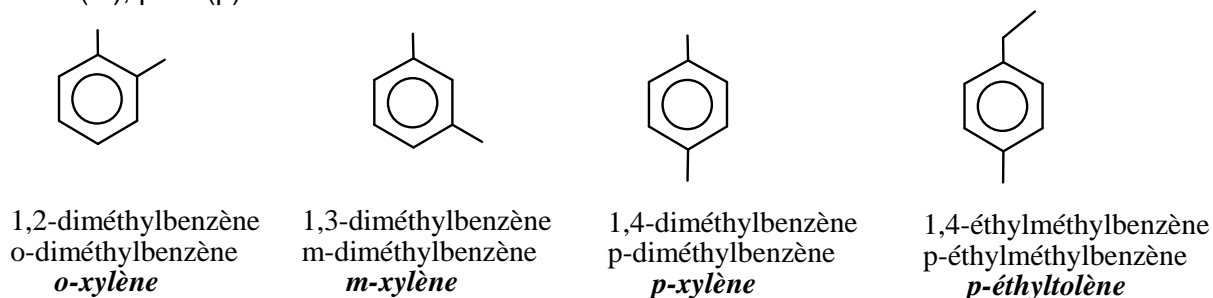
La série " benzénique " ou " aromatiques " comprend tous les composés dont la molécule renferme un ou plusieurs cycles; le plus simple de ces hydrocarbures est le **benzène** C₆H₆. Il est représenté par :



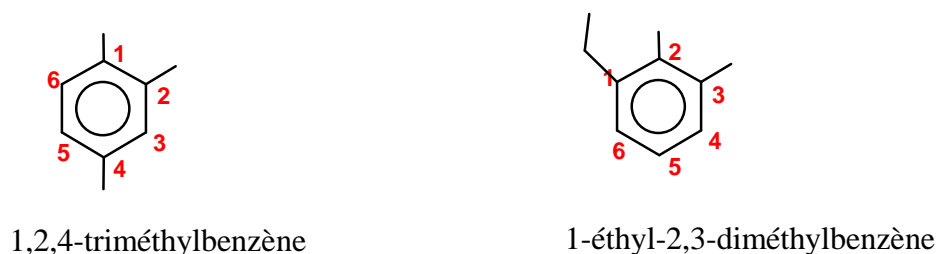
* **Benzène monosubstitué** : La chaîne principale sera ici le benzène. Le nom du composé sera formé du nom du substituant suivi du mot benzène. Mais la plupart ont des noms usuels.



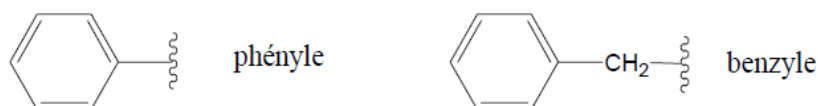
* **Benzène disubstitués** : Les benzènes di substitués peuvent exister sous trois isomères, qui seront localisés soit par les chiffres (1,2) ; (1,3) ; (1,4) soit respectivement par ortho (o), méta (m), para (p).



* **Benzène polysubstitués** : Dans ce cas seulement on numérotera de telle façon que l'ensemble des indices obtenus pour les constituants soit le plus bas possible.



* **Substituant benzéniques** : lorsque un dérivé benzénique est substituant sur une chaîne principale, il est nommé :



5. Les hydrocarbures polycycliques

* Hydrocarbures bicycliques pontés

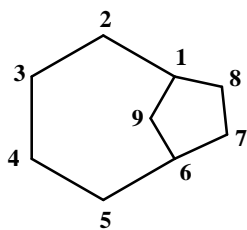
Les hydrocarbures bicycliques sont des composés comportant deux cycles ayant en commun au moins deux atomes de carbones.

Le nom des hydrocarbures bicycliques portent le nom de l'hydrocarbure linéaire ayant le même nombre de carbones précédé par '**Bicyclo**'.

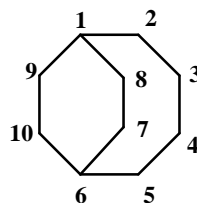
Le nombre de carbones de chacun des trois ponts reliant les deux atomes de l'intersection est indiqué dans l'ordre décroissant entre crochets [, ,] et placé entre bicyclo et le nom de l'hydrocarbure.

La numérotation des hydrocarbures bicycliques saturés commence par l'une des têtes de pont et se poursuit le long de la plus longue branche qui conduit au deuxième tête de pont. Ensuite sur la plus deuxième longue branche vers l'atome de départ et enfin sur la plus courte branche restante en partant de l'atome de carbone le plus proche de l'atome numéro 1.

Exemple :



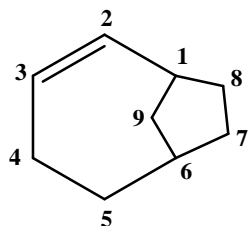
bicyclo[4,2,1]nonane



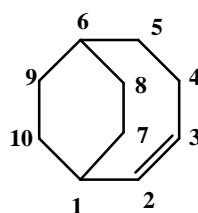
bicyclo[4,2,2]undécane

Dans le cas des hydrocarbures insaturés (non saturés), la numérotation se fait comme dans le cas précédent mais on commence la numérotation par la tête de pont qui donne les plus petits indices aux liaisons doubles.

Exemple :



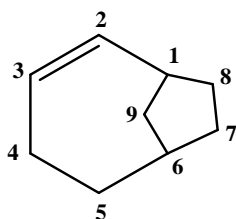
bicyclo[4,2,1]non-2-ène



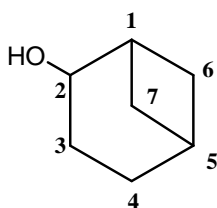
bicyclo[4,2,2]undéc-2-ène

Dans le cas des hydrocarbures portant une fonction principale, la numérotation se fait comme dans le cas des hydrocarbures saturés mais on commence la numérotation par la tête de pont qui donne les plus petits indices aux fonctions principales.

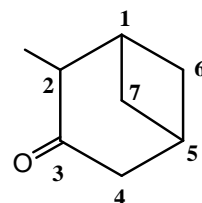
Exemple :



bicyclo[4,2,1]non-2-ène



bicyclo[3,1,1]heptan-2-ol



2-méthyl bicyclo[3,1,1]heptan-3-one

*** hydrocarbures spiranniques**

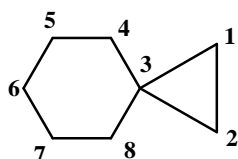
Les hydrocarbures spiranniques sont des composés comportant deux cycles ayant en commun un seul atome de carbone.

Le nom des hydrocarbures spiranniques portent le nom de l'hydrocarbure linéaire ayant le même nombre de carbones précédé par 'spiro'.

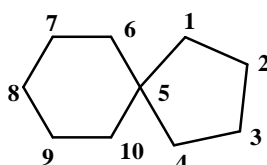
Le nombre de carbones de chacun des deux ponts reliant les deux atomes de l'intersection est indiqué dans l'ordre croissant entre crochets [, ,] et placé entre spiro et le nom de l'hydrocarbure.

La numérotation des hydrocarbures spiranniques saturés commence par le carbone immédiatement voisin de l'atome spirannique en numérotant d'abord le plus petit cycle puis l'atome spirannique et enfin le second cycle

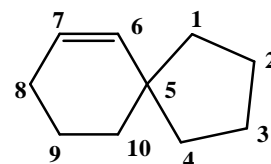
Exemple :



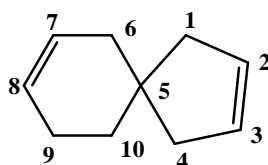
spiro[2,5]octane



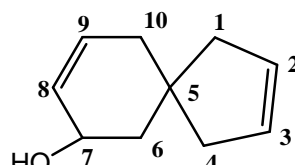
spiro[4,5]decane



spiro[4,5]dec-6-ène



spiro[4,5]dec-2,7-diène

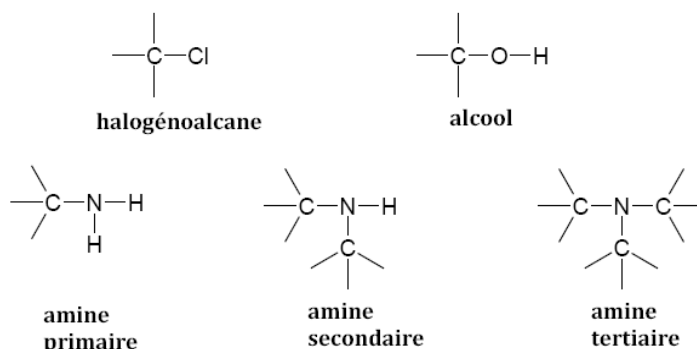


spiro[4,5]dec-2,8-dièn-7-ol

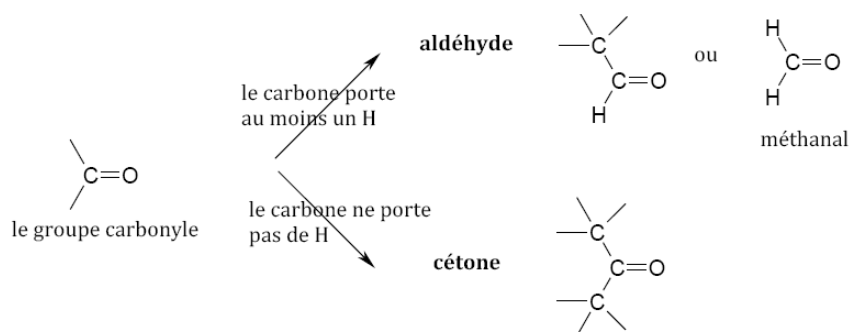
6. Composés fonctionnels

Lorsque le carbone est lié par une simple ou une multiple liaison à un hétéroélément (O, N, S, X), nous obtenons un groupement caractéristique : une fonction.

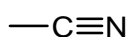
Groupes caractéristiques où le carbone est lié par liaison simple à un hétéroatome :



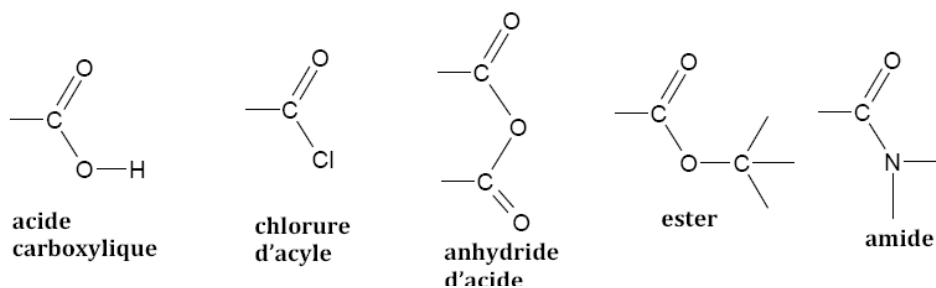
Groupes caractéristiques où le carbone est lié à un oxygène par une liaison double : les composés carbonylés



Groupes caractéristiques où le carbone est lié à un azote par une liaison triple : les nitriles



Acides carboxyliques et leurs dérivés :



5.1. Composés monofonctionnels

Pour nommer une molécule monofonctionnelle, il faut déterminer la chaîne carbonée principale de la molécule. C'est cette chaîne qui va donner l'hydrocarbure correspondant au nom.

Le nom du composé se termine alors par le suffixe caractérisant cette fonction principale,

Le classement par ordre de priorité pour déterminer la fonction principale est le suivant:

Fonction	Formule	Substituant : fonction secondaire	Suffixe : fonction principale
Acide Carboxylique	COOH	Carboxy	acideoïque
	(C)OOH	-	acide carboxylique
Esters	COOR	R-oxycarbonyl oate de R
	(C)OOR	- carboxylate de R
Halogénures d'acyles	COX	halogénoformyl	halogénure deoyle
	(C)OX	-	halogénure de....carbonyle
Amides	CONH ₂	carbamoyle	Amide
	(C)ONH ₂	-	Carboxamide
Nitriles	CN	Cyano	Nitrile
	(C)N	-	Carbonitrile
Aldéhydes	CHO	Oxo	Al
	(C)HO	Formyl	Carbaldéhyde
Cétones	C=O	Oxo	One
Alcools	OH	Hydroxy	ol
Thiols	SH	Mercapto	thiol
Amines	NH ₂	Amino	amine
Ethers Oxydes	R'OR	R-oxy	oxyde de R et de R'

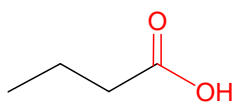
* (C) : carbone non inclus dans le nom de la chaîne carbonée (non compté)

Détermination de la chaîne principale

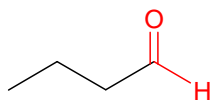
La chaîne principale est déterminée en appliquant les critères suivants, dans l'ordre indiqué ci-dessous, c'est-à-dire qu'**on ne considère le critère n+1 que si le critère n ne permet pas de trancher**.

1. La chaîne principale doit contenir la fonction principale. S'il y a plusieurs fois la fonction principale, la chaîne principale en contient le nombre maximum.
2. La chaîne principale doit contenir le nombre maximum de liaisons multiples (une liaison double et une liaison triple).
3. La chaîne principale doit être la plus longue possible (plus grand nombre d'atomes de carbones).
4. La chaîne principale doit contenir le nombre maximum de doubles liaisons.
5. Elle doit porter le nombre maximal de substituants. En cas d'égalité, elle doit contenir celui qui portera le numéro le plus petit dans la numérotation de la chaîne. S'il y a toujours égalité, elle doit contenir le premier substituant dans l'ordre alphabétique.

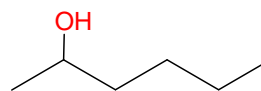
Exemples



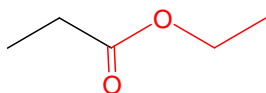
acide butanoïque



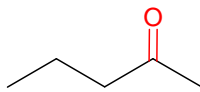
butanal



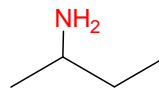
hexan-2-ol



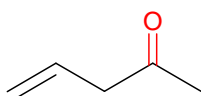
proanoate d'éthyle



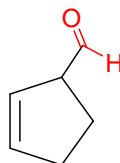
pentan-2-one



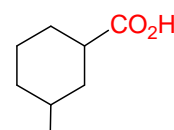
butan-2-amine



pent-4-én-2-one



cyclopent-2-ène-1-carbaldéhyde



Acide 3-méthyl
cyclohexane-1-
carboxylique

Numérotation de la chaîne principale.

On applique dans l'ordre (c'est à dire qu'on ne considère le critère $n+1$ que si le critère n ne permet pas de trancher) :

1. La fonction principale (suffixe) doit avoir le plus petit numéro possible. S'il y a plusieurs fonctions dans la chaîne principale, il faut leur attribuer les plus petits numéros.
2. Le numéro le plus petit possible doit être attribué aux liaisons multiples.
3. Le numéro le plus petit possible doit être attribué aux doubles liaisons.
4. Le numéro le plus petit possible doit être attribué aux substituants. En cas d'égalité, le plus petit numéro est attribué au premier substituant dans l'ordre alphabétique.
5. Pour les **substituants** carbonés, la numérotation débute toujours par le carbone directement branché sur la chaîne principale.

La position de la fonction (numéro du carbone qui la porte) est indiquée entre tirets avant le suffixe, sauf possibilité unique dans le cas du numéro 1 (fonctions de bout de la chaîne).

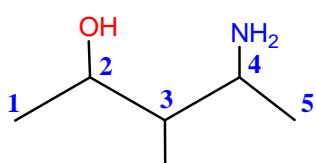
Lorsqu'il y a deux, trois, quatre fonctions, on précède le suffixe de « di », « tri » ou « tetra ».

5.2. Composés polyfonctionnels

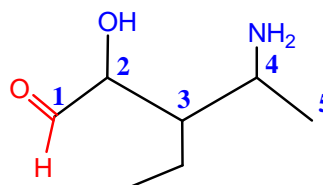
En revanche, si le composé possède plusieurs fonctions alors l'une de ces fonctions (la première dans l'ordre du tableau) est choisie pour fonction principale (suffixe). Les autres fonctions sont considérées comme substituants.

Pour nommer une molécule après avoir identifié la fonction principale, il faut déterminer la chaîne carbonée principale (voir détermination de la chaîne principale au-dessus).

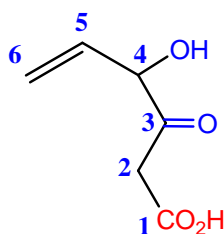
Une fois cette chaîne déterminée, on la numérote et tous les atomes ou groupes d'atomes branchés sur cette chaîne, hormis la fonction principale, sont considérés comme des substituants.



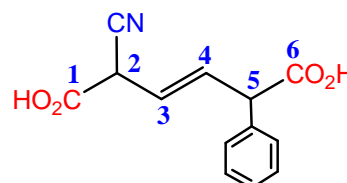
4-amino-3-méthyl pentan-2-ol



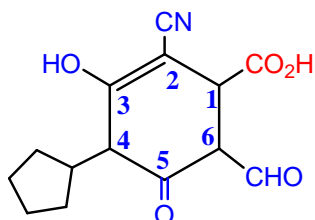
4-amino-2-hydroxy-3-éthyl pentan-1-al



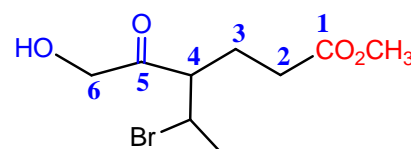
Acide 4-hydroxy-3-oxo hex-5-én-1-oïque



Acide 2-cyano-5-phényl hex-3-ène-1,6-dioïque



Acide 2-cyano-4-cyclopentyl-6-formyl-3-hydroxy-5-oxo cyclohex-2-ène-1-carboxylique



4-(1-bromo éthyl)-6-hydroxy-5-oxo hexanoate de méthyle

Rouge : fonction principale
Bleu : fonction secondaire (substituant)

Méthode pour nommer un composé organique

Etape 1 : Attribuer à chaque fonction un terme s'il s'agit d'une fonction principale ou secondaire (substituant).

Etape 2 : Recenser les insaturations (double liaison et triple liaison).

S'il y a des doubles liaisons : ène

S'il y a des triples liaisons : yne

Etape 3 : Définir la chaîne principale

- * doit contenir la fonction principale. S'il y a plusieurs fois la fonction principale, la chaîne principale en contient le nombre maximum.
- * doit contenir le nombre maximum de liaisons multiples (une double et triple liaison).
- * doit être la plus longue possible (plus grand nombre d'atomes de carbones).
- * doit contenir le nombre maximum de doubles liaisons.
- * doit porter le nombre maximal de substituants. En cas d'égalité, elle doit contenir celui qui portera le numéro le plus petit dans la numérotation de la chaîne. S'il y a toujours égalité, elle doit contenir le premier substituant dans l'ordre alphabétique.

Etape 4 : Repérer les ramifications (substituants).

Etape 5 : Numéroté la chaîne principale.

- * La fonction principale doit avoir le plus petit numéro possible. S'il y a plusieurs fonctions dans la chaîne principale, il faut leur attribuer les plus petits numéros.
- * Le numéro le plus petit possible doit être attribué aux liaisons multiples.
- * Le numéro le plus petit possible doit être attribué aux doubles liaisons.
- * Le numéro le plus petit possible doit être attribué aux substituants.
En cas d'égalité, le plus petit numéro est attribué au premier substituant dans l'ordre alphabétique.
- * Pour les **substituants** carbonés, la numérotation débute toujours par le carbone directement branché sur la chaîne principale.

Etape 6 : Construire le nom.

Substituant

*par ordre
alphabétique*

Chaîne carbonée principale

*précédé par **cyclo** en cas de
chaîne cyclique*

Doublet π C/C

*aucun , **ane**
C=C , **ène**
C \equiv C , **yne***

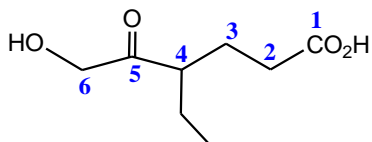
Fonction principale

*Voir ordre de priorité
des fonctions*

Représenter une molécule à partir de son nom

Exemple 1

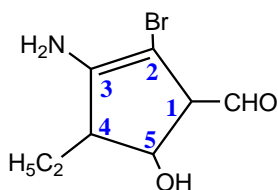
Acide 4-éthyl-6-hydroxy-5-oxo hexanoïque



- **Fonction principale : CO₂H**
- **Chaîne carbonée : 6 C**
- **alcane : pas de dl et tl**
- **Substituant : C₂H₅** en position 4
OH en position 6
C=O en position 5

Exemple 2

3-amino-2-bromo-4-éthyl-5-hydroxy cyclopent-2-ène-1-carbaldéhyde



- **Fonction principale : CHO**
- **Chaîne carbonée : cycle à 5 C**
- **1 double liaison** en position 2
- **Substituant : NH₂** en position 3
Br en position 2
C₂H₅ en position 4
OH en position 5

ANNEXE :Quelques autres fonctions non courantes et noms non courants

Acétals : composés de structure $R_2C(OR')_2$ dans laquelle $R' \neq H$ et, par suite, diéthers de diols géminés.

Acétylures : composés résultant du remplacement de l'un ou des deux atomes d'hydrogène de l'acétylène (éthyne) par un métal ou autre groupe cationique (ex. $NaC \equiv CH$: acétylure monosodique)

Aldoses : sucres fondamentaux de formule $H[CH(OH)]_nCOH$

Allènes : hydrocarbures comportant deux double liaison reliant un même atome de carbone à deux autres ($R_2C=C=CR_2$)

Cétènes : composés dans lesquels un groupe carbonyle est relié par une double liaison à un carbone ($R_2C=C=O$)

Cétooses : sucres cétoniques fondamentaux comportant au moins 3 atomes de carbone ($H-[CHOH]_n-CO-[CHOH]_m-H$)

Composés diazoïques : composés comportant le groupe divalent diazo, $=N^+=N^-$, fixé sur un atome de carbone.

Composé époxy : composés dans lesquels un atome d'oxygène est directement lié à deux atomes de carbones adjacents ou nom d'une chaîne ou d'un système cyclique, par suite éthers cycliques. Le terme époxyde désigne une sous-classe de composés époxy comportant un éther cyclique à 3 chaînons, par suite, dérivé de l'oxirane.

Composés hydrazoïques : composés comportant le groupe divalent hydrazo : $-NH-NH-$

Enols : alcénols; le terme se rapporte d'une manière spécifique aux alcools vinyliques, de structure $HO-CR'=CR_2$. Les énols sont tautomères des aldéhydes ou des cétones.

Glycols : alcools dihydroxylés, aussi nommés diols, dans lesquels les deux groupes hydroxyles sont situés sur des carbones différents, en général, mais pas nécessairement adjacents (ex. $HOCH_2CH_2OH$ éthylèneglycool ou éthane-1,2-diol).

Hémicétals : hémicétals de formule $R_2C(OH)OR$ avec $R \neq H$.

Hydrazines : l'hydrazine (diazane) H_2N-NH_2 .

Hydrazides : Lorsque un ou des substituants de l'hydrazine sont des groupes acyles.

Hydrazone : composés de structures $R_2C=NNR_2$.

Imides : dérivés diacylés de l'ammoniac ou des amines primaires, en particulier les composés cycliques dérivés des diacides.

Imines : Composés de structure $RN=CR_2$. Imine est utilisée comme suffixe en nomenclature systématique pour désigner le groupe $C=NH$, l'atome de carbone n'étant pas pris en compte.

Oléfine : hydrocarbures cycliques ou acycliques ayant une ou plusieurs doubles liaisons carbone-carbone, à l'exception des composés aromatiques.

Orthoesters : composés de structure $RC(OR')_3$ avec $R' \neq H$ ou $C(OR')_4$ avec $R' \neq H$ (Ex. $HC(OCH_3)_3$: orthoformiate de triméthyle).

Oximes : Composés de structures $R_2C=NOH$.

Peroxydes : composés de structure $ROOR$.

Péroxyacides : acides dans lesquels un groupe OH a été remplacé par un groupe $-OOH$.

Isomérisation et Stéréoisomérisation

L'isomérisation est la relation qui lie des composés qui ont la même formule brute, ces composés sont appelés isomères.

La formule brute (exemple : $C_xH_yO_zN_t$) renseigne sur la nature des éléments et leur nombre, mais pas la manière dont ces éléments sont liés, ni leur position. A une formule brute peut, en général, correspondre plusieurs isomères.

On observe deux types d'isomérisation :

- isomérisation plane ou de constitution (structurale)
- isomérisation stérique ou stéréoisomérisation (stéréochimie)

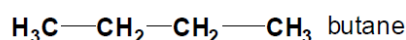
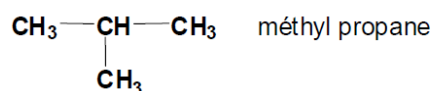
1. Isomérisation de constitution

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 :

1.1. Isomérisation de chaîne.

Deux isomères de chaîne ont des squelettes carbonés différents.

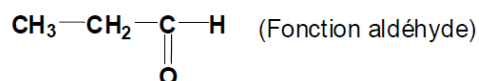
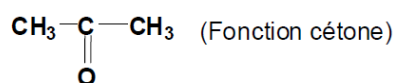
Exemple : C_4H_{10}



1.2. Isomérisation de fonction

Les isomères diffèrent par la fonction chimique.

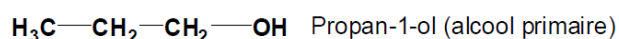
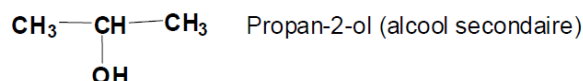
Exemple : C_3H_6O :



1.3. Isomérisation de position

Ces isomères diffèrent par la position de la fonction chimique

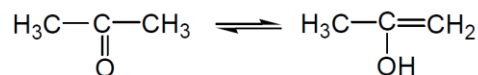
Exemple C_3H_8O :



Remarque : Tautomérie

La tautomérie est un cas particulier de l'isomérisation de fonction. Deux tautomères sont deux isomères de fonction en équilibre entre eux.

Exemple : Equilibre céto-énolique (énolisation)



2. Stéréochimie ou stéréoisomérisation.

C'est l'étude des arrangements dans l'espace des atomes d'une structure donnée (constitution bien définie). Les représentations planes (perspective) ne sont pas adéquates, il est nécessaire d'utiliser des représentations graphiques qui rendent compte de leur géométrie structurales.

2.1. Représentation des molécules dans l'espace

Il existe trois types de représentations :

- projective ou cram
- Newman
- Fischer

Représentation projective

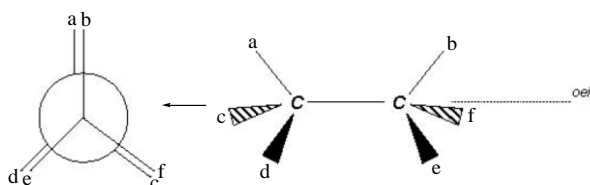
Le carbone hybridé sp^3 est tétragonal. Parmi les 4 liaisons du carbone, deux sont situées dans le plan de la figure (représentées par un trait), une est située vers l'avant (représentée par un triangle plein), et une dernière située vers l'arrière (représenté par un triangle hachuré).



Représentation de Newmann

La molécule est visualisée selon l'axe d'une liaison Carbone –Carbone et on effectue une projection de la molécule sur un plan perpendiculaire à la 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.



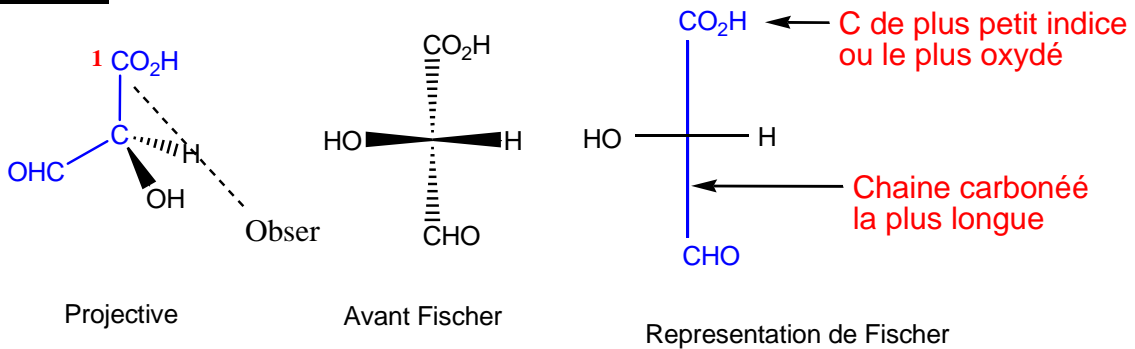
Représentation de Fischer

Cette représentation est très utilisée et commode surtout lorsque la molécule possède un carbone asymétrique (noté C^*). Un carbone asymétrique porte quatre substituants différents.

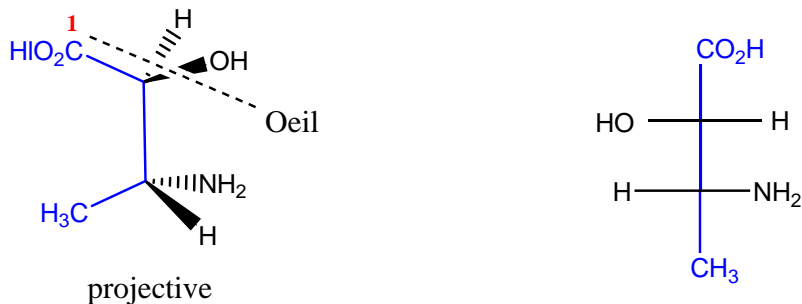
Le principe de la représentation de Fischer est le suivant :

- On écrit verticalement la chaîne carbonée principale en plaçant en haut le carbone ayant le plus petit indice en nomenclature (IUPAC) (carbone le plus oxydé).
- Les liaisons dirigées vers l'observateur sont placées sur l'horizontal.
- Les liaisons dirigées vers l'arrière sont placées sur la verticale.
- Au croisement de la verticale et de l'horizontal c'est le C asymétrique (C*).

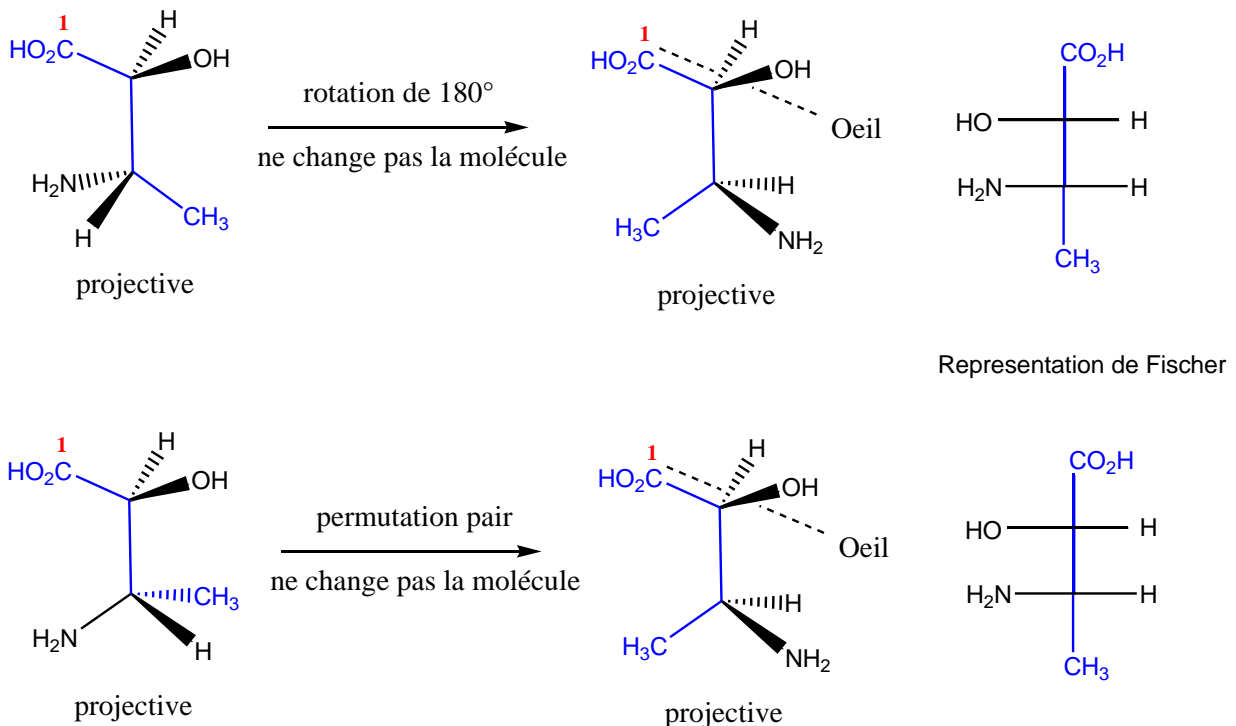
Exemple 1



Exemple 2



Exemple 3



2. 2. Stéréochimie ou Stéréoisomérisation.

On appelle stéréoisomères deux isomères de même constitution qui ne diffèrent que par la disposition des atomes dans l'espace. On distingue deux types de stéréoisomérisation :

- * Isomérisation de conformation
- * Isomérisation de configuration

2.2.1. Isomérisation de conformation

On appelle conformation d'une molécule, les diverses dispositions de ses atomes dans l'espace qui ne diffèrent que par une rotation autour d'une liaison σ . Autour d'une liaison simple carbone-carbone, il y a une libre rotation.

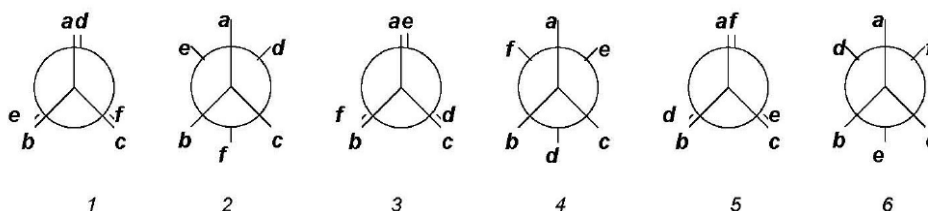
Représentations de Cram



La libre rotation autour de la liaison σ_{C-C} donne plusieurs formes de molécules qu'on peut repérer selon l'angle dièdre θ ($a:C_1:C_2:f$)

La liaison σ_{C-C} est flexible, autorisant une libre rotation autour d'elle. Nous ne considérons que 6 valeurs (parmi une infinité) pour l'angle dièdre θ , ce qui correspond à 6 conformations : $\theta = 0^\circ ; 60^\circ ; 120^\circ ; 180^\circ ; 240^\circ ; 300^\circ$. Pour étudier ces arrangements spatiaux, on va utiliser les représentations de Newman suivantes :

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.

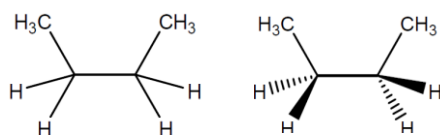
Les conformations 2, 4 et 6 sont appelées conformations décalées.

Analyse conformationnelle

L'analyse conformationnelle permet de définir la nature des conformères, d'en déduire les plus stables et donc les plus abondants (majoritaire).

a) Cas des composés acycliques : Conformations de butane

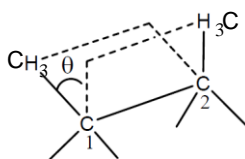
Les différentes formes obtenues par rotation autour d'une liaison σ sont appelées conformères ou rotamères. Pour une même molécule, il existe des conformations privilégiées (plus stables) que d'autres. Elles correspondent aux plus faibles valeurs d'énergie potentielle (E_p).



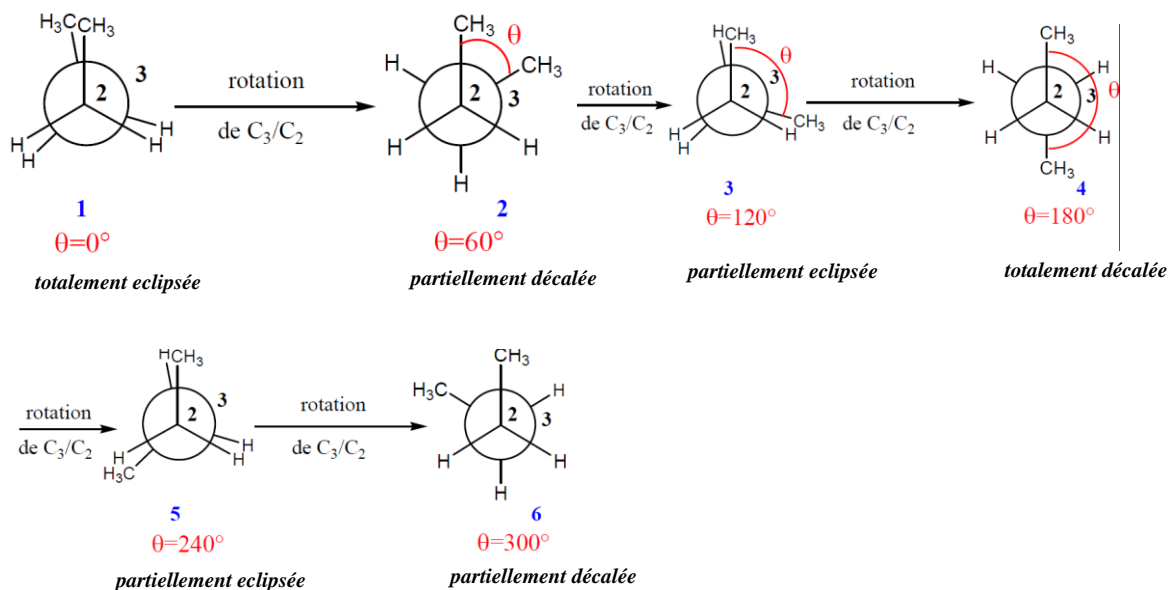
Perspective

Cram

La libre rotation autour de la liaison σ_{C-C} donne plusieurs formes de molécules qu'on peut repérer selon l'angle dièdre θ ($CH_3:C_1:C_2:CH_3$)



La liaison σ_{C-C} est flexible, autorisant une libre rotation autour d'elle. Nous ne considérons que 6 valeurs (parmi une infinité) pour l'angle dièdre θ , ce qui correspond à 6 conformations : $\theta = 0^\circ ; 60^\circ ; 120^\circ ; 180^\circ ; 240^\circ ; 300^\circ$. Pour étudier ces arrangements spatiaux, on va utiliser les représentations de Newman suivantes :



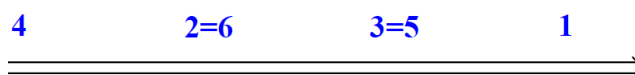
1, 3 et 5 formes éclipsées 'syn'

4 ($\theta=180^\circ$) forme décalée 'anti'

2 forme décalée droite

6 forme décalée gauches

Comparaison entre les six formes :

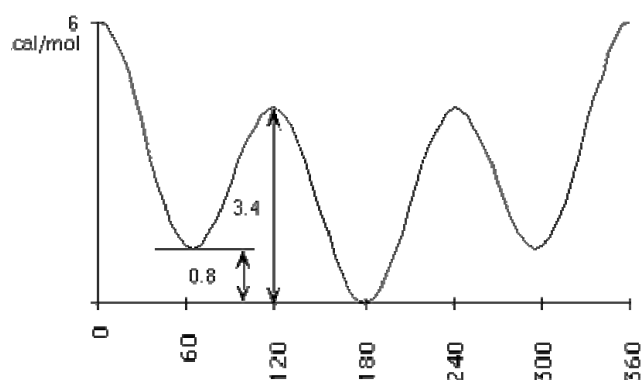


- Distances entre atomes ↓
- Répulsion entre atomes ↑ à cause des gênes stériques
- E_p ↑
- Stabilité de la molécule ↓

La forme 4 est plus stable que les deux formes 2 et 6 qui sont plus stable que 3 et 5. Connaissant la plus grande stabilité de la forme 'anti', il est possible de prévoir la conformation privilégiée pour une longue chaîne $-(CH_2)_n-$. En effet la forme favorisée est de type "anti", ce qui conduit à un enchaînement zigzag pour la chaîne.

Dans la forme 4 ($\theta=180^\circ$) les deux CH_3 sont les plus éloignés l'un de l'autre. C'est la conformation d'énergie (E_p) minimale, donc la plus stable.

Diagramme d'énergie ($E_p=f(\theta)$)

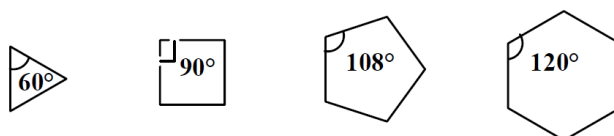


b) Cas des composés cycliques

Les composés cycliques peuvent être divisés en quatre familles. Les cycles à 3 et 4 chaînons sont les plus petits, les cycles à 5, 6 et 7 chaînons sont les cycles communs, les cycles de 8 à 11 chaînons sont les cycles moyens, au dessus sont les macrocycles.

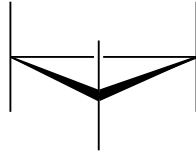
La fermeture des cycles provoque des tensions qui n'existent pas dans les molécules aliphatiques (acycliques). Les contraintes observées dans les cycles sont dues aux tensions angulaires (surtout pour les petits cycles), aux effets stériques (encombrement entre les substituants des cycles) et à diverses interactions impliquées par la géométrie des cycles.

De ce fait les cycles adoptent normalement des conformations non planes qui minimisent toutes les contraintes mises en jeu par leur configuration.



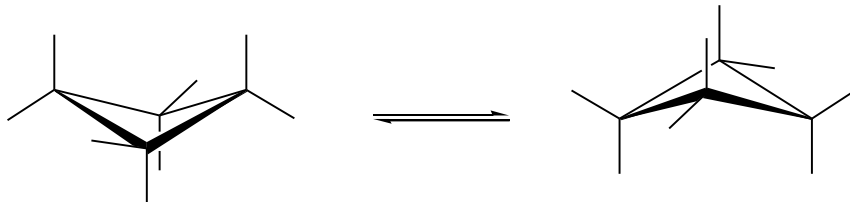
- **Cyclopropane**

Le cyclopropane constitué de 3 atomes de carbones est normalement plan. Il n'a pas donc de conformères. Le cyclopropane est le seul cycle plan.



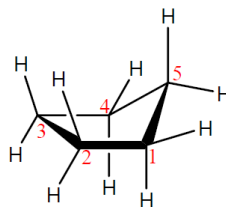
- **Cyclobutane**

La conformation la plus stable est plissée. Les 4 carbones ne se placent pas dans le même plan. Dans les conditions normales, il y a équilibre conformationnel entre les deux formes suivantes :



- **Cyclopentane**

La conformation la plus stable est la forme enveloppe. 4 carbones sont dans un même plan le 5^{ème} carbone est en dehors de ce plan



- **Cyclohexane**

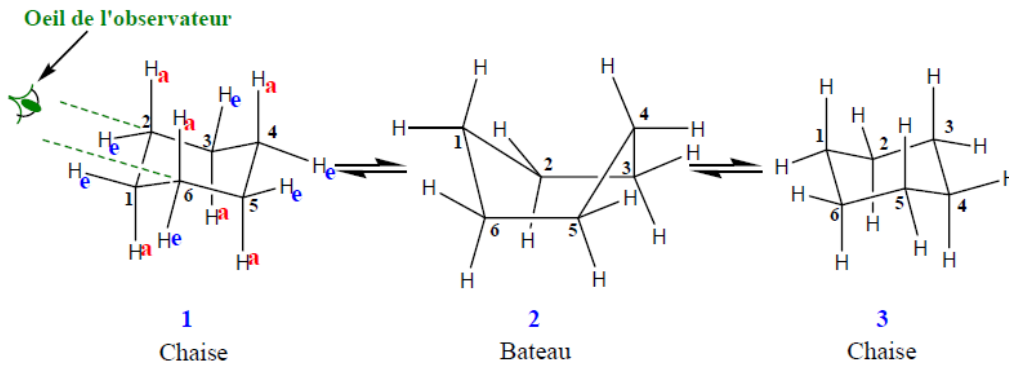
Le cyclohexane existe sous la conformation chaise et la conformation bateau



Mais la conformation chaise est la plus stable

Représentation en perspective

Dans la représentation en perspective, les quatre atomes de carbone C_2 , C_3 , C_5 et C_6 sont dans le même plan. Les deux autres sont au dessous et au dessus de ce plan pour la forme chaise et au dessus de ce plan pour la forme bateau.



- La conformation chaise est décalée
- La conformation bateau est éclipsée

La forme chaise est la plus stable

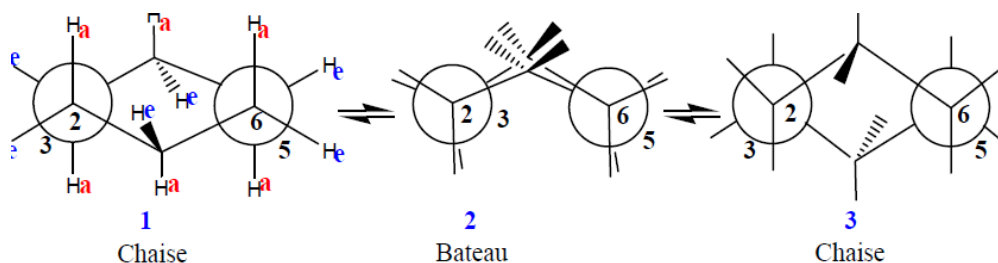
Dans la conformation chaise il y a deux types de liaisons C-H.

- * 6 liaisons perpendiculaires au plan moyen du cycle, sont dites liaisons axiales.
- * 6 liaisons qui s'étendent latéralement hors du cycle, sont dites équatoriales

Il y a un équilibre d'inversion entre les deux formes chaises **1** et **3** en passant par la conformation bateau **2**.

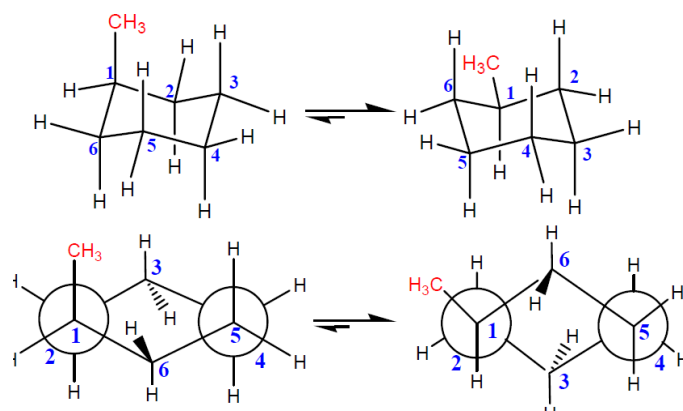
Au cours de cette inversion, toutes les liaisons axiales deviennent équatoriales et toutes les liaisons équatoriales deviennent axiales.

Représentation en Newmann



Cas de Cyclohexane monosubstitué : Méthylcyclohexane.

Le méthyle peut se placer en position axiale ou équatoriale. Ci-dessus la représentation en perspective et en Newman des deux conformères



Des deux conformères le plus stable est celui qui a le méthyle en position équatoriale. Dans la position axiale, le groupement méthyle est en interaction avec les hydrogènes axiaux (en position 3 et 5) situé du même côté du plan moyen du cycle.

Cas de Cyclohexane disubstitué : diméthylcyclohexane.

Position 1-2 ou 1-4:	axiale-axiale	trans (a, a)
	équatoriale-équatoriale	trans (e, e): la plus stable
	axiale-équatoriale	cis (a, e)
	équatoriale-axiale	cis (e, a)
Position 1-3 :	axiale-axiale	cis (a, a)
	équatoriale-équatoriale	cis (e, e): la plus stable
	axiale-équatoriale	trans (a, e)
	équatoriale-axiale	trans (e, a)

2.2. Isomérisie de configuration

On appelle stéréoisomères configurationnels, des isomères dont le passage de l'un à l'autre, nécessite la rupture d'une (ou plusieurs) liaison(s) σ ou π . On distingue deux types d'isomérisie de configuration :

- * Isomérisie géométrique
- * Isomérisie optique.

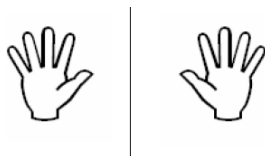
2.2.1. Isomérisie optique

Ce type d'isomérisie est rencontré dans les composés possédant un centre de chiralité, un axe de chiralité, ou un plan de chiralité.

(Dans ce module, on se limitera à l'étude du centre de chiralité appelé aussi centre asymétrique; et plus particulièrement carbone asymétrique).

Chiralité : La chiralité (du grec, la main) c'est la non superposition de l'objet et de son image par rapport à un miroir plan. Une molécule est dite chirale si elle n'est pas superposable à son image/à un miroir plan.

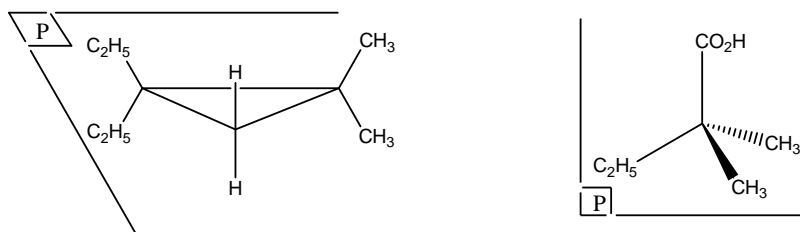
Exemple : la main droite et gauche



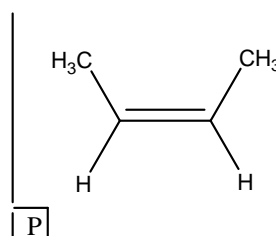
En pratique, si une molécule possède, dans l'une de ses conformations, un **plan** ou un **centre** de symétrie, alors elle est achirale.

*** Plan de Symétrie**

Un plan de symétrie est un plan qui divise la molécule en deux parties symétriques. Ce plan est comme un miroir qui reflète la moitié d'une molécule image de l'autre moitié. Tous les atomes hors du plan existent donc par pair



Toutes les molécules planes présentes au moins un plan de symétrie qui est le plan de la molécule, c'est le cas du benzène et des composés éthyléniques (alcènes).



*** Centre de Symétrie**

Un point *i* est un centre de symétrie, si est une droite passant par ce centre *i* relie à égale distance les substituants ou atomes identiques de la molécule.



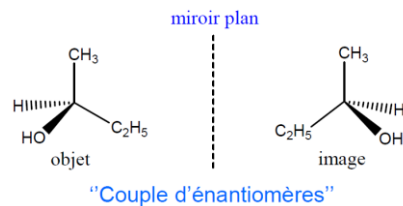
Configuration d'une molécule : la disposition de ses atomes dans l'espace (sans tenir compte des différentes rotations).

Lumière polarisée : La lumière polarisée (ou plane) est une lumière qui ne vibre que dans une seule direction.

Carbone asymétrique : Un carbone sp^3 est asymétrique s'il possède quatre substituants différents. Il est noté C^* .

Une molécule qui contient un C^* n'est pas superposable à son image/ à un miroir. On dit qu'ils forment un couple **d'énantiomères** (ou isomères optiques ou inverses optiques).

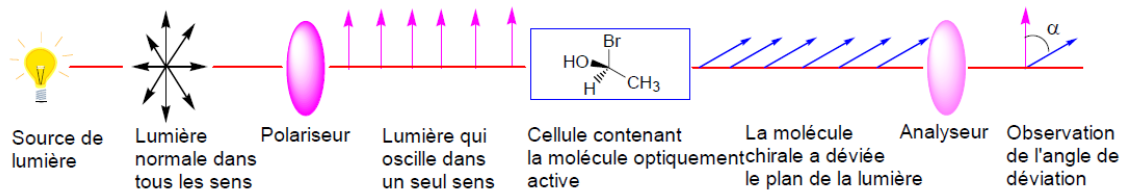
On appelle **diastéréoisomères**, deux stéréoisomères qui ne sont pas énantiomères.



Deux énantiomères d'une molécule ont leurs propriétés physiques et chimiques identiques mais des activités inverses sur la lumière polarisée (pouvoir rotatoire opposés).

Mesure du pouvoir rotatoire α .

Polarimètre :



Si un faisceau de lumière polarisée traverse une cuve contenant un des énantiomères d'une substance chirale, à la sortie de la cuve on observe une déviation du plan de polarisation de la lumière d'un angle α . On dit alors que la substance est optiquement active ou chirale.

Lorsque la déviation du plan de polarisation de la lumière polarisée vers la droite ou (α est positif), l'énantiomère est dextrogyre ou (d) ou (+). Dans le cas contraire, il est lévogyre ou (l) ou (-).

Ainsi l'un des deux énantiomères d'une molécule va dévier la lumière polarisée dans un sens, tandis que l'autre énantiomère va la dévier en sens contraire de la même quantité, d'où leurs noms isomères optiques ou inverse optique.

On dit qu'une substance est **optiquement active** lorsqu'elle possède un pouvoir rotatoire $[\alpha]$ exprimé en $^{\circ} \cdot \text{ml} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{dm}^{-1}$

l : longueur de la cuve en dm
 c : concentration en $\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$,

D : la raie du sodium
 température : 20°C

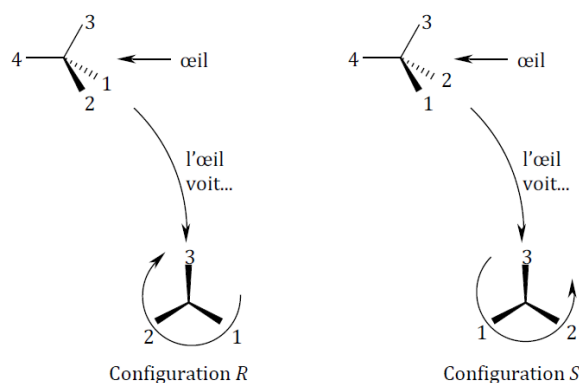
Les pouvoirs rotatoires sont additifs.

Un **mélange racémique** est un mélange équimolaire (concentrations égales) des deux énantiomères. Son action sur la lumière polarisée est nulle ($\alpha=0^\circ$). On dit qu'il est optiquement inactif.

Configuration Absolue d'une molécule chirale.

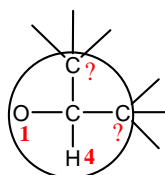
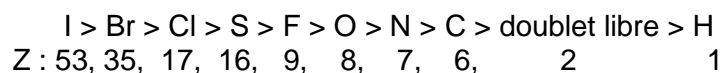
Pour distinguer deux énantiomères d'un composé chiral, on détermine la configuration absolue du C* de chaque énantiomère. Cette détermination se fait selon la procédure suivante :

- 1°) On classe les 4 substituants du C* par ordre de priorité décroissant selon les règles de CIP (soit l'ordre de priorité 1>2>3>4).
- 2°) On regarde le C* selon l'axe opposé au substituant classé 4^{ième}. Le carbone asymétrique étant au premier plan et le 4^{ième} substituant étant dirigé vers l'arrière.
- 3°) Si pour passer du substituant 1^{er} au substituant 2^{ième} puis au 3^{ième}, on tourne dans le sens des aiguilles d'une montre, on a la configuration R (Rectus : droite). Si on tourne dans le sens inverse c'est S (Sinister : gauche).

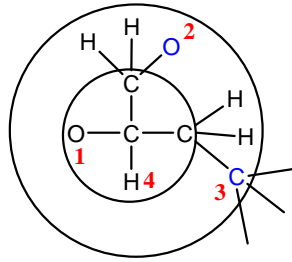


Le classement des substituants repose sur les règles de Cahn, Ingold et Prélog (CIP) suivant un ordre de priorité décroissant.

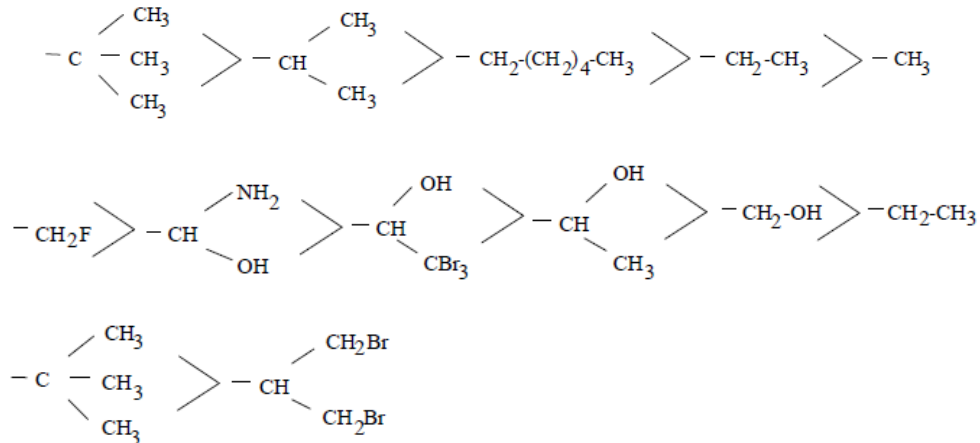
Règle I: La séquence de priorité se fonde sur le numéro atomique du premier atome rencontré sur le substituant envisagé (niveau 1). L'atome de numéro atomique supérieur est alors prioritaire par rapport à celui de numéro atomique inférieur.



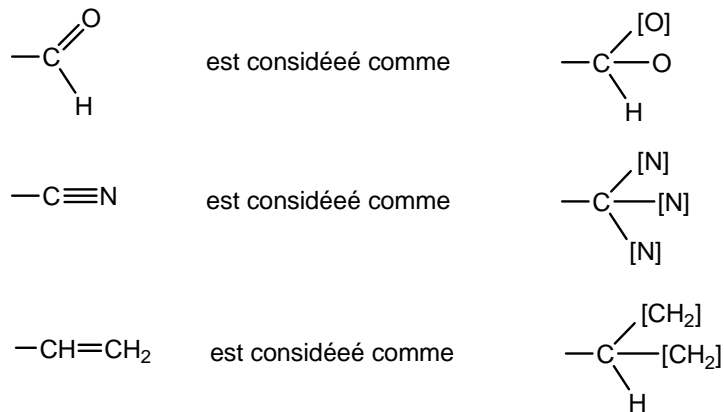
Règle II: Quand les atomes directement liés au carbone asymétrique sont identiques, on compare les atomes situés au degré d'éloignement immédiatement supérieur (niveau 2) et on applique la règle I.



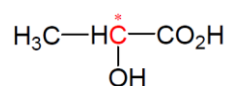
Exemples



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.



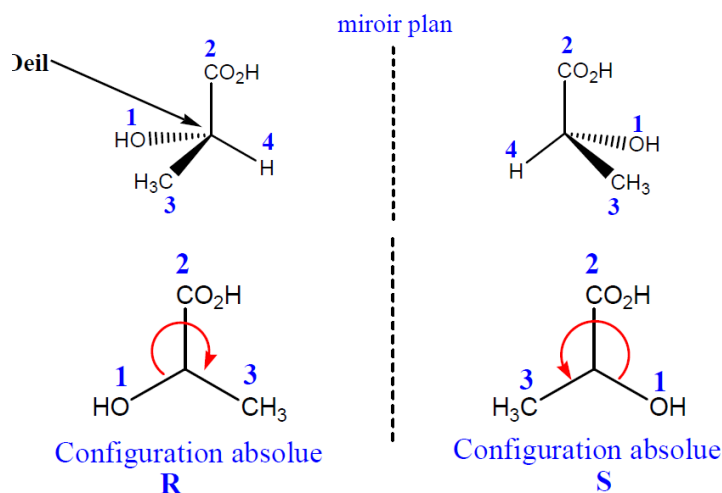
a) Composé avec un seul C* : **Cas de l'acide 2-hydroxypropanoïque**



1 C* : deux énantiomères

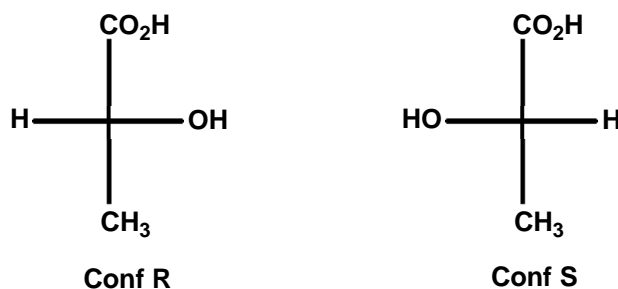
D'après CIP on a pour C* : OH > CO₂H > CH₃ > H

Représentation des 2 énantiomères
selon Cram :



Remarque : R et S n'ont aucun rapport avec (d : dextrogyre) et (l : lévogyre). La détermination de ces derniers se fait expérimentalement.

Selon Fischer :



Remarque :

On peut déterminer la configuration absolue sur la projection de Fischer : Si le substituant 4 est placé sur la verticale on lit directement la séquence 1→2→3 (vers la droite c'est **R**, vers la gauche c'est **S**).

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

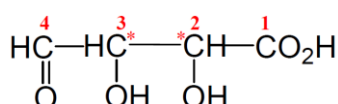
En général: un nombre pair de permutations de substituant conserve la configuration de C*, et un nombre impair inverse la configuration.

b) Molécules avec plusieurs carbones asymétriques :

De telles molécules sont fréquentes dans la nature : sucres, protéines

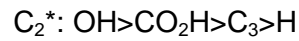
Si la molécule contient **n** carbones asymétriques le nombre maximal de stéréoisomères possibles est **2ⁿ**. Dans ce cours seul le cas avec n = 2 sera traité.

*** Cas de l'acide 2,3-dihydroxy-4-oxo-batanoïque**

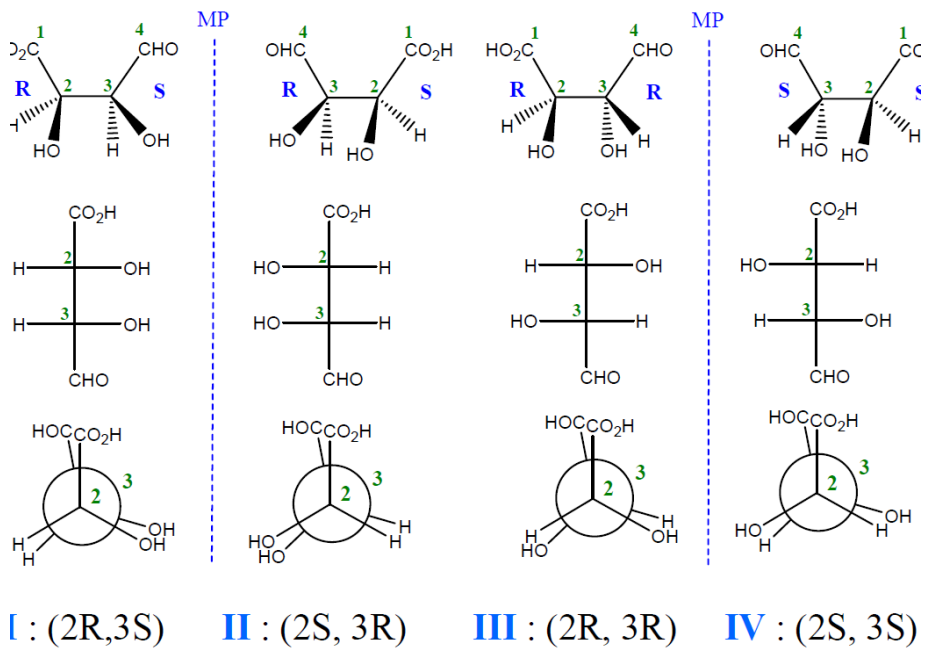


Deux carbones asymétriques C_2^* et C_3^* \rightarrow 4 stéréoisomères.

* Classement des 4 substituants de chaque C^* (CIP) :



Les 4 stéréoisomères possibles sont : (2R, 3R); (2S, 3S); (2R, 3S); (2S, 3R).



Erythro

Thréo

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

* Les stéréoisomères de chacun des couples suivants: (I, III); (I, IV); (II, III) et (II, IV) diffèrent l'un de l'autre par la configuration absolue d'un seul C^* , ils forment des couples de diastéréoisomères.

Deux diastéréoisomères ont des propriétés physiques et chimiques différentes. Leur mélange équimolaire est optiquement actif (pouvoir rotatoire non nul).

Configurations relatives Erythro et Thréo

Erythro : superposition maximum des substituants identiques liés aux C^* ou en projection de Fischer les groupements semblables sont face à face.

Thréo : Superposition minimum de ces substituants (les groupements semblables sont opposés).

Les deux formes (Erythro et thréo) sont dites diastéréoisomères.

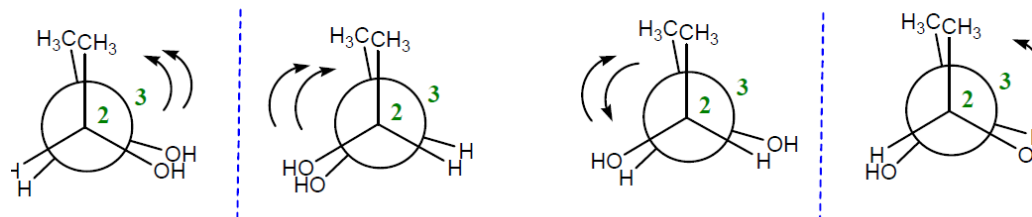
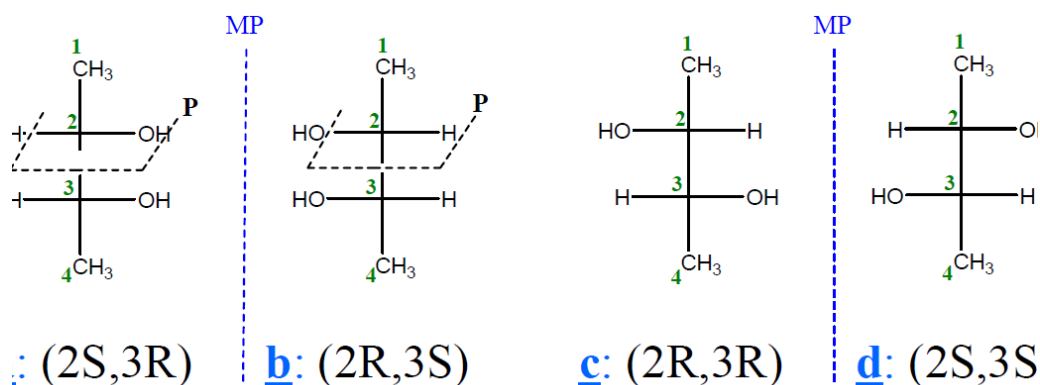
* Cas de butane-2,3-diol

Deux carbones asymétriques : C_2^* et C_3^* → au maximum 4 stéréoisomères.

Selon les règles de CIP:

- C_2^* : OH > -CH(OH)-CH₃ > CH₃ > H
- C_3^* : OH > -CH(OH)-CH₃ > CH₃ > H

Les 4 stéréoisomères selon Fischer et Newman.



Le stéréoisomère **a** (2S, 3R) est superposable à son image **b** (2R, 3S). Il est donc achiral et par conséquent, il est optiquement inactif car il a un plan de symétrie P. **a** ou **b** est appelé forme **méso**.

• Le butane-2,3-diol possède donc **trois** stéréoisomères

* une forme méso (**a** ou **b**) optiquement inactive.

* un couple d'énantiomères **c** et **d**.

• La forme **méso** est érythro ; **c** et **d** sont thréo.

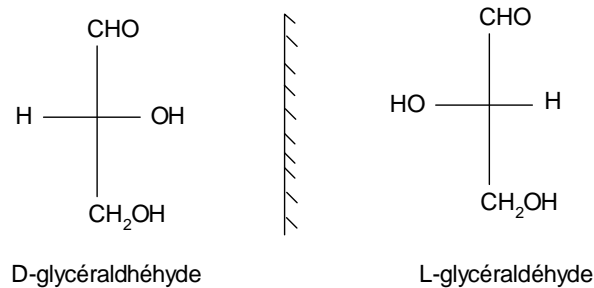
Configurations relatives D et L

Cette nomenclature est surtout utilisée en biochimie, dans la famille des acides aminés et des sucres (par rapport à une substance de référence)

Pour un carbone asymétrique, lorsque le groupe OH (pour les sucres) ou NH₂ (pour les acides aminés) est placé à droite, la configuration est dite "D". A l'inverse lorsqu'il est placé à gauche, elle est notée "L".

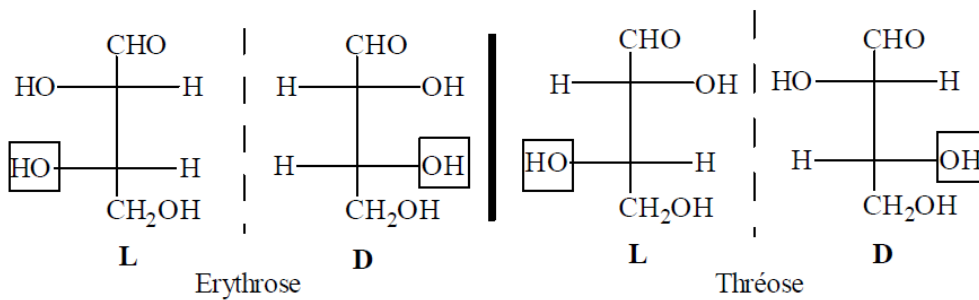
* Cas des oses

La configuration absolue de l'aldéhyde glycérique a été établie. On appelle D-glycéraldéhyde, l'énantiomère dont le groupe OH est à droite dans la projection de Fischer. On dit qu'il appartient à la série D.



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

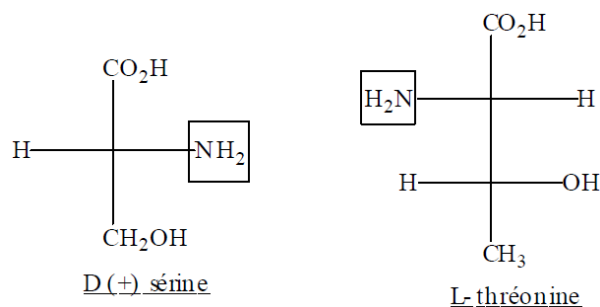
Exemple :



* Cas des acides α -aminés

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

Exemple :



Remarque : D et L n'ont aucun rapport avec (d : dextrogyre) et (l : lévogyre).

2.2.2. Isométrie géométrique

Ce type d'isométrie est rencontré dans les composés possédant une double liaison ou un cycle. Il est la conséquence du blocage de la rotation autour de la double liaison (ou cycle). On dit que ces molécules sont rigides.

1) cas des alcènes

1-a) Cas d'une seule double liaison

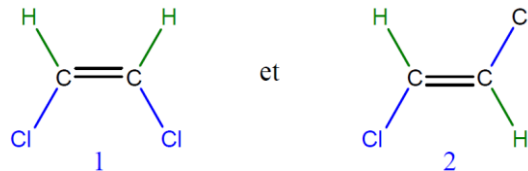
Si les deux carbones sp^2 portent chacun deux substituants différents, on peut distinguer deux diastéréoisomères différents non superposables appelées isomères géométriques.

- Isométrie cis et trans

- Cas des alcènes

Exemple : Le 1,2-dichloroéthylène : $ClHC=CHCl$

Les 2 isomères géométriques possibles sont :



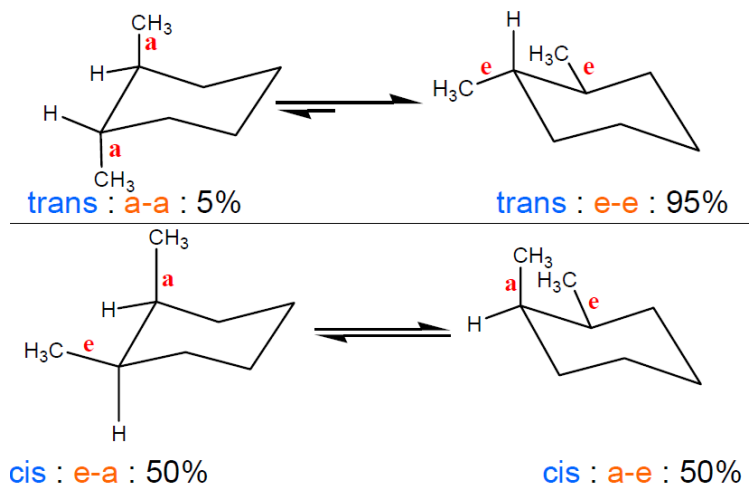
Dans l'isomère **1** les deux H sont de même côté de la double liaison, on dit qu'il est **cis**
Dans l'isomère **2** les deux H sont de part et d'autre de la double liaison, on dit qu'il est **trans**.

- Cas des cyclanes (cycloalcanes)

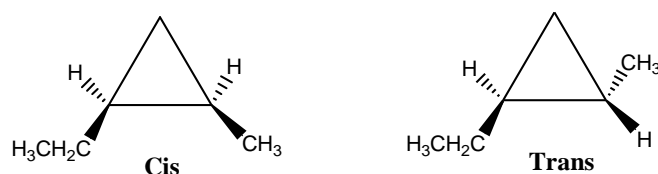
Dans un cycle disubstitué, où les deux substituants sont portés par deux carbones différents, la rigidité du cycle entraîne l'existence de deux isomères cis et trans.

Lorsque les substituants sont du même côté du plan moyen du cycle l'isomère est **cis**.
Lorsque les substituants sont de part et d'autre du plan moyen du cycle, l'isomère est **trans**.

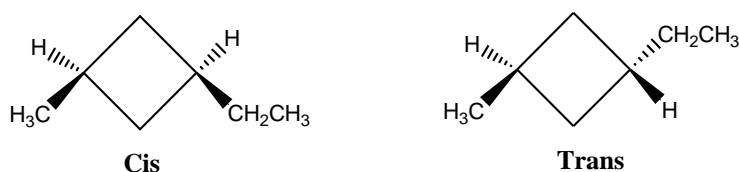
Exemple 1 : 1,2- diméthylcyclohexane



Exemple 2 : 1-éthyl-2-méthylcyclopropane



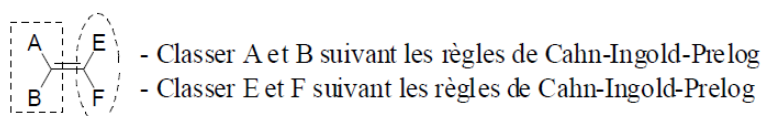
Exemple 2 : 2,3-diméthylcyclobutane



- Isomérisme Z et E

Lorsque les deux carbones de la double liaison ne portent pas d'hydrogène, il n'est plus possible d'utiliser la nomenclature cis et trans.

Une nouvelle dénomination s'impose. Les substituants de chaque carbone sp^2 sont classés entre eux (1^{er}, 2^{ème}) selon les règles de Cahn, Ingold et Prélog (CIP).



Lorsque les deux substituants prioritaires (classés premiers) sont du même côté de la double liaison, la configuration est **Z** (de l'allemand "Zusammen", ensemble).

Dans le cas contraire, l'isomère est de configuration **E** (de l'allemand "Entgegen", opposé).

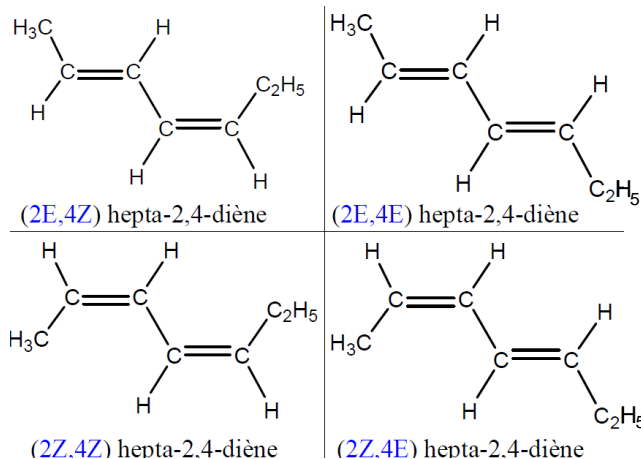


1-b) cas de plusieurs doubles liaisons

Chaque double liaison est caractérisée par son isomérisme. Pour un composé contenant n doubles liaisons, le nombre maximal d'isomères géométriques (diastéréoisomères) est 2^n .

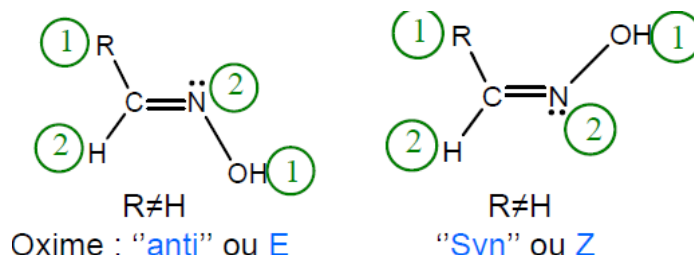
Exemple : hepta-2,4-diène : $CH_3-CH=CH-CH=CH-CH_2-CH_3$

$n = 2 \Rightarrow$ au maximum 4 isomères géométriques : (Z,Z) ; (Z,E) ; (E,Z) ; (E,E)

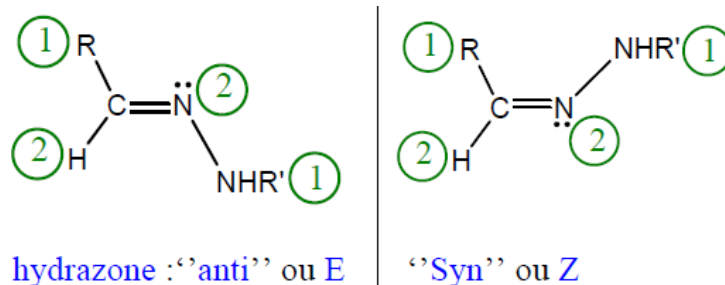


Ce type d'isomérisation se trouve aussi dans les composés qui ont une double liaison C=N (cas des oximes et d'hydrazones).

Oximes



Hydrazones



Dans ces deux cas le doublet libre de l'azote joue le rôle d'un substituant et il est toujours classé le dernier (CIP).

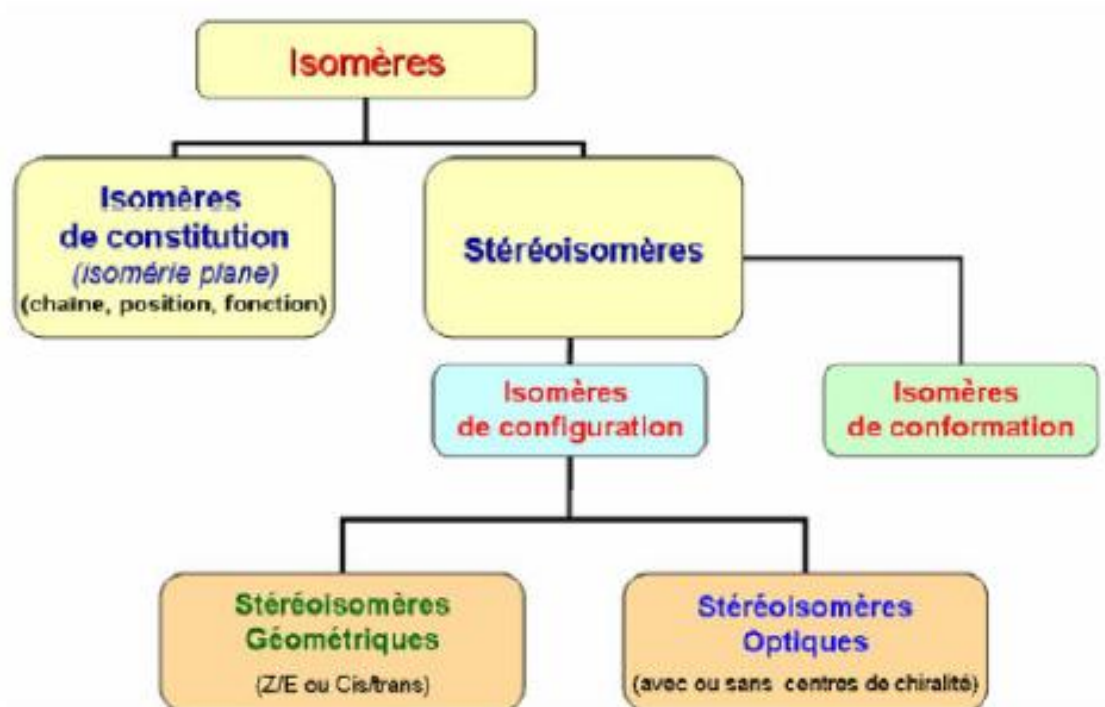
Remarque : Les isotopes sont classés selon leur masse atomique.

Exemple : D deutérium > H

Classification des isomères

Les isomères sont des espèces chimiques de même formule brute qui diffèrent par :

- L'ordre ou la nature des liaisons (**isomérisation de constitution**),
- Ou
- par la disposition des atomes dans l'espace (**stéréoisomérisation**)
-



Effets Electroniques

Il existe 2 types d'effets électroniques :

* **Les effets inductifs** : pour les e^- des liaisons σ . Ils sont dus à la **polarisation** d'une liaison.

* **Les effets mésomères** : pour les e^- des liaisons π et p (= doublets libres)

Ils sont dus à la **délocalisation** des électrons. Ces 2 effets peuvent co-exister dans une même molécule. L'effet mésomère prédominera toujours sur l'effet inductif.

Effet Mésomère > Effet Inductif

1. Effets inductifs (I)

Définition: Effet de polarisation **permanente** de la liaison σ par des atomes ou groupement d'atomes. L'effet inductif ne concerne que les e^- **des liaisons σ** . Il est favorisé par l'électronégativité relative des atomes liés.

Les 2 électrons d'une liaison occupent l'ensemble du volume de l'orbitale moléculaire sans que l'on puisse leur affecter une position précise à un instant donné. On ne leur attribue qu'une probabilité de présence.

Lorsque les 2 atomes sont identiques, cette probabilité de présence est maximale à mi-longueur de la liaison entre les 2 atomes. La liaison est **non polarisée** (= liaison covalente pure.)

Exemple :

La répartition de la charge est équivalente



(Moment dipolaire $\mu = 0$)

Si les 2 atomes sont différents, la probabilité de présence est dissymétrique. La polarité d'une liaison est d'autant plus importante que la différence d'électronégativité (χ) entre les atomes est élevée.

Exemple :

Au niveau de cette liaison σ , le doublet électronique aura plus tendance à aller vers le chlore. (= liaison covalente partiellement ionisée).



($\mu \neq 0$)

Notion d'électronégativité:

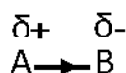
L'électronégativité *augmente de bas en haut* dans les familles d'éléments (les colonnes).

Elle *augmente de gauche à droite* au sein des périodes (les lignes) du tableau périodique.

L'électronégativité inclut la propriété d'un atome à attirer vers lui les électrons des liaisons établies avec d'autres atomes (= affinité électronique).

Indices d'électronégativité										
↑										
I A	II A		III A	IV A	V A	VI A	VI A			
H 2.1										
Li 1.0	Be 1.5		B 2.0	C 2.5	N 3.0	O 3.5	F 4.0			
Na 0.9	Mg 1.2		Al 1.5	Si 1.8	P 2.1	S 2.5	Cl 3.0			
K 0.8	Ca 1.0		Ga 1.6	Ge 1.8	As 2.0	Se 2.4	Br 2.8			
Rb 0.8	Sr 1.0		In 1.7	Sn 1.8	Sb 1.9	Te 2.1	I 2.4			
Cs 0.7	Ba 0.9		Tl 1.8	Pb 1.8	Bi 1.9	Po 2.0	At 2.2			
Fr 0.7	Ra 0.9									

Soit la liaison A-B (avec B plus électronégatif que A).



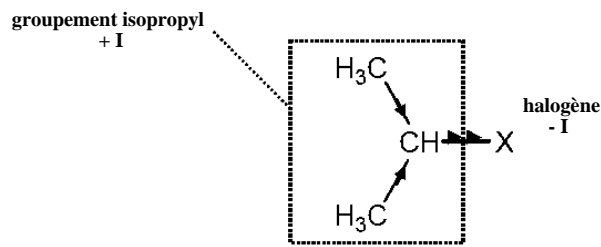
On dit que : A est polarisé positivement (électropositif) = **électrodonneur**

B est polarisé négativement (électronégatif) = **électroattracteur**

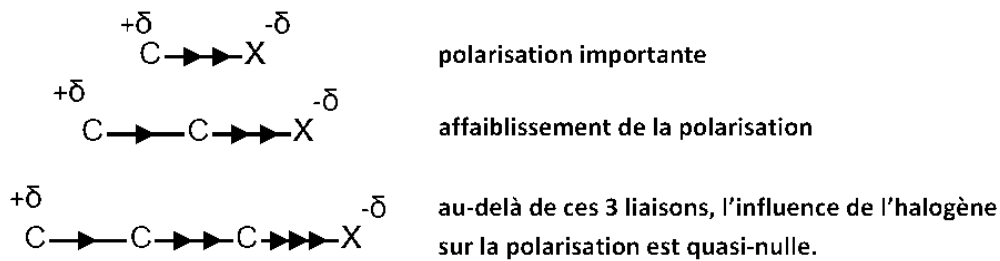
Classement des effets inductifs

Effet inductif électroattracteur (-I _s)	Effet inductif électrodonneur (+I _s)
Référence C-H	
Concerne les atomes ou groupes d'atomes électronégatifs $-F > -Cl > -Br > -I$ $-NO_2 > -OH > -OCH_3 > -NH_2$	Concerne les atomes ou groupes d'atomes électropositifs (= d'électronégativité + faible que l'atome de carbone) $-Na > -Mg$ $-C(CH_3)_3 > -CH(CH_3)_2 > -C_2H_5 > -CH_3$

Exemple

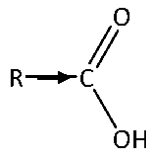


On considère qu'il n'y a plus d'effet au-delà de **3 liaisons** :



Application : Force des acides

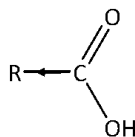
- **R donneur d'e- (+I)** : acidité diminue



La densité électronique augmente au niveau de l'hydroxyle. L'atome d'oxygène retient mieux le proton

acidité \searrow (pK_a) \nearrow

- **R attracteur d'e- (-I)** : acidité augmente



La densité électronique diminue au niveau de l'hydroxyle. L'atome d'oxygène retient moins le proton, départ du proton facile

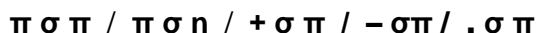
acidité \nearrow (pK_a) \searrow

2. Effets Mésomères (M)

Cet effet **s'applique aux liaisons π** , qu'elles soient localisées entre deux atomes ou délocalisées pour former des molécules conjuguées ainsi qu'aux doublets libres **n** contigus à une double liaison.

Les effets mésomères sont dus à la **délocalisation des électrons π et n**.

Ce phénomène existe dans des systèmes dits conjugués (on parle de conjugaison)



Il modifie les propriétés chimiques de la molécule.

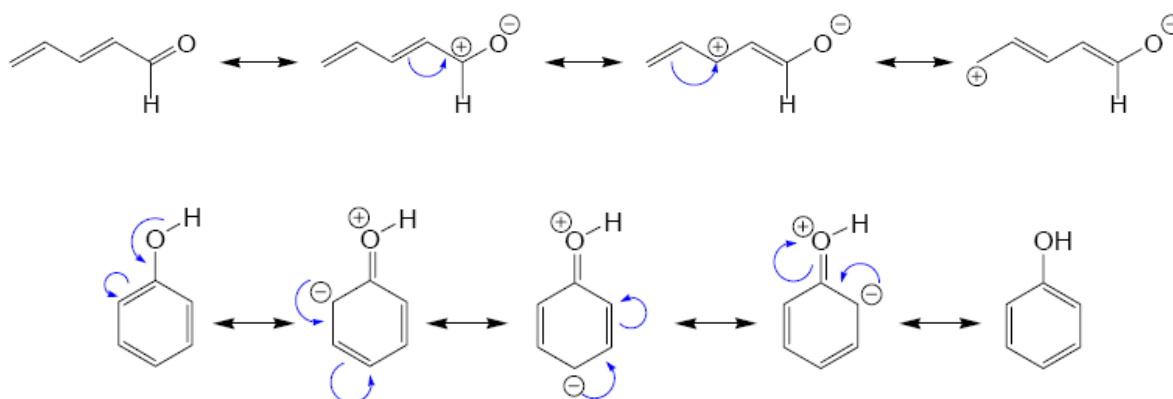
A nouveau, on note deux types d'effets mésomères. Les effets **donneurs** d'électrons (+M) et les effets **attracteurs** d'électrons (-M).

Groupements à effets mésomères

<i>Donneur (+M)</i>			<i>Attracteur (-M)</i>		
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				

Dans une molécule lorsqu'il y'a conjugaison, celle-ci peut être représentée par plusieurs formules électroniques appelées formes limites ou formes mésomères.

Exemple :



L'écriture de ces formes mésomères permet de mieux comprendre ou vont agir un électrophile et un nucléophile. En effet, un nucléophile, espèce riche en électrons, ira réagir sur les positions pauvres en électrons c'est-à-dire la ou l'on a des charges positives.

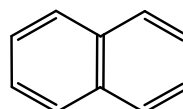
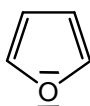
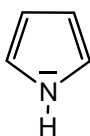
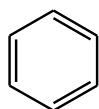
3. Aromaticité

Définition de l'aromaticité : **Règle de Huckel**

Une molécule est aromatique si :

- elle est **cyclique**
- elle est **conjuguée**
- elle est **plane**
- elle possède un total de **(4m+2) électrons π ou n** délocalisables
(m étant un entier : 0, 1, 2, 3...)

Exemples



Intermédiaires Réactionnels

1. Nucléophile et Electrophile

Les notions de nucléophilie et de basicité sont deux concepts liés qui traduisent l'aptitude d'un élément à céder un doublet électronique ou non.

De même électrophilie et acidité sont liées. Cependant les notions de basicité et d'acidité sont des concepts thermodynamiques caractérisés par des constantes d'équilibre alors que nucléophilie et électrophilie sont des concepts cinétiques.

Ainsi, un **nucléophile** est un réactif capable de céder un doublet d'électron et qui réagit rapidement et un **électrophile** est un accepteur de doublet qui réagit vite.

D'une façon générale un nucléophile est un centre à forte densité électronique et un électrophile un centre pauvre en électrons.

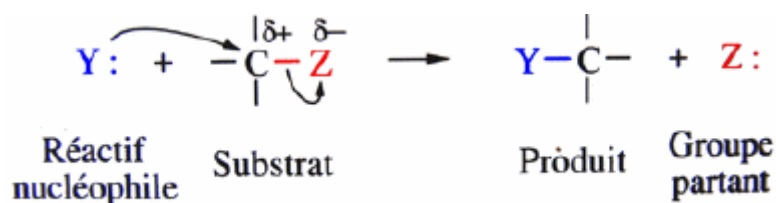
2. Les intermédiaires réactionnels

L'écriture du bilan d'une réaction ne renseigne pas sur les différentes étapes permettant la transformation des réactifs en produits. Il peut y avoir plusieurs **étapes élémentaires** et un certain nombre d'**intermédiaires réactionnels** formés pendant la réaction. Un **mécanisme réactionnel** correspond à la succession d'**étapes élémentaires** ayant lieu lors du passage des réactifs aux produits. Les **intermédiaires réactionnels** sont des espèces chimiques qui se forment entre 2 étapes élémentaires, ils sont très peu stables et ont une durée de vie très courte.

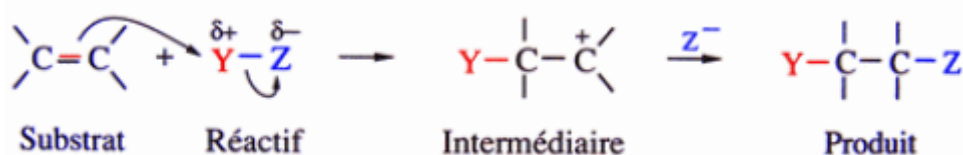
2.1. Classification des réactions

D'un point de vue bilan, on peut classer les réactions chimiques en 4 groupes :

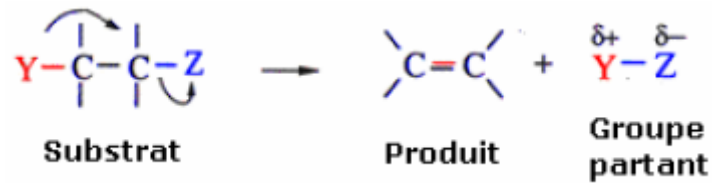
- **Réactions de Substitution** : une liaison σ est remplacée par une autre liaison σ



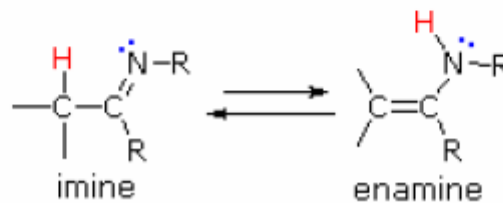
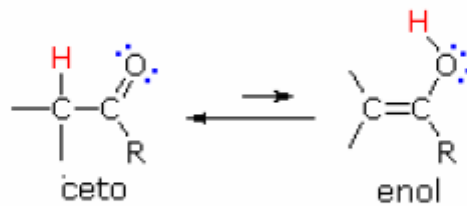
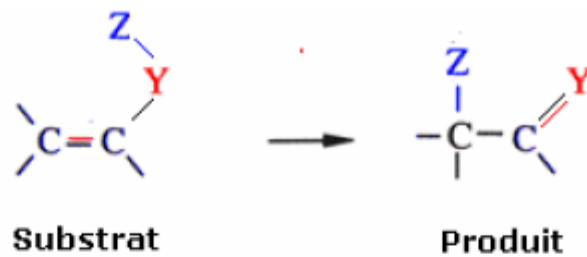
- **Réactions d'Addition** : 1 liaison π est rompue, 2 liaisons σ formées



- **Réactions d'élimination** : formation d'une liaison π



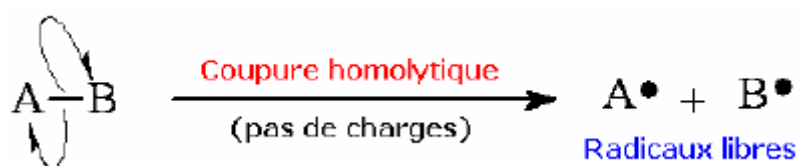
- **Réactions de transposition (ou réarrangement)** : déplacement d'atomes (tautomérie)



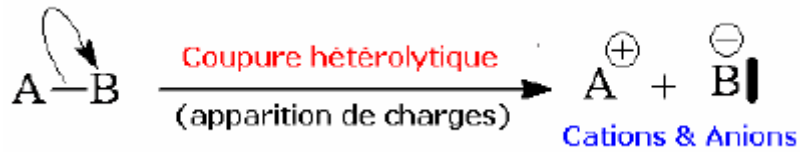
2.2. Aspect électronique : Intermédiaires réactionnels

La coupure de liaison σ : Il existe 2 types de coupure des liaisons σ selon les conditions de la réaction.

- **Coupure homolytique** : rupture symétrique de la liaison covalente (formation de radicaux). Cette rupture est initiée, le plus souvent, par des radiations U.V.



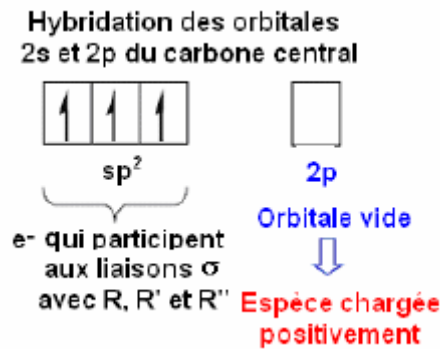
- **Coupure hétérolytique** : rupture dissymétrique de la liaison covalente (passage par des intermédiaires ioniques : cations et anions).



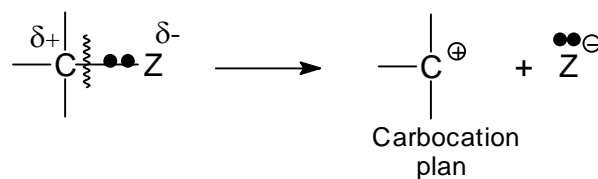
De nombreuses réactions en chimie organique évoluent par l'intermédiaire d'espèces carbonées que l'on peut classer en trois groupes (carbocations, carbanions et radicaux):

1. Les carbocations

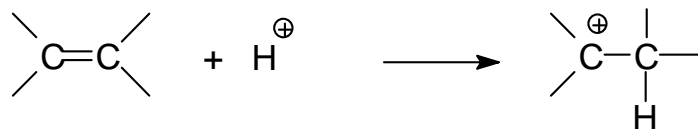
Ce sont des cations dont la charge électronique positive est portée par un atome de carbone.



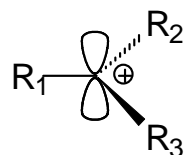
Sont obtenus lors de la *rupture hétérolytique* d'une liaison C-Z où l'élément Z est plus électro-négatif que le carbone.



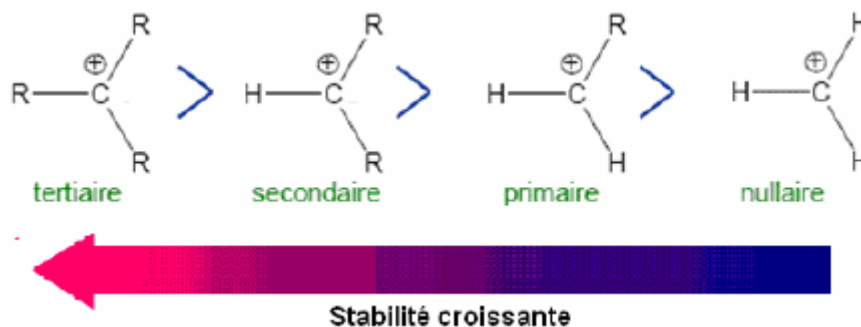
On les obtient aussi lors de la protonation d'un alcène :



* Un carbocation est plan, l'atome de carbone est hybridé sp^2 : il y a une orbitale vide orthogonale au plan des trois liaisons partant de l'atome de carbone.



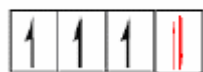
Possédant un déficit électronique, les carbocations sont très réactifs et leur énergie est élevée. Des effets inductifs ou mésomères donneurs des groupements R (+I, +M) peuvent les stabiliser en diminuant leur déficit électronique mais ce sont des espèces instables et non isolables.



2. Les carbanions

Ce sont des anions dont la charge négative est portée par un atome de carbone.

Hybridation des orbitales
2s et 2p du carbone central



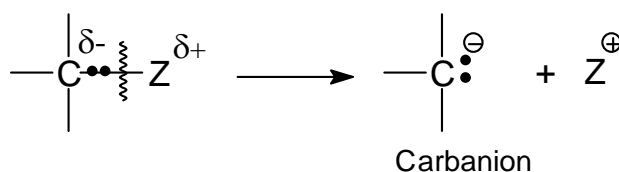
$4sp^3$

e^- qui participent
aux liaisons σ
avec R, R' et R''

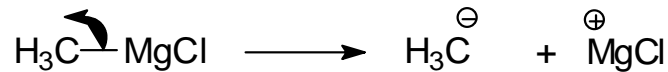
Paire d'électrons
non-liants

↓
Espèce chargée
négativement

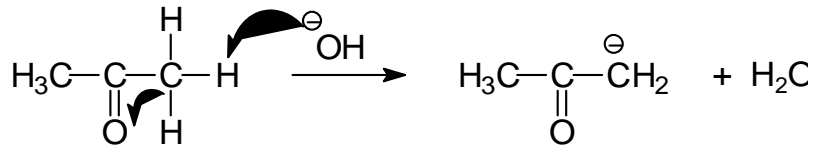
Sont obtenus lors de la *rupture hétérolytique* d'une liaison C-Z telle que l'élément Z est moins électronégatif que le carbone.



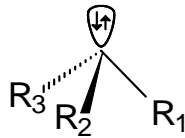
Ils résultent le plus souvent de la rupture des liaisons C-Métal.



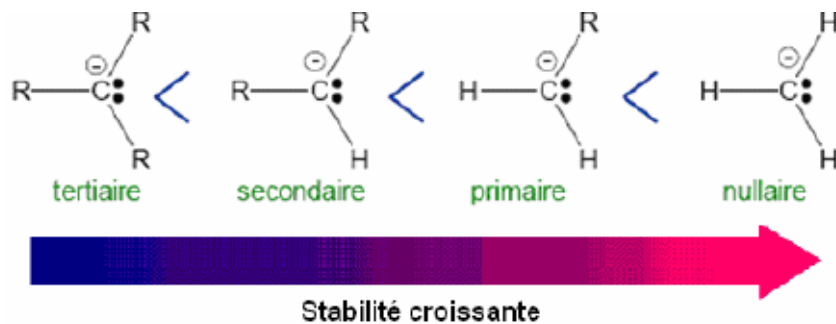
Mais, ils sont formés également par arrachement d'un proton (lié à un carbone activé).



Ils ont une géométrie tétraédrique (structure pyramidale) donc hybridation sp^3 .



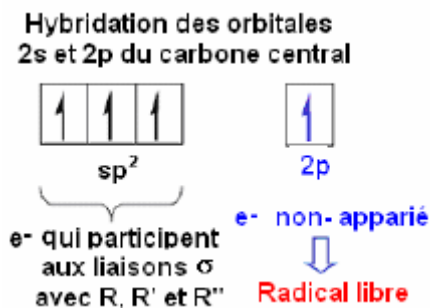
Les carbanions sont des espèces très instables de haute énergie et non isolables. Ils possèdent un excédent électronique et une charge négative; une de leurs orbitales possède un doublet d'électrons. Les groupements R, par leur effet donneur (+I) augmentent l'excédent électronique et déstabilisent l'espèce. Un effet attracteur (-I) a l'effet inverse. La délocalisation de la charge négative par mésomérie est un facteur stabilisant comme pour les carbocations.



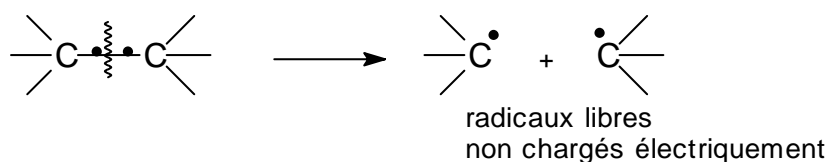
Le carbanion, lorsqu'il est engagé dans un système mésomère acquiert alors une géométrie plane.

3. Les radicaux

Ce sont des atomes neutres possédant un électron célibataire dans une orbitale atomique.



Sont obtenus lors de la *rupture homolytique* de liaison peu polarisées C-C ou C-H. On les obtient par chauffage (craquage) ou par irradiation avec parfois la présence d'un initiateur de radicaux.



La stabilité des radicaux carbonés est analogue à celle des carbocations, c'est-à-dire que des effets inductifs ou mésomères donneurs (+I, +M) peuvent les stabiliser en diminuant leur déficit électronique. Comme les carbocations, ils sont en général plans ce qui correspond à un carbone sp^2

