



MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT
SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE



ECOLE NORMALE SUPERIEURE D'ORAN
E.N.S.O

COURS DE CHIMIE ORGANIQUE

Destiné aux étudiants de 3^{ème} année

FILIERE : PHYSIQUE

DEPARTEMENT DE SCIENCES EXACTES

Réalisé par :

Dr. DEHAR MOKHTARIA

2019-2020

DEDICACE

A ma chère famille.

A mes chers collègues.

A mes chers enseignants

A mes chers étudiants

Avant-propos

La chimie organique est un domaine de la chimie qui est consacré à l'étude des molécules contenant du carbone, celle-ci pouvant concerner leurs structures, leurs propriétés, leurs compositions ainsi que leurs réactions et leurs modes de préparation. Elle représente la base de la biochimie qui porte sur l'étude des molécules d'origine naturelle et de leurs interactions. Elle donne lieu à de nombreuses applications dans le monde industriel (industries des matériaux, des colorants, des médicaments...etc), ce qui lui confère un rôle économique de premier plan.

La rédaction de ce cours, dédié à la chimie organique, a pour but de présenter les notions de base relatives à la chimie organique générale. Ce manuel est destiné aux étudiants de troisième année de sciences exactes de la filière physique. Il intéressera également les étudiants dans d'autres domaines tels que le génie des procédés, l'industrie pétrochimique, la biologie et la pharmacie. La consultation de ce manuel ne nécessite pas de connaissances importantes en chimie organique. Ce cours est structuré en quatre chapitres :

- I. Nomenclature en chimie organique**
- II. Isomérisation et stéréoisomérisation**
- III. Structures électroniques des molécules.**
- IV. Les réactions et leurs mécanismes.**

J'espère que les étudiants trouveront, dans ce cours, un bon support pédagogique susceptible de les initier aux fondements de la chimie organique.

Sommaire

CHAPITRE I NOMENCLATURE EN CHIMIE ORGANIQUE

1- Définition de la chimie organique	1
2- Formules des composés organiques	1
3- Classification des atomes de carbone.....	2
4- Nomenclature en chimie organique	2
4-1- Hydrocarbures aliphatiques acycliques	3
4-1-1- Hydrocarbures saturés	3
4-1-2- Hydrocarbures saturés ramifiés	3
4-2- Hydrocarbures insaturés acycliques	6
4-2-1- Hydrocarbures à doubles liaisons : alcènes	6
4-2-2- Hydrocarbures à triples liaisons : alcynes.....	7
4-2-3- Hydrocarbures avec doubles et triples liaisons.....	7
4-3- Hydrocarbures monocycliques saturés	7
4-4- Hydrocarbures monocycliques insaturés	8
4-5- Hydrocarbures monocycliques aromatiques.....	8
4-6- Fonctions chimiques	9
4-6-1- Alcools	11
4-6-2- Ethers	11
4-6-3- Ethers cycliques	11
4-6-4- Aldéhydes	12
4-6-5- Cétones	12
4-6-6- Acides carboxyliques.....	12
4-6-7- Amines	13

CHAPITRE II ISOMERIE ET STEREOISOMERIE

1- Classification des isomères et stéréoisomères.....	14
2- Isomérisation plane ou isomérisation de constitution.....	14
2-1- Isomérisation de fonction	14
2-2- Isomérisation de position	15
2-3- Isomérisation de squelette ou de chaîne	15
3- Stéréoisomérisation	15
3-1- Représentation conventionnelle des molécules organiques	15
3-1-1- Représentation perspective (ou perspective cavalière).....	15
3-1-2- Représentation projective ou convention de Cram.....	16
3-1-3- Projection de Newman.....	16
3-1-4- Projection de Fisher	17

3-2- Isomères de configuration	18
3-3- Isomérisation géométrique ou isomérisation (Z/E).....	18
3-4- Règles de priorité de CIP (Cahn, Ingold et Prelog).....	19
3-5- Isomérisation optique et énantiomérisation	22
3-5-1- Définition des critères de chiralité.....	22
3-5-2- Détermination des Configurations absolues R ou S	23
3-5-3- Molécules comportant plusieurs carbones asymétriques C*	26
3-5-4- Nomenclature thréo-érythro.....	28
3-5-5- Composés comportant des centres asymétriques et des doubles liaisons donnant lieu à l'isomérisation Z et E.....	29
3-5-6- Composés optiquement actifs sans carbones asymétriques.....	30
3-5-7- Activité optique	31
3-6- Prochiralité	32
3-6-1- Atomes prochiraux / énantiotopie.....	33
3-6-2- Atomes prochiraux / diastérotopie	33
3-6-3- Atomes non prochiraux / homotopie	33
3-6-4- Faces prochirales et symétrie.....	34
4- Isomérisation de conformation	35
4-1- Etude conformationnelle des composés acycliques (éthane, butane).....	35
4-2- Etude conformationnelle du cyclohexane	36
4-3- Stabilité et conformation	37

CHAPITRE III

STRUCTURES ELECTRONIQUES DES MOLECULES

1- Propriétés physiques des molécules organiques	38
2- Effet inductif	39
2-1- Effet inductif électro-attracteur (-I).....	40
2-2- Effet inductif électro-donneur (+I)	40
2-3- Influence de l'effet inductif.....	41
2-3-1- Acidité et basicité des composés	41
3- Conjugaison, résonance et mésomérisation	43
3-1- Mésomérisation et résonance	43
3-2- La mésomérisation des systèmes insaturés	44
3-3- Aromaticité	45
3-4- Effet mésomère.....	45
3-4-1- Effet mésomère électro-donneur (+M)	46
3-4-2- Effet mésomère électro-attracteur (- M).....	46

CHAPITRE IV

LES REACTIONS ET LEURS MECANISMES

1- la réaction chimique	47
2- les intermédiaires réactionnels	47
2-1- Les carbocations	47

2-2- Les carbanions	48
2-3- Les radicaux.....	49
3- Le rôle du solvant dans les réactions chimiques	50
3-1- Les solvants non polaires ou apolaires	50
3-2- les solvants polaires aprotiques	50
4- Aspect thermodynamique et cinétique d'une réaction	51
4-1- Aspect thermodynamique. Energie de réaction.....	51
4-2- Aspect cinétique. Energie d'activation.....	52
4-2-1- Profils réactionnels : réactions élémentaires et réactions complexes	53
4-2-2- Catalyseur	54
5- Classification des réactions organiques	55
6- Mécanismes des réactions de substitution et d'élimination	56
6-1- Réaction de substitution nucléophile.....	56
6-2- Réaction d'élimination	59
6-3-Tableau comparatif des mécanismes SN_1 , E_1 , SN_2 et E_2	64
Références bibliographiques.....	65

CHAPITRE I

NOMENCLATURE EN CHIMIE ORGANIQUE

1- Définition de la chimie organique :

La chimie organique est la chimie des composés constitués d'atomes de carbone. Il existe aussi d'autres composés organiques contenant des atomes différents appelés hétéroatomes (comme l'oxygène (O) l'azote (N) l'halogène (Cl)). Certains métaux se trouvent également dans les molécules organiques.

2- Formules des composés organiques

2-1- Formule brute

A tout composé organique correspond une formule brute, par exemple : $C_xH_yO_z$, mais à une même formule brute correspondent en général plusieurs corps dit isomères. La formule brute est insuffisante pour définir un composé car elle ne précise pas selon quel type d'enchaînement sont liés les atomes.

2-2- Formule développée

La formule développée permet de distinguer les isomères. Elle donne les positions relatives des atomes dans les molécules.

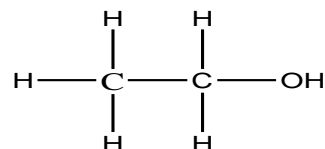
Exemple : $CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_3$
et $CH_3-O-CH_2-CH_2-CH_3$

sont deux isomères de même formule brute $C_4H_{10}O$

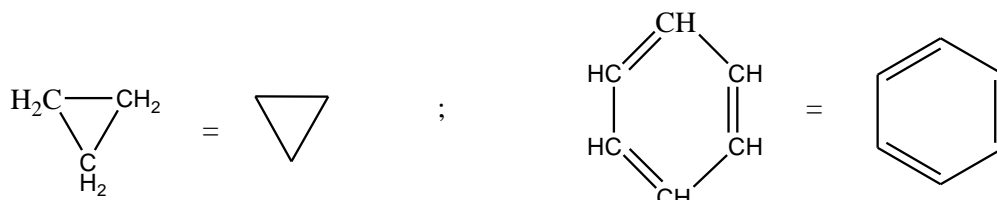
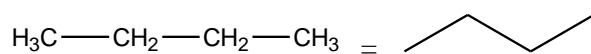
Il existe trois types de formules développées.

2-2-1-La formule semi-développée : représente toutes les liaisons de la formule développée sauf celle avec les atomes d'hydrogène CH_3-CH_2-OH .

2-2-2 La formule développée plane :

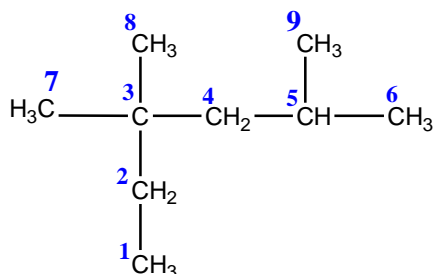


2-2-3-La formule topologique : la simplification peut être plus poussée dans l'écriture, spécialement des chaînes cycliques : seules les liaisons entre atome de carbone sont présentées.



3- Classification des atomes de carbone

Exemple :



- les atomes numérotés : ^1C ; ^6C , ^7C ; ^8C ; ^9C liés à un seul atome de carbone → sont des carbones primaires.

- les atomes numérotés: ^2C ; ^4C liés à deux atomes de carbone → sont des carbones secondaires.

- ^5C → est lié à trois atomes de carbone → est appelé carbone tertiaire.

- ^3C → est lié à quatre atomes de carbone est un atome de carbone quaternaire.

On peut avoir aussi un carbone nullaire dont la molécule n'est liée à aucun autre carbone qui est le méthane CH_4 .

4- Nomenclature en chimie organique

La nomenclature permet de :

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

4-1- Hydrocarbures aliphatiques acycliques

4-1-1- Hydrocarbures (H.C) saturés acycliques :

Les hydrocarbures sont des composés constitués d'atomes de carbone et d'hydrogène.

Les alcanes de formule générale C_nH_{2n+2} $n \in N^*$

Pour nommer un composé ou un produit on applique la nomenclature systématique recommandée par l'IUPAC (Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée). Ainsi pour nommer un hydrocarbure aliphatique on procède de la manière suivante : le nom de l'hydrocarbure est désigné par le préfixe correspondant au nombre de carbones de la chaîne suivi de la terminaison **ane**. D'après le tableau 1 ci-dessous

Tableau 1 : préfixe correspondant au nombre de carbones

Nombre de C	Préfixe	Nombre de C	Préfixe
1	Méth	8	Oct
2	éth	9	Non
3	Prop	10	Déc
4	But	11	Undéc
5	Pent	12	Dodéc
6	Hex	13	Tridéc
7	Hept		

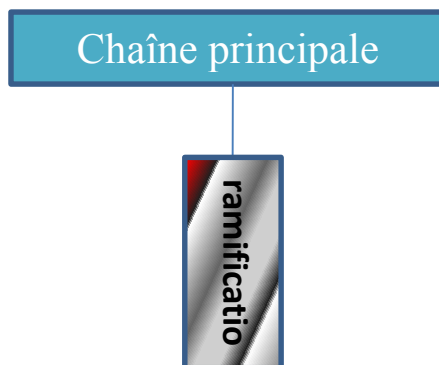
Exemple : $CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$ de formule brute C_4H_{10}

4 carbones : préfixe but : **butane**.

4-1-2- Hydrocarbures saturés ramifiés (alkyles)

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

Comme le montre le schéma suivant :



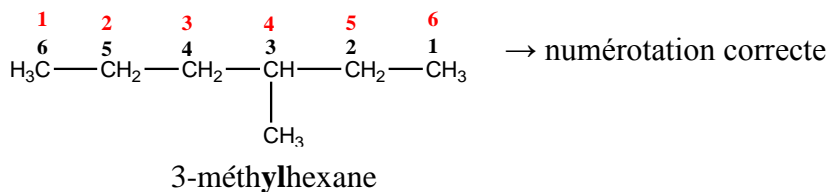
Un radical prend une terminaison en **yle**

Exemple : CH_3-CH_2- → **éthyle**.

a- Numérotation de la chaîne

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

Exemple :



- Dans le nom, les substituants ne prennent pas de **e**, la terminaison est **yl**, et ils sont placés avant le groupe principal.
- S'il y a plusieurs groupes substituants, ils sont placés par ordre alphasique (sans les préfixes multiplicateurs).
- S'il y a plusieurs fois le même groupe dans la molécule, on utilise un préfixe multiplicateur (voir le tableau 2).

Tableau 2 : les préfixes multiplicateurs.

Nb de substituants identiques	Préfixe
2	Di
3	Tri
4	Tétra

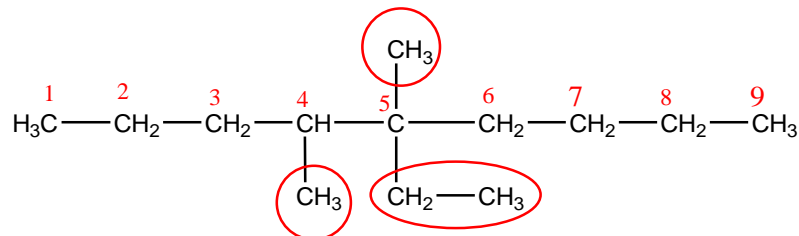
b- Indices et signes

Règles générales valables pour tous les composés :

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

Exemple : quelle est la nomenclature la plus correcte avec l'application des règles de l'IUPAC pour nommer la molécule suivante ?

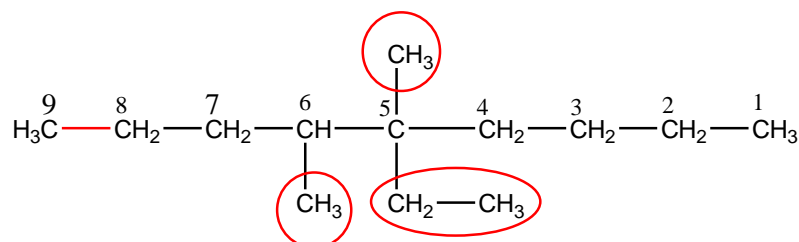
1- Numérotation de gauche vers la droite



5-éthyl-4,5-diméthylnonane

$$\text{Somme} = 5 + 4 + 5 = 14$$

2- Numérotation de droite vers la gauche



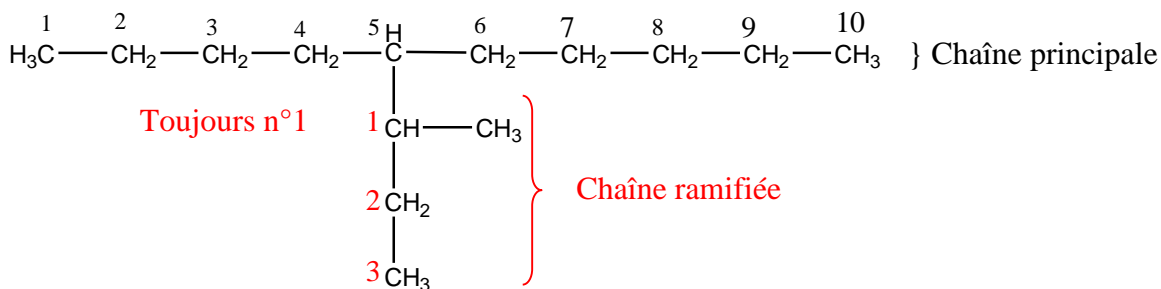
5-éthyl-5,6-diméthylnonane

$$\text{Somme} = 5 + 5 + 6 = 16$$

Réponse : le nom le plus correcte est le premier car il correspond à la somme des indices les plus petits.

c- Ramifications multiples

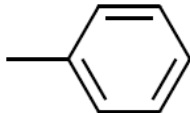
- Les chaînes latérales sont numérotées à partir du carbone lié à la chaîne principale.
- Si nécessaire, le nom de la chaîne secondaire est mis entre parenthèses.



5-(1-méthylpropyl) décane

- Certains groupes alkyles ramifiés portent un nom spécifique (voir le tableau 3)

Tableau 3 : Noms spécifiques des groupes alkyles

groupe méthyle.	$-\text{CH}_3$	-Me
groupe éthyle	$-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	-Et
groupe propyle	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	-Pr
groupe isopropyle	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	-iPr
groupe butyle (ou néobutyle)	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	-Bu (ou - nBu)
groupe isobutyle	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	-iBu
groupe sec-butyle	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH} \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array}$	-sBu
groupe tertibutyle	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	-tBu
groupe phényle		-Ph

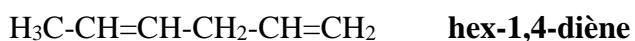
4-2- Hydrocarbures insaturés acycliques

4-2-1- Hydrocarbures à doubles liaisons : les alcènes

Les hydrocarbures contenant une double liaison $-\text{C}=\text{C}-$ correspondent à la formule générale des alcènes C_nH_{2n} dans laquelle le suffixe -ane de l'alcane correspondant est remplacé par le suffixe -ène.



S'il y a plusieurs doubles liaisons: lorsqu'il y a deux doubles liaisons, la terminaison sera diène ; lorsqu'il y a trois doubles liaisons, la terminaison sera triène.



N.B : dans le cas des composés insaturés, la chaîne principale n'est pas forcément la plus longue mais celle qui contient le plus d'insaturations

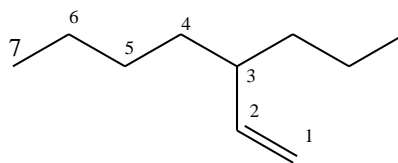
↗ Cas d'un substituant à double liaison

- Terminaison : ényle (ényl dans le nom)

$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-$ vinyle (et non éthényle)

$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-$ allyle (et non prop-2-ényle)

Exemple :



3-propylhept-1-ène

4-2-2- Hydrocarbures à triples liaisons : $-\text{C}\equiv\text{C}-$ les alcynes ($\text{C}_2\text{H}_{2n-2}$)

Lorsque l'hydrocarbure est composé de trois liaisons $-\text{C}\equiv\text{C}-$ le suffixe $-\text{ane}$ est remplacé par le suffixe $-\text{yne}$.

$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ **pent-1-yne**

- S'il y a plusieurs triples liaisons :

Avec deux : diyne ; avec trois : triyne

↗ **Cas d'un substituant à triple liaison**

Terminaison : ynyle

$\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-$ **but-2-ynyle**

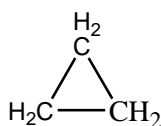
4-2-3- Hydrocarbures avec doubles et triples liaisons

La terminaison utilisée pour une double liaison est **ène** et celle pour une triple liaison est **yne**. La double liaison doit avoir l'indice le plus bas.

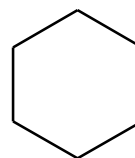
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$ **pent-1-ène-4-yne**

4-3- Hydrocarbures monocycliques saturés

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



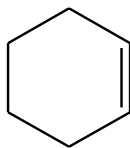
Cyclopropane



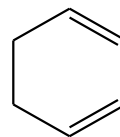
Cyclohexane

4-4- Hydrocarbures monocycliques insaturés

Comme un monocycle saturé avec une terminaison **ène, diène, ye, diyne...**etc



cyclohexène

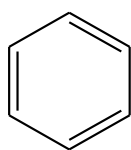


cyclohex-1,3-diène

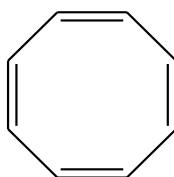
4-5- Hydrocarbures monocycliques aromatiques

Un composé mono- ou polycyclique et aromatique lorsque :

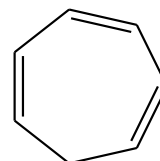
- 1- Il possède des doubles liaisons alternées.
- 2- Il comprend $(4n + 2)$ électron π ; n étant un nombre entier.



;



;



Alternative
 $(4n + 2) \text{ é } \pi$

Oui

Oui



aromatique

Oui

Non



Non aromatique

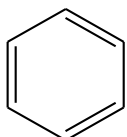
Non

Oui

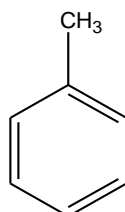
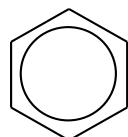


Non aromatique

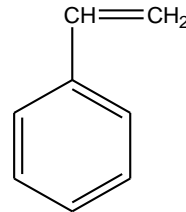
La plupart des hydrocarbures monocyclique aromatiques ont un nom non systématique



Benzène



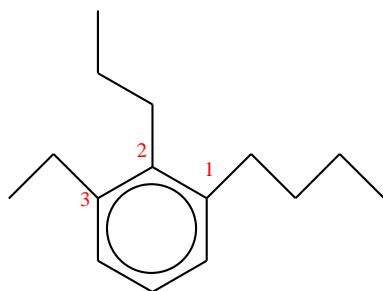
Toluène



styrène

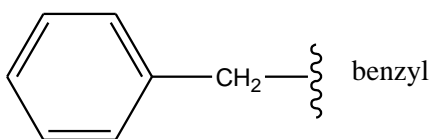
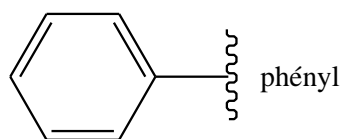
4-5-1- substitution du cycle

- La substitution est indiquée par des nombres.
- Les substituants ont les indices les plus bas possibles. Si un choix subsiste, on prend l'ordre alphabétique



1-butyl-3-éthyl-2-propylbenzène

4-5-2- Radicaux aromatique



4-6- Les fonctions chimiques

Ce sont des atomes ou groupes d'atomes qui caractérisent une famille des composés organiques et qui déterminent l'ensemble de ses propriétés ainsi ses réactivités.

- **détermination du nom d'une molécule fonctionnalisée**
 - 1- Déterminer la fonction principale : suffixe
 - 2- Déterminer la structure de base : chaîne ou cycle
 - 3- Numéroté
 - 4- Nommer les substituants
 - 5- Assembler les noms des substituants selon l'ordre alphabétique
- Les différents groupes fonctionnels sont classés dans le tableau 3 selon l'ordre de priorité.
- On choisit comme groupe principal celui qui se trouve le plus haut dans le tableau 3. Il est désigné par le suffixe correspondant.
- Tous les autres groupes sont désignés par préfixes.

Exemple

Fonction principale : cétone, terminaison one.

Chaîne principale : celle portant la fonction principale, 6 Carbone : hex.

Numérotation : 2

Nom : hexan-2-one

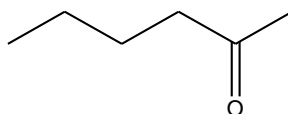
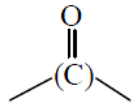


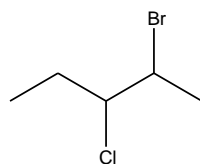
Tableau 3 : Suffixes et préfixes utilisés pour désigner quelques groupes fonctionnels importants. Les groupes présentés dans ce tableau sont rangés dans l'ordre décroissant de priorité.

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

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

NB : les halogènes ne sont jamais prioritaires, ils sont toujours désignés par des préfixes.

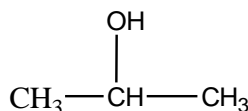
-F fluoro -Br bromo
-Cl chloro -I iodo



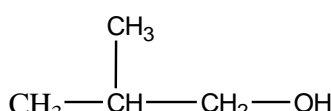
2-bromo-3-chloropentane

4-6-1- Alcools R-OH

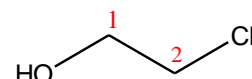
- **Groupe principal : suffixe = ol**



propan-2-ol

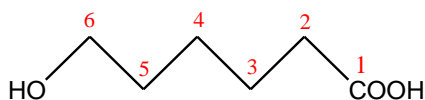


2-méthylpropan-1-ol



2-chloroéthan-1-ol

- **Si le groupe est secondaire : préfixe = hydroxy-**

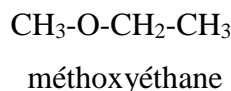


Acide 6-hydroxyhexanoïque

4-6-2- Ethers R-O-R'

Ils sont considérés comme des dérivés des alcools dans lequel le proton hydroxylique du -OH est remplacé par un groupe -R'.

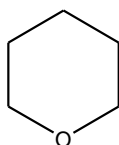
- Les éthers ne sont pas un groupe prioritaire et ils sont toujours désignés par le préfixe : oxy-
- La chaîne la plus longue est le groupe principal R.
- Le radical restant, R', est dérivé de l'alcool correspondant.



Groupe principal : alcool \Rightarrow -ol
Groupe secondaire : éther \Rightarrow oxy-
 \Rightarrow 2-éthoxyéthanol

4-6-3- Ethers cycliques

Ils sont nommés avec le préfixe oxa- qui indique qu'un carbone de cycle a été remplacé par un oxygène et suivi par la nomenclature des cyclohexanes.

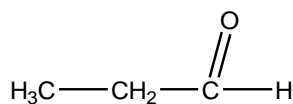


oxacyclohexane

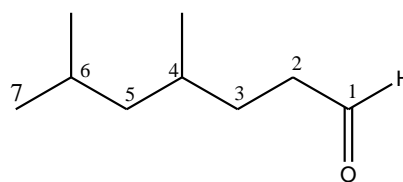
-La numérotation commence par l'hétéroatome.

4-6-4- Aldéhydes RCHO

- Groupe principal : suffixe = -al

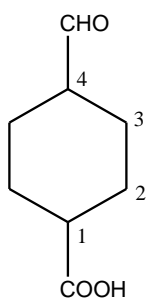


propanal



4,6-diméthylheptanal

- Pour le groupe secondaire : préfixe = formyl



acide 4-formylcyclohexanecarboxylique

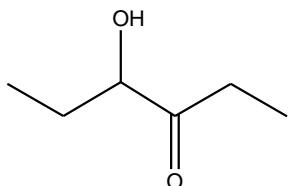
Groupe principal : acide carboxylique

Groupe secondaire : aldéhyde = formyl-

Groupe de base : cyclohexane

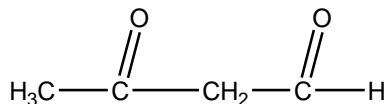
4-6-5- Cétones R-CO-R'

- Groupe principal : suffixe = -one



4-hydroxyhexan-3-one

- Groupe secondaire : préfixe = **oxo-**

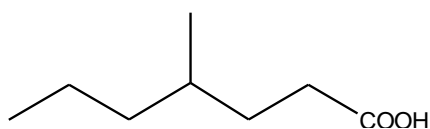


3-oxobutanal

4-6-6- acides carboxyliques R-COOH

Groupe principal : suffixe = acide...oïque

acide...carboxylique



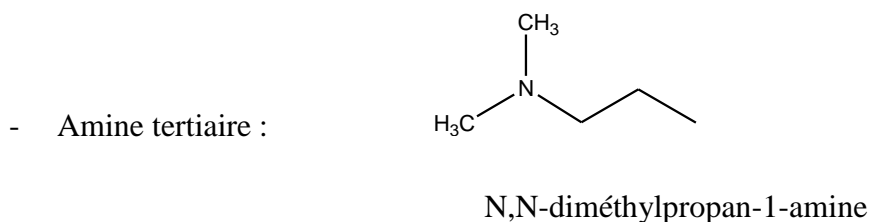
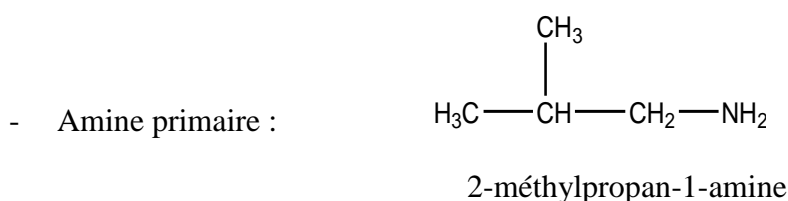
Acide 4-méthylheptanoïque

4-6-7- Amines

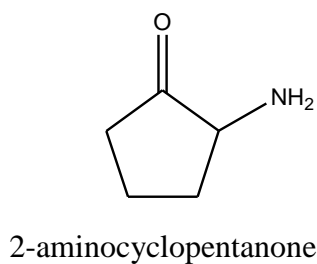
Il existe trois classes d'amines selon le degré de substitution de l'azote.



- Pour nommer une molécule contenant l'atome d'amine, il faut indiquer la position du groupe fonctionnel pour les amines secondaire et tertiaire.
- Le groupe alkyle le plus important est choisi comme structure de base
→ suffixe = -amine
- Les groupes restants comme substituants à la suite de lettre N- ; N,N-



- Groupe secondaire : préfixe = amino-



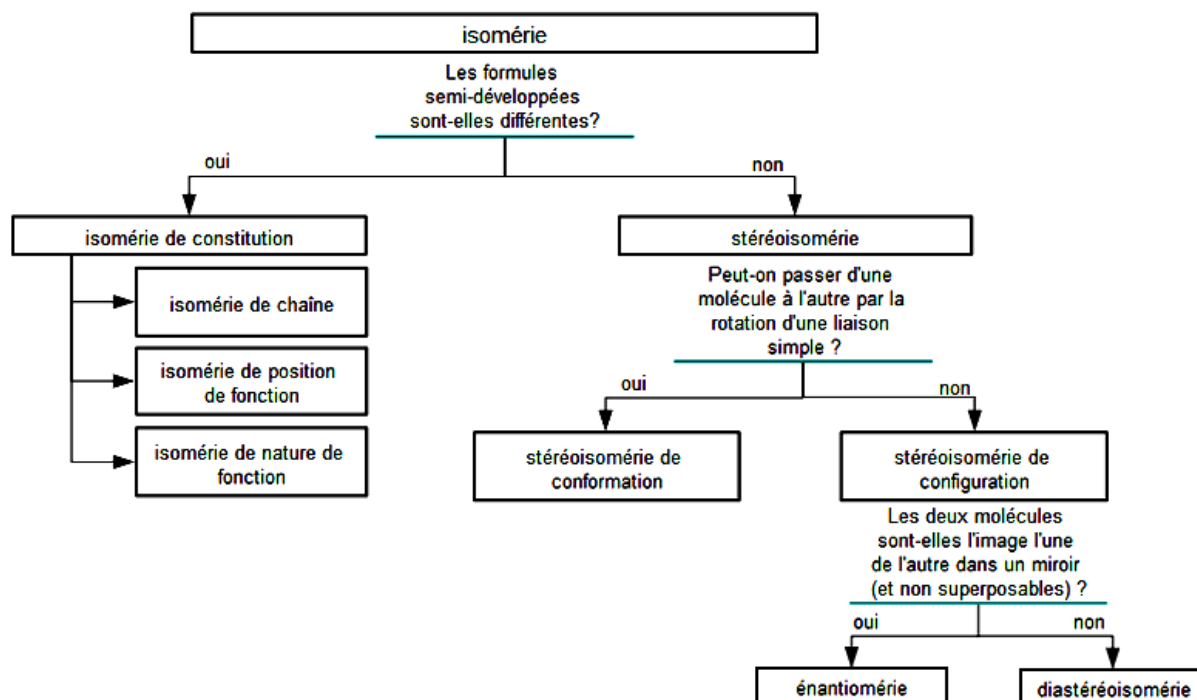
CHAPITRE II

ISOMERIE ET STEREOCHIMIE

1- Classification des isomères et stéréoisomères

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 l'arrangement des atomes dans l'espace (stéréoisomérisation)

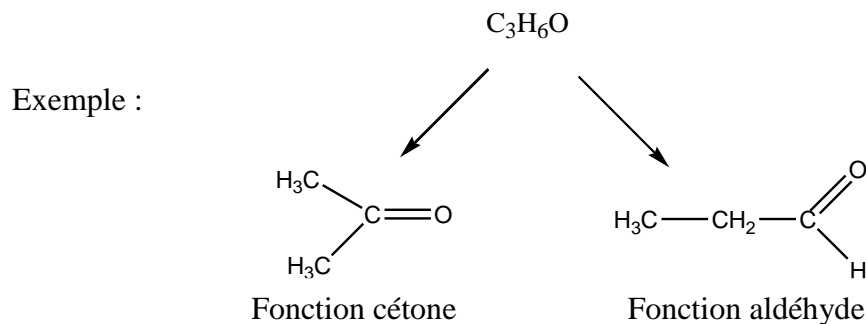


2- Isomérisation plane ou isomérisation de constitution

On appelle isomérisation de constitution, deux molécules qui possèdent la même formule brute mais ont des formules développées planes différentes. Les isomères ont des propriétés physiques, chimiques et biologiques différentes.

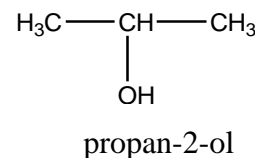
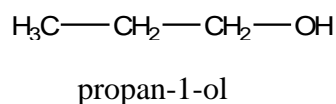
On distingue trois types d'isomérisation :

2-1- Isomérisation de fonction : les isomères de fonction ont des groupements fonctionnels différents.



2-2- Isomérisation de position : les isomères de position ont la même fonction, mais le groupement fonctionnel ou une insaturation est porté par des carbones différents de la chaîne carbonée.

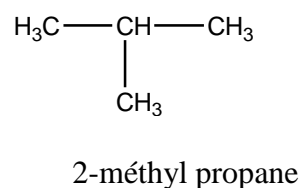
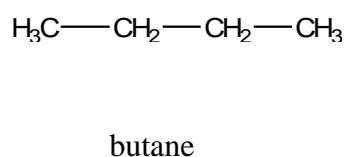
Exemple : C_3H_8O



2-3- Isomérisation de squelette ou de chaîne :

L'enchaînement des atomes sur le squelette du carbone est différent.

Exemple : C_4H_{10}



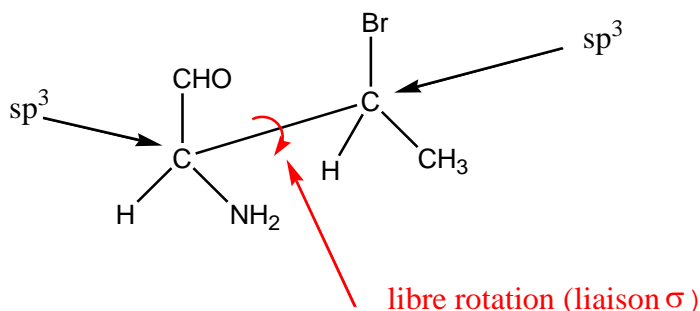
3- Stéréoisomérisation

Ce sont des isomères qui ont la même formule développée plane mais qui diffèrent par l'arrangement spatial (disposition géométrique) de leurs atomes.

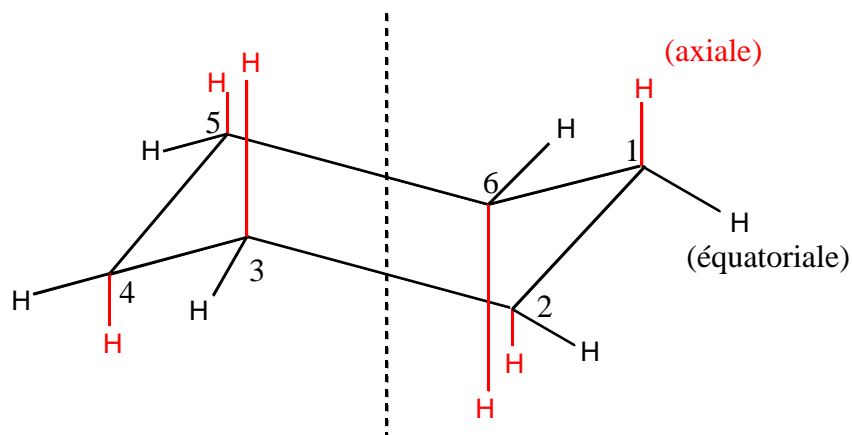
3-1- Représentation conventionnelle des molécules organiques

Une représentation dans l'espace des stéréo-isomères nécessite l'introduction d'un mode de représentation dans l'espace.

3-1-1- Représentation perspective (ou perspective cavalière)

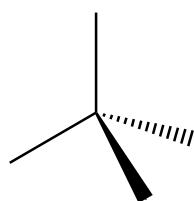


La représentation en perspective est essentiellement utilisée pour des molécules cycliques.



3-1-2- Représentation projective ou convention de Cram

Elle consiste à représenter une liaison par convention

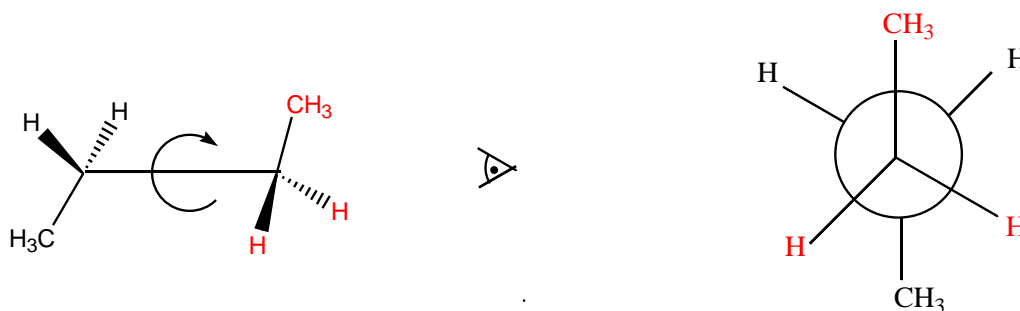


- liaison dans le plan du papier
- ▲ liaison en avant plan du papier
- liaison en arrière plan du papier

3-1-3- Projection de Newman

Dans la représentation de Newman, la molécule est regardée dans l'axe d'une liaison simple C-C entre deux atomes de carbone voisins. Les liaisons issues des deux atomes sont projetées sur un plan perpendiculaire à l'axe de liaison étudiée.

- Les liaisons de l'atome le plus proche (de l'observateur) sont représentées par des segments partant du même point, formant des angles de 120° .
- Le second carbone (le plus éloigné de l'observateur) éclipse par le premier, est représenté par un cercle. Les liaisons de cet atome sont représentées par des segments s'arrêtant à la périphérie du cercle.

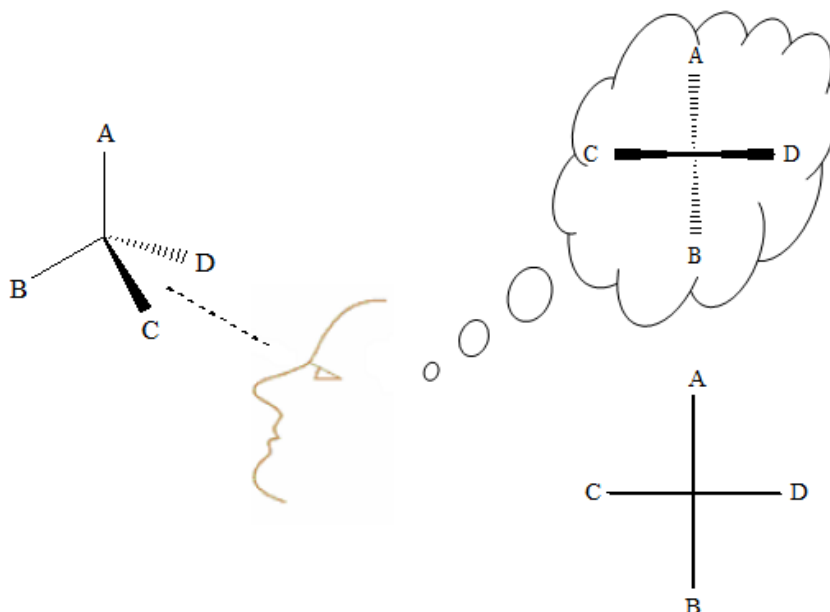


Cette projection de Newman d'un composé organique permet d'étudier ses différentes conformations par plusieurs rotations autour d'une liaison simple C-C.

3-1-4- Projection de Fisher

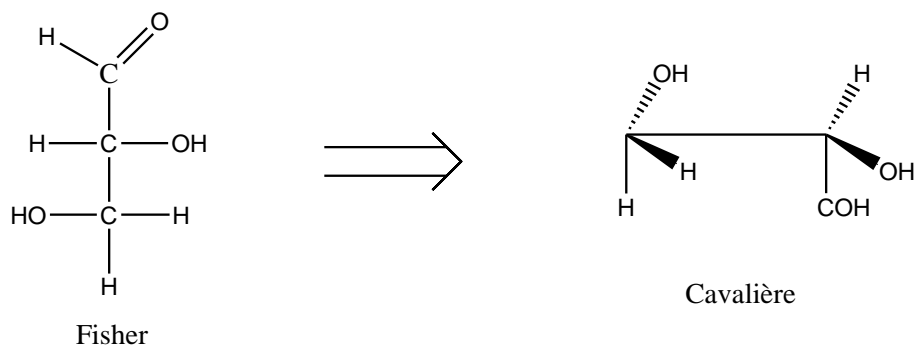
En projection de Fisher, les liaisons sont représentées par des traits pleins verticaux et horizontaux, selon les conventions suivantes :

- Les traits verticaux représentent les liaisons en arrière du plan de la figure.
- Les traits horizontaux représentent les liaisons en avant du plan de la figure
- La chaîne carbonée la plus longue est placée verticalement et numérotée de haut en bas.
- Le chaînon de plus faible, (le plus souvent associé au carbone le plus oxyde) est placé en haut.



Cette représentation est utilisée essentiellement en biochimie pour représenter les sucres et les acides aminés.

Exemple : représentation d'un triose en Fisher et en représentation cavalière.



3-2- Les isomères de configuration :

Ce sont des molécules ayant la même composition, les mêmes liaisons atomiques mais différentes par la disposition particulière des atomes constituant la molécule dans l'espace. Ce sont donc des molécules différentes que l'on peut isoler et il n'est pas possible de passer d'un isomère à un autre sans réaliser la rupture d'au moins une liaison.

Il existe deux types d'isomérisation de configuration

- Isomérisation géométrique (Z/ E) et cis/ trans)
- Isomérisation optique (S/ R)

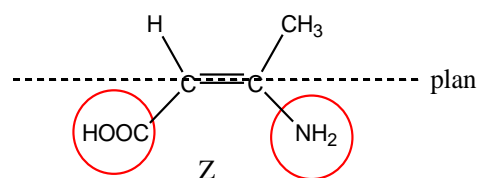
3-3- Isomérisation géométrique ou isomérisation (Z/E)

Il s'agit donc d'un cas particulier d'isomérisation possible dans une molécule comportant une double liaison entre les deux carbones liés à des atomes ou groupes chimiques différents. Cette double liaison empêche la libre rotation. Ce sont donc des diastéréoisomères (Z/ E) ayant des propriétés physico-chimiques différentes (comme la température d'ébullition).

3-3-1- la configuration Z :

Caractérise les diastéréoisomères dont les groupes prioritaires sont du même côté du plan formé par la double liaison.

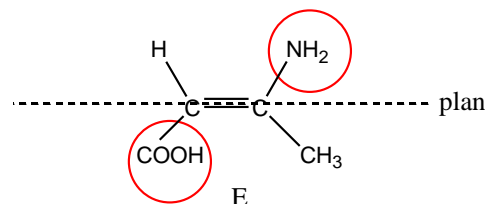
Z (nom allemand Zusammen signifie « ensemble »)



➤ la configuration E :

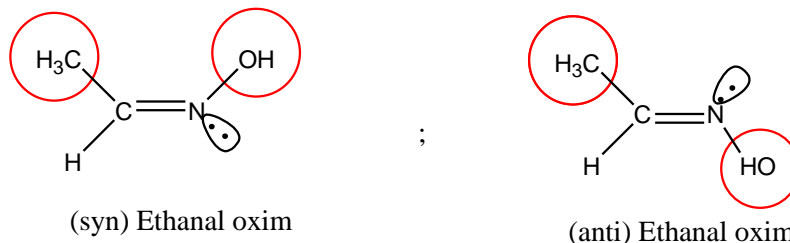
Caractérise les diastéréoisomères dont les groupes prioritaires sont du côté opposé de l'autre par le plan formé par la double liaison.

(E vient de l'allemand entgegen signifie « opposé »)



NB : Il faut toutefois noter qu'il n'y a pas forcément concordance entre l'ancienne nomenclature (cis , trans) et la nouvelle (Z, E).

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

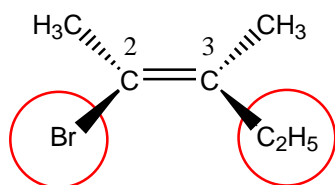


3-4- Règles de priorité de CIP (Cahn, Ingold et Prelog).

Le mode de classement des substituants par ordre de priorité est basé selon les règles de CIP (Cahn, Ingold et Prelog)

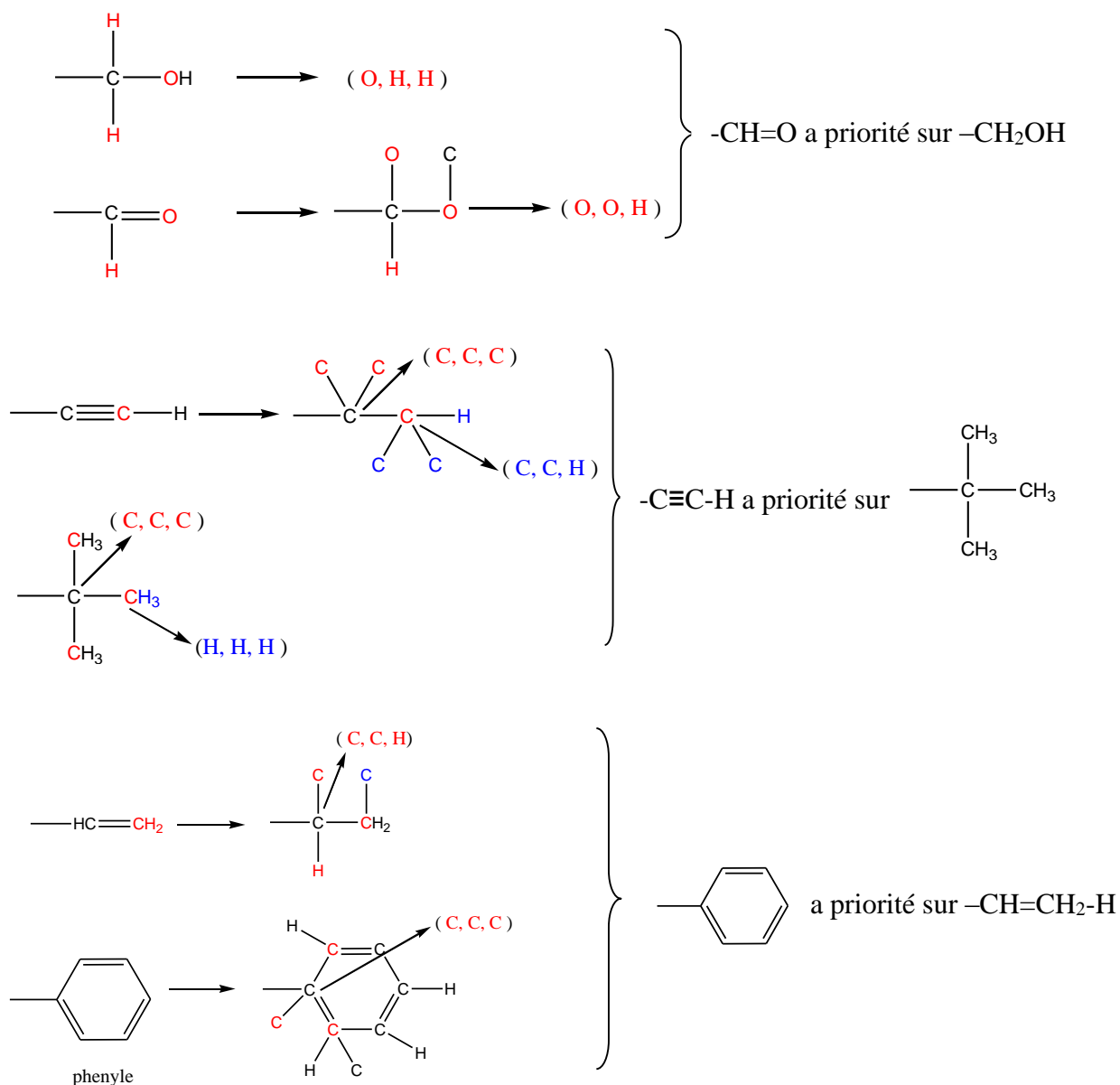
- **Règle 1** : plus le numéro atomique Z de l'atome relié au carbone Sp^2 est élevé, plus le substituant est prioritaire.
 $I_{53} > Br_{35} > Cl_{17} > F_9 > O_8 > N_7 > C_6 > H_1 > :$ (doublet libre)
- **Règle 2** : si deux atomes ayant même numéro atomique interviennent sur le même centre d'isomérisation, on regarde les autres atomes auxquels ils sont liés et la **règle 1** s'applique
 $-OCH_3 > -OH ; -CH_2CH_3 > -CH_3 ; -NHR > NH_2$

Exemple:



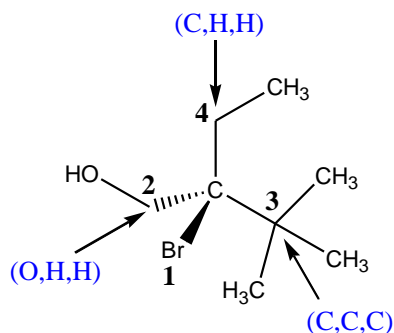
$C_2 : Br > CH_3 ; C_3 : C_2H_5 > CH_3$
 (Z) 2-Bromo-3-méthyl-pent-2-ène.

- **Règle 3** : si un carbone porte un atome doublement (ou triplement) lié, ce dernier intervient pour deux (ou trois) fois.
 Exemple : $-COOH \equiv -C(O)_2-H > -CHO > CH_2OH ; -C \equiv N > -C-NH_2$
 $-C=A$: A est doublé c'est-à-dire relié à deux atomes de même nature.
 $-C \equiv A$: A est triplé c'est-à-dire relié à trois atomes de même nature.



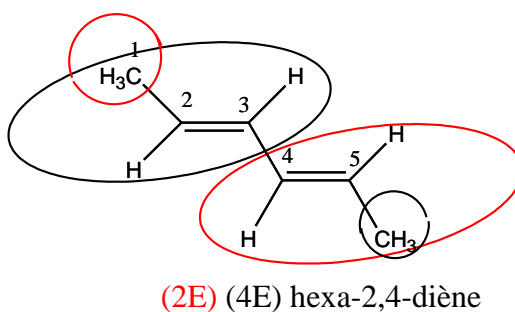
NB : Il ne faut pas faire la somme des numéros atomiques des atomes se trouvant dans une position donnée, seul « compte » le Z le plus grand. Ainsi $\text{---CH}_2\text{OH}$, avec un seul O ($Z=8$) en deuxième position, serait prioritaire sur $\text{---C(CH}_3\text{)}_3$, qui a trois C ($Z = 6$) dans la même position.

Exemple :



- Cas des polymères :

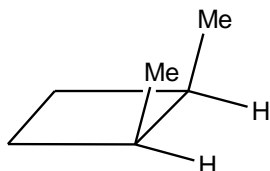
Chaque double liaison est caractérisée par son isomérisie, on aura ainsi par exemple :



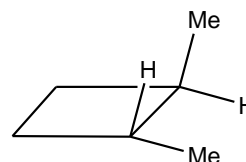
- Cas des composés cycliques :

Pour les composés cycliques, si deux substituants se trouvent du même côté d'un plan défini par le cycle on les appelle « cis » et s'ils se trouvent de part et d'autre on les appelle « trans ».

Exemple :

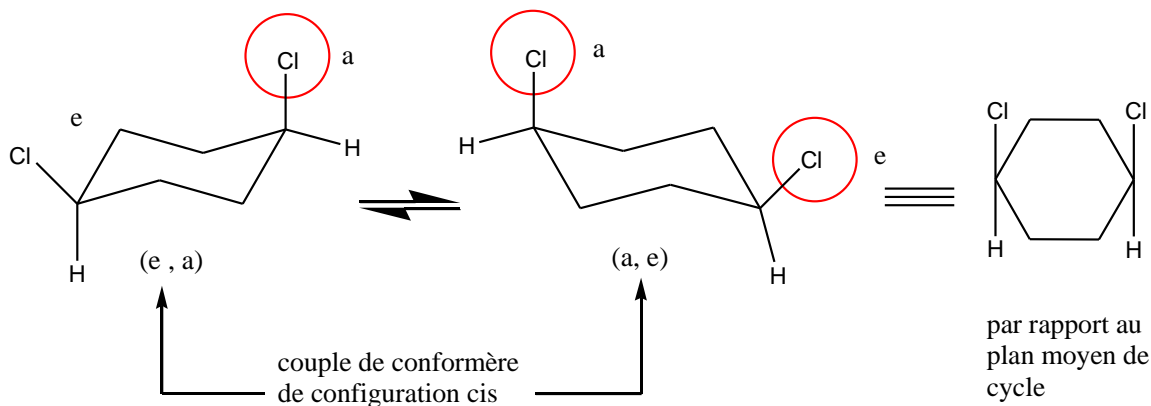


(cis)-1,2-diméthylcyclobutane

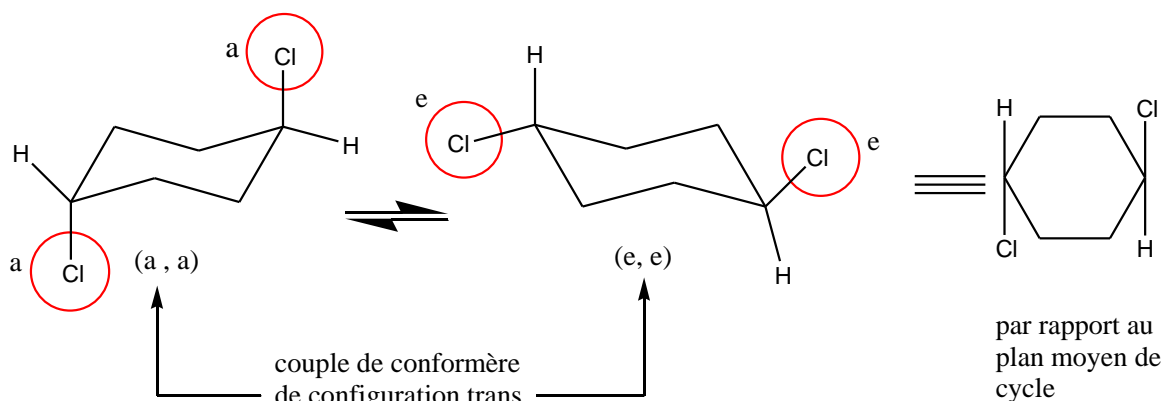


(trans)-1,2-diméthylcyclobutane

Exemple 2 : cas du cyclohexane :



On définit le plan moyen de cyclohexane comme étant le plan passant par le centre de toutes les liaisons c-c formant le cycle.



N.B : e : équatorial, a : axial

Remarque :

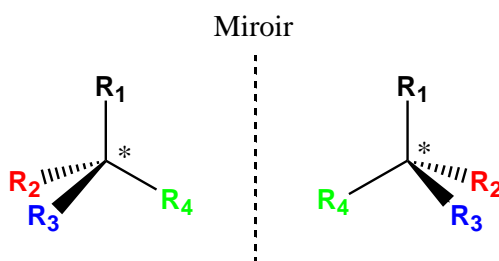
- La molécule change de conformation mais ne change pas de configuration.
- D'une manière générale, un cyclohexane comportant un substituant en position équatorial, présente une conformation plus stable par rapport à celle où le substituant occupe une position axiale et ceci pour des raisons de gêne stérique.

3-5- Isomérisie optique et énantiomérisie

3-5-1- Définition des critères de chiralité :

Une molécule est dite chirale si et seulement si elle n'est pas superposable à son image dans un miroir plan. C'est une molécule comportant un seul carbone asymétrique, noté C* (carbone tétraédrique Sp^3 à quatre substituants tous différents).

Exemple :



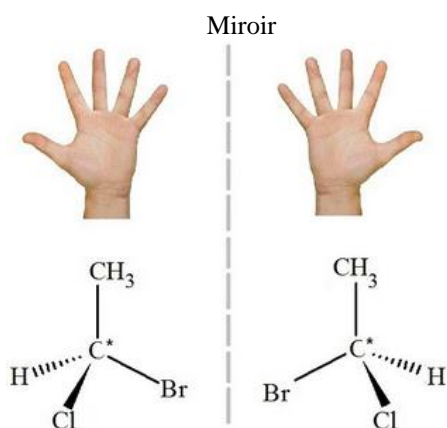
Deux énantiomères

Avec $R_1 \neq R_2 \neq R_3 \neq R_4$

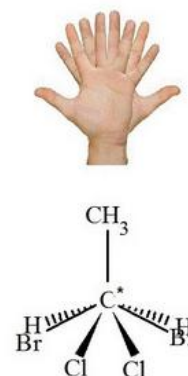
C'est deux molécules chirales présentent deux structures de propriétés physico-chimiques différentes, ce sont deux configurations dites énantiomères.

Le mot **chiralité** vient du grec « **cheir** » qui signifie main.

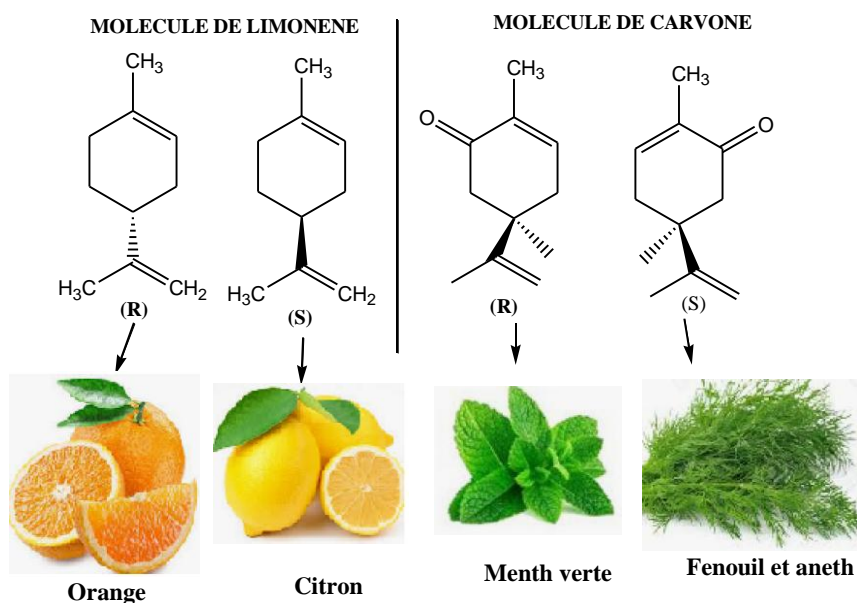
Mains et molécules chirales !



Chiral : non superposable !



Exemple : des molécules naturelles chirales



3-5-2- Détermination des configurations absolues R ou S

L'attribution d'une configuration R ou S à un C* ne peut se faire que sur une représentation tridimensionnelle (Cram, Fisher, etc.) et non sur une formule développée.

Les étapes :

- 1) Affecter un ordre de priorité aux quatre entités autour du C* (de 1 à 4) suivant des règles de **Cahn, Ingold et Prelog (C.I.P)**.
- 2) faire la projection de Newman du C* selon l'axe C*—4 (substituant de priorité 4)
- 3) Déterminer le sens de cheminement : 1 → 2 → 3, puis attribué la configuration R/S:
 - Dans le sens des aiguilles d'une montre : R (Rectus = droit).
 - Dans le sens inverse des aiguilles d'une montre : S (Sinister = gauche).

Remarque :

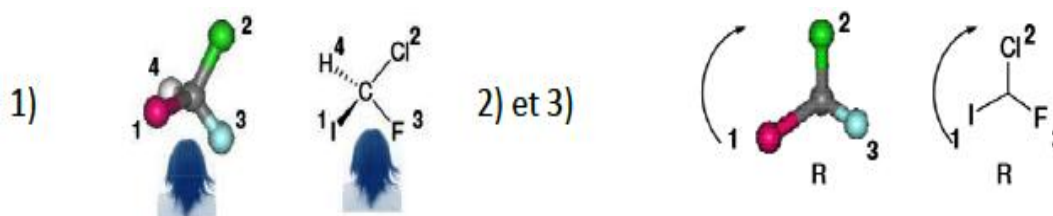
Selon la position de la priorité 4 en représentation de Cram, il est plus ou moins facile d'obtenir la projection de Newman selon l'axe $C^*—4$.

- Si l'entité de priorité 4 est **en arrière** : suivre les étapes précédentes.
- Si l'entité de priorité 4 est vers l'**avant** : **inverser** le sens de rotation.
- Si l'entité de priorité 4 est dans le **plan** : **permuter** en appliquant la méthode (2/2 ou 50/50) en veillant que l'entité 4 soit en arrière (ne pas inversé le sens de rotation).

Exemple : ClHCIF :

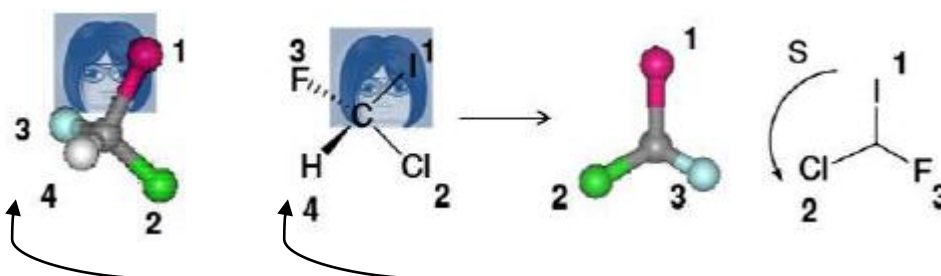
- **Cas le plus simple : priorité 4 à l'arrière :**

On effectue les trois 3 étapes précédentes :



- **Cas de priorité 4 à l'avant**

- ✓ **Méthode 1** : On peut retourner la molécule pour retrouver la priorité 4 vers l'arrière :

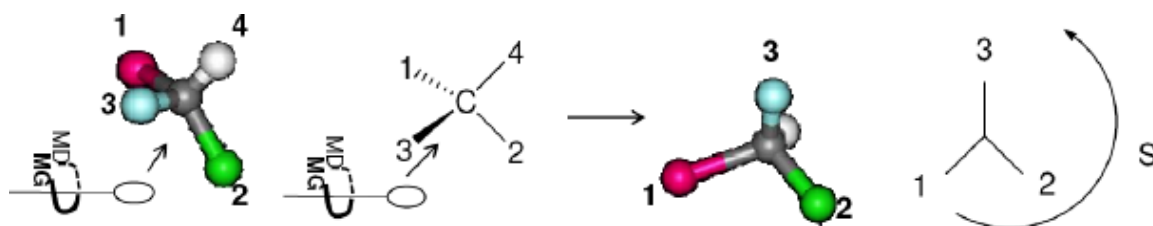


- ✓ **Méthode 2** : Dans ce cas, il peut être utile d'effectuer la projection dans le sens opposé : priorité 4 \rightarrow C^* , et d'inverser le sens $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$ ainsi obtenu :



• **Cas : la priorité dans le plan :**

- ✓ **Méthode 1 :** on suit les 3 règles énoncées au début du cours.

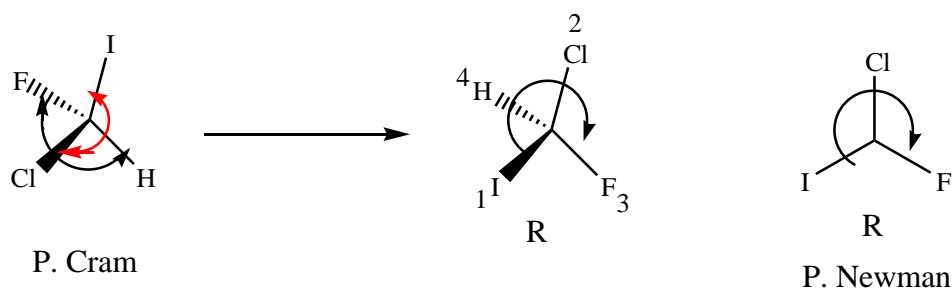


N.B : MD : main droite, MG : main gauche.

Méthode 2 : On a recours à un artifice (appliquer la méthode 2/2 ou 50/50)

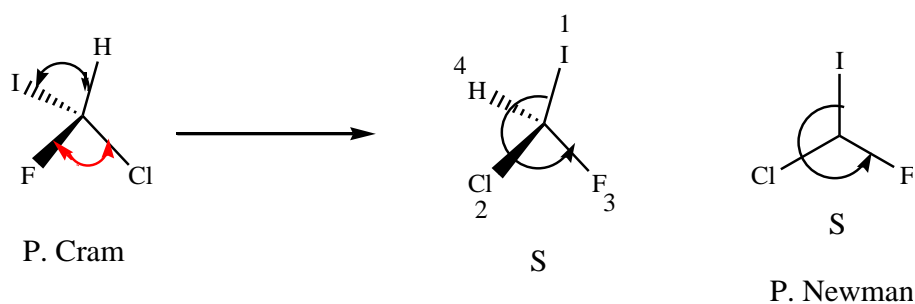
- Si la priorité 4 dans le plan mais en bas

Il faut permuter la priorité 1 avec 2, et la priorité 3 avec 4, de telle façon que la priorité 4 soit toujours en arrière.



- Si la priorité 4 dans le plan mais en haut

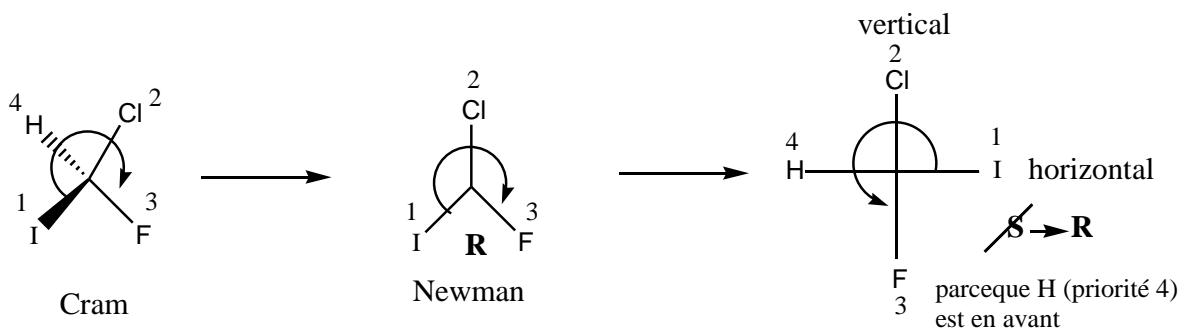
Il faut permuter les substituants de telle façon que la priorité 4 soit toujours en arrière.



Exercice d'application :

Déterminer sur une représentation de Fisher :

Tout ce qui est à l'horizontale est à l'avant, tout ce qui est sur la verticale est à l'arrière.



3-5-3- Molécules comportant plusieurs carbones asymétriques C*

Dans le cas général, lorsqu'une molécule possède plusieurs carbones asymétriques C*, on prévoit deux (2) configurations possible pour chacun.

Il peut donc exister 2^n stéréo-isomères. $2C^* \rightarrow 2^2 = 4$

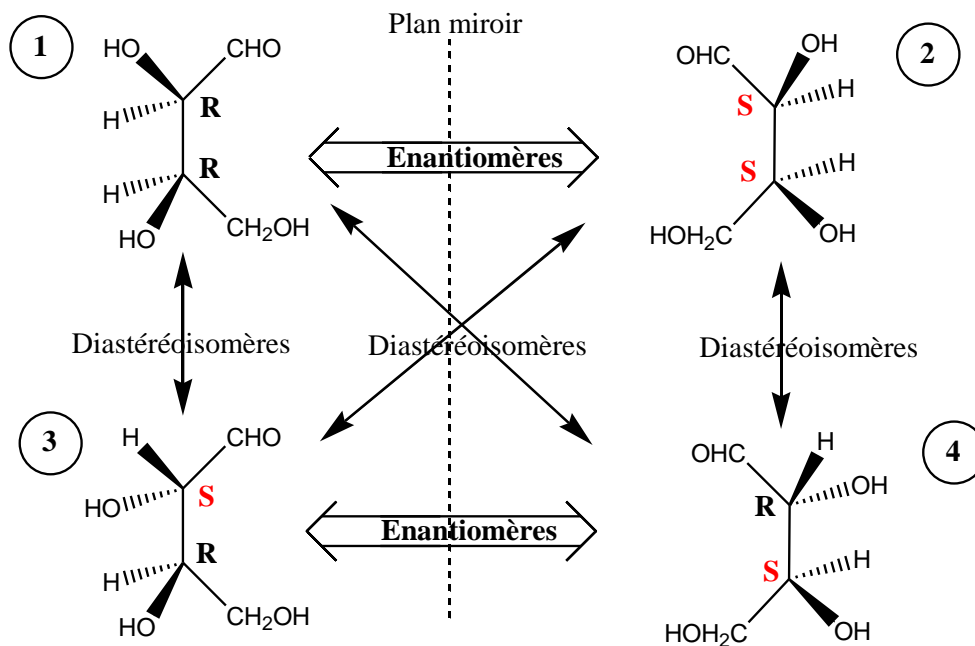
Parmi les stéréoisomères, on peut distinguer des composés énantiomères, (pouvoir rotatoire opposé) et d'autre diastéréoisomérisation qu'on peut considérer comme de véritables isomères géométriques car ils peuvent présenter des propriétés physiques et chimiques différentes. De telles molécules sont fréquentes dans la nature et notamment dans les composés naturels : sucres, acides aminés.

- Une molécule contenant plus d'un carbone asymétrique **n'est pas nécessairement chirale**.

Quand une molécule possède plusieurs carbones asymétriques, on prévoit deux configurations :

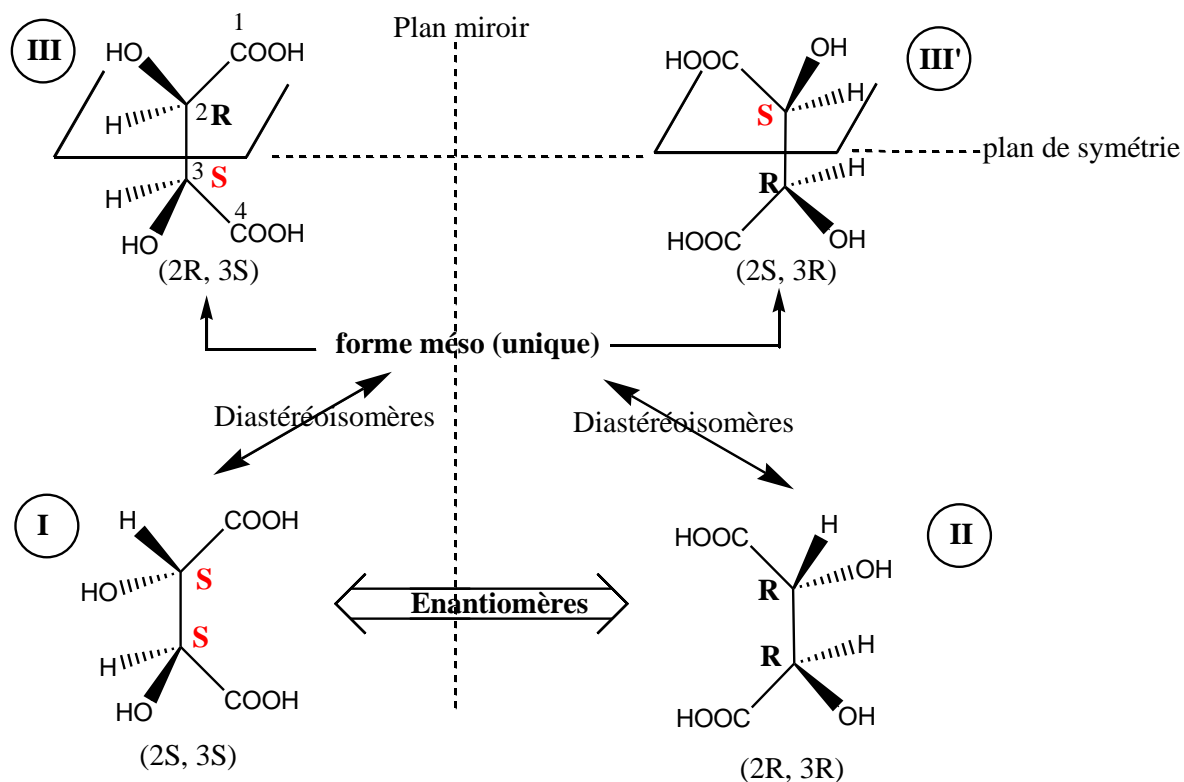
- **Premier cas** : les atomes asymétriques C* n'ont pas leur trois substituants identiques
 ⇒ il existe quatre stéréo-isomères {R,R ; R,S ; S,R ; S,S}

Exemple : 2,3,4-trihydroxybutanal ($\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{CHO}$)



- Les molécules {R,R et S,S ; R,S et R,S} sont images l'une de l'autre. elles sont des **énantiomères**.
- Par contre, les formes { R,R et S,R ; R,R et R,S ; S,S; et S,R; S,S et R,S} ne sont pas des images l'une de l'autre, elles sont des **diastéréoisomères**.
- **Deuxième cas** : les atomes asymétriques portent les trois même substituants \Rightarrow il existe 3 stéréo-isomères

Exemple : acide 2,3-dihydroxybutanedioïque ou acide tartique



Un phénomène nouveau apparaît, on remarque que les isomères I et II (RR et SS) forment un couple d'énantiomère, tandis que les isomères III et III' (SR et RS) 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 (au 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.

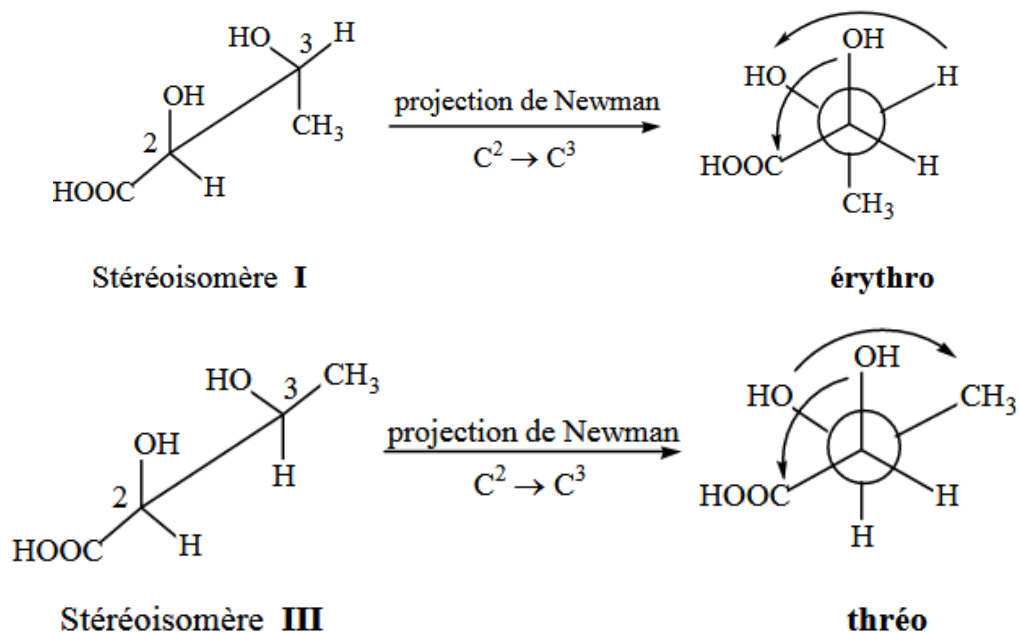
3-5-4- Nomenclature thréo-érythro :

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

- En projection de Newman

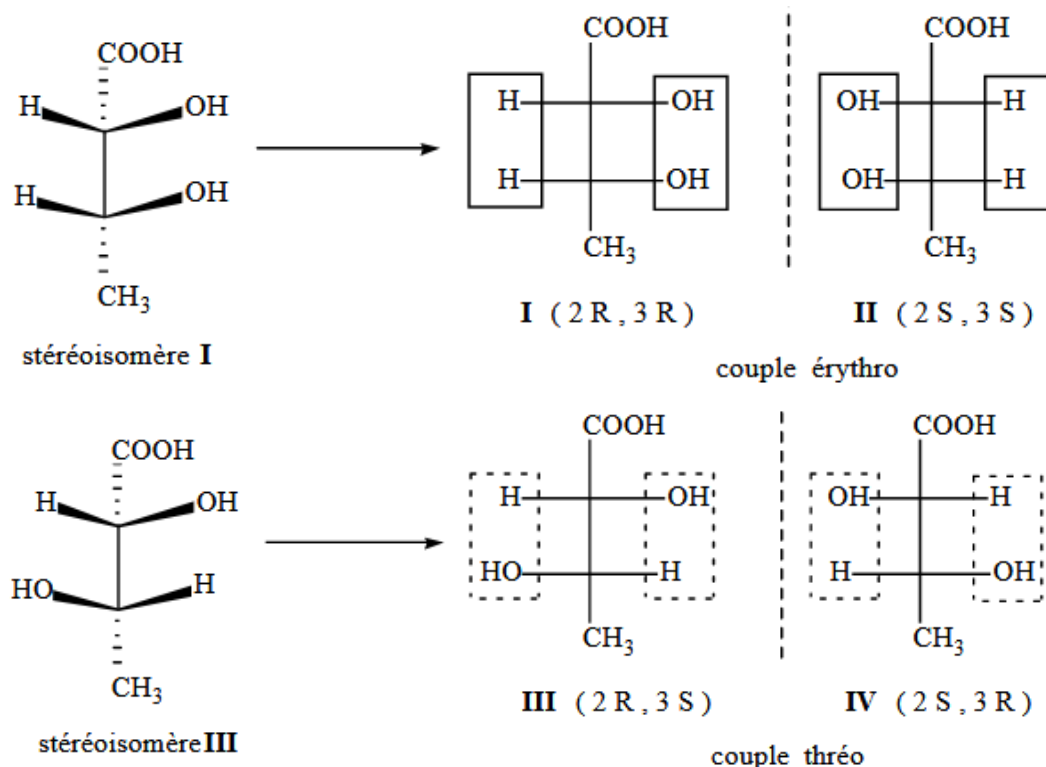
On regarde la molécule dans l'axe C^{*}_n → C^{*}_{n+1} ou n-1, puis on projette dans le plan de la feuille. On classe sur chaque C^{*} les substituants par ordre décroissant selon les règles de Cahn - Ingold - Prelog.

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



- En 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.

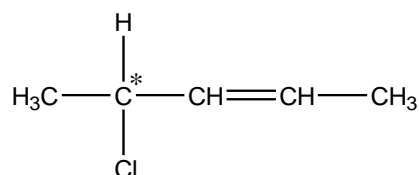


3-5-5- Composés comportant des centres asymétriques et des doubles liaisons donnant lieu à l'isomérisation Z et E :

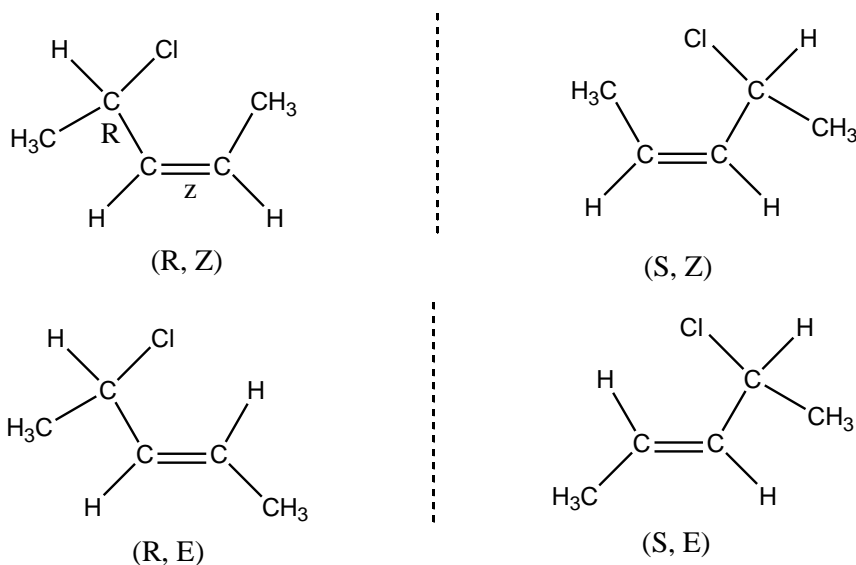
Des centres asymétriques et des doubles liaisons donnant lieu à l'isomérisation Z-E peuvent coexister au sein d'une même molécule. Pour identifier et nommer tous les stéréoisomères d'un tel composé, il faut chercher :

- Les centres asymétriques (nomenclature R-S)
- Les doubles liaisons donnant lieu à l'isomérisation Z-E.

Exemple : Le 4-chloropent-2-ène.



On trouve un C* donnant lieu à deux arrangements possibles et une double liaison qui conduit aussi à deux arrangements possibles. Il résulte un nombre total de $2^{1+1} = 4$ combinaisons représentées ci-dessous.



Les 4 stéréoisomères se divisent en deux couples d'énantiomères.

Remarque :

Deux énantiomères possèdent obligatoirement la même configuration Z ou E.

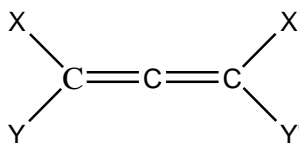
Généralisation :

Lorsqu'une molécule comporte n carbones asymétriques et m doubles liaisons donnant lieu à l'isomérisation Z-E, le nombre de combinaisons ou stéréoisomères est de 2^{n+m} . Ils se répartissent en 2^{n+m-1} couples d'énantiomères.

3-5-6- Composés optiquement actifs sans carbones asymétriques

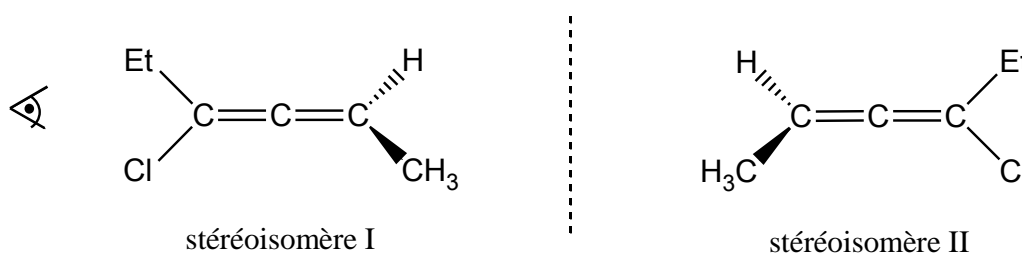
- Isomérisation allénique :

Un allène de type :



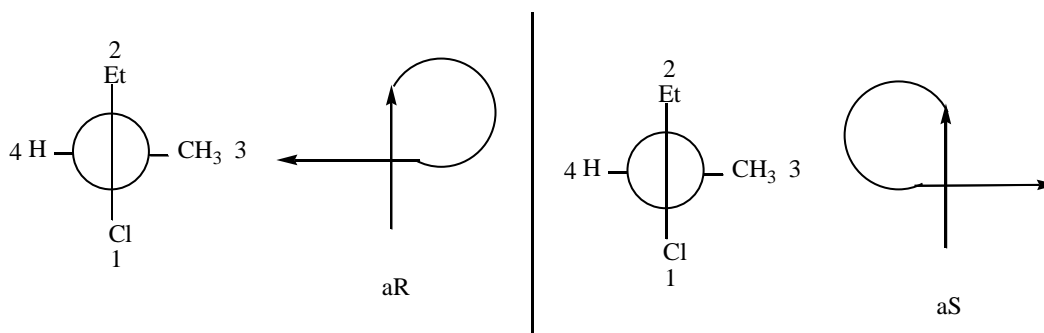
Possédant des substituants tous différents est optiquement actif peut exister sous deux formes non superposables.

Exemple : le 3-chlorohexa-3,4-diène



La molécule est observée selon l'axe de chiralité. La nomenclature est déterminée à l'aide d'une projection de Newman est adopté la règle appelée zéro.

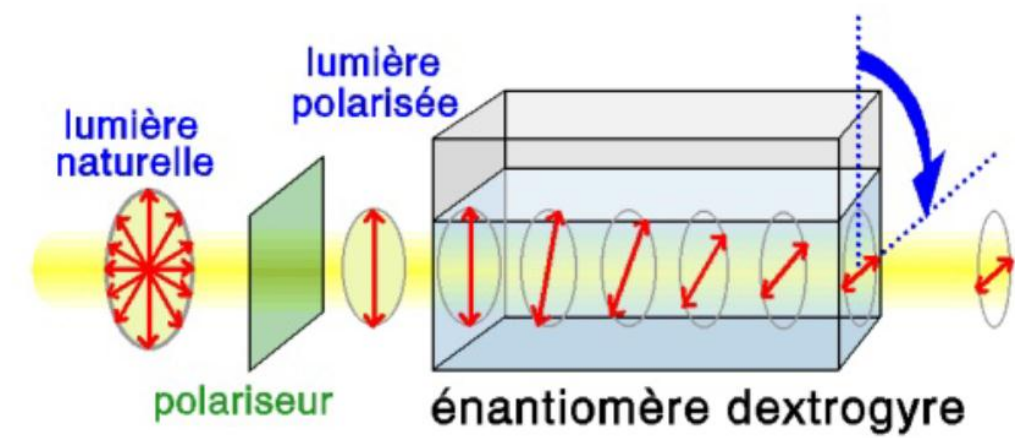
- Les substituants en avant ont priorité sur ceux qui sont situés en arrière quels que soient leurs natures respectives.
- Sur un même atome de carbone, les substituants sont classés selon les règles de priorité habituelles
- Selon le sens de rotation dans le quel défilent les substituants on note aR ou aS.



3-5-7- Activité optique

Une substance chirale peut dévier la lumière polarisée vers la droite (R) ou vers la gauche (S). Un faisceau de lumière non polarisée est envoyé dans un polariseur (voir image ci-dessous). Il en ressort un faisceau polarisé (flèche bidirectionnelle verticale). Cette lumière

polarisée traverse une substance chirale dite optiquement active, l'angle du faisceau est changé.



- Si l'énantiomère dévie le plan de la lumière polarisée vers la droite, il est appelé dextrogyre (d) ou (+) si $\alpha > 0$ (l'angle de rotation tourne vers la droite).
- Si l'énantiomère dévie le plan de la lumière polarisée vers la gauche, il est dit lévogyre (l) ou (-) si $\alpha < 0$ (l'angle de rotation tourne vers la gauche).

Une substance dans une cellule sa rotation dépend également de la longueur d'onde utilisée, de la température et du solvant : généralement la température est de 20°C et la raie D($\lambda_D = 589 \text{ nm}$) émise par une lampe à vapeur de sodium.

Pouvoir rotation spécifique
$$[\alpha]_{\lambda}^T = \frac{\alpha}{lC}$$

α : angle en degrés ;

l : la longueur de la cellule en cm ;

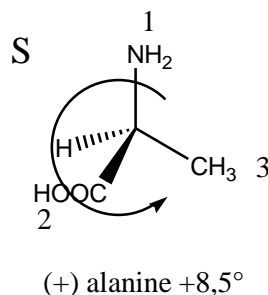
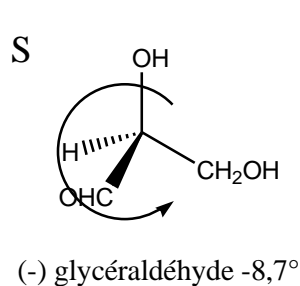
C : la concentration massique en g.cm^{-3} .

La présence de deux énantiomères en quantité équimolaire donne un $\alpha = 0$. Ils ont des pouvoirs rotatoires opposés (\pm). Le mélange est dit **racémique** (est optiquement inactif).

Remarque :

Considérons le (-) glycéraldéhyde de configuration S et le (+) alanine de configuration S :

On constate que la configuration R ou S n'est pas lié au signe de la déviation est (+8,5°), (-) glycéraldéhyde la déviation est -8,7°.

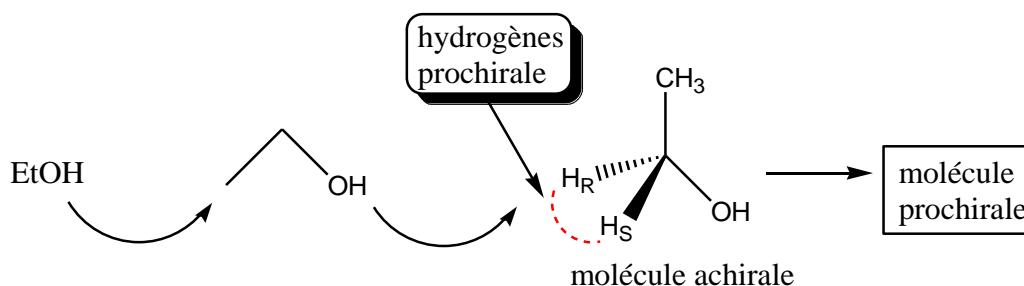


3-6- Prochiralité

Les molécules prochirales sont des molécules achirales qui peuvent être converties en molécules chirales dans une seule étape.

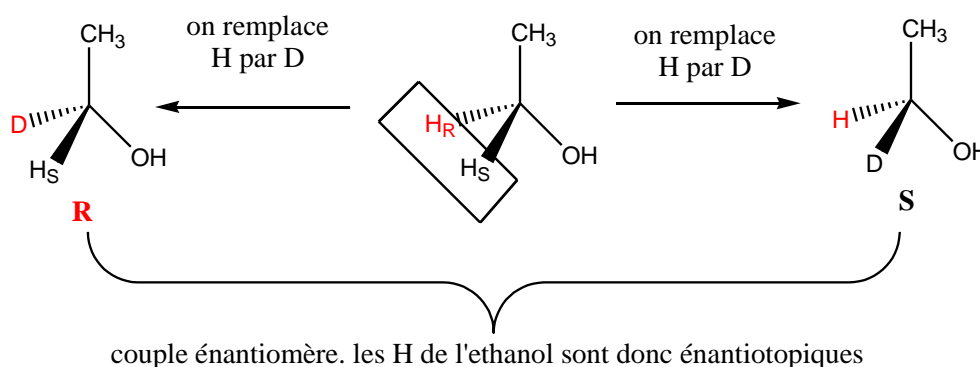
Les faces prochirales d'un atome trigonal planaire (hybride Sp^2) peuvent donner un centre chiral par réaction d'addition sur l'une ou l'autre des faces. Cette étape peut être substitution ou addition d'un atome ou groupe d'atome.

Exemple :

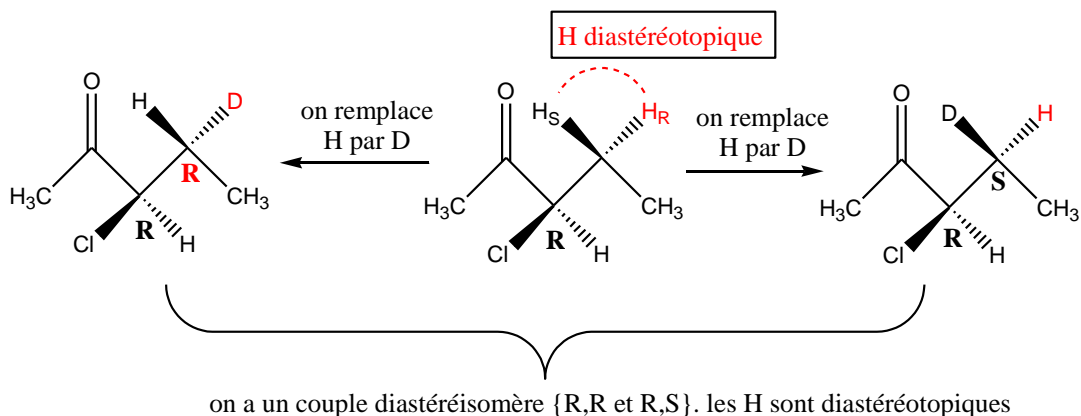


La substitution de l'un des hydrogènes prochirale donne un carbone tétraédrique Sp^3 par exemple par un **H** lourd (isotope 2H , Deuterium) donne naissance à un nouveau centre chiral. Cette molécule est appelée prochirale. Si la substitution par un Deuterium donne la configuration **S** le **H** substitué est dit **pro S** est vice versa.

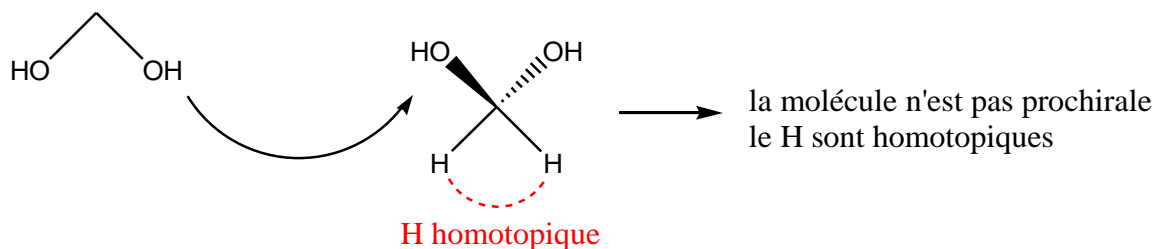
3-6-1- Atomes prochiraux / énantiotopie :



3-6-2- Atomes prochiraux / diastéréotopie



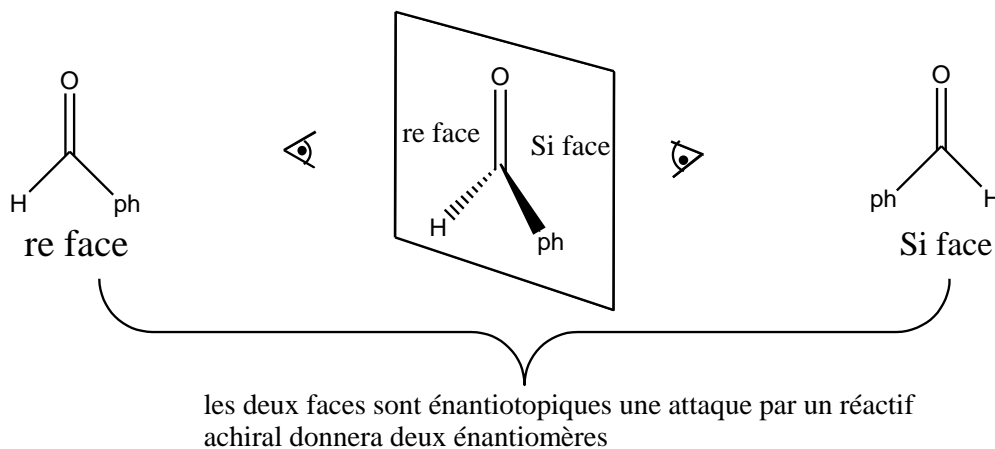
3-6-3- Atomes non prochiraux / homotopie

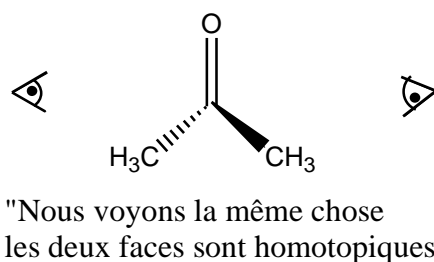
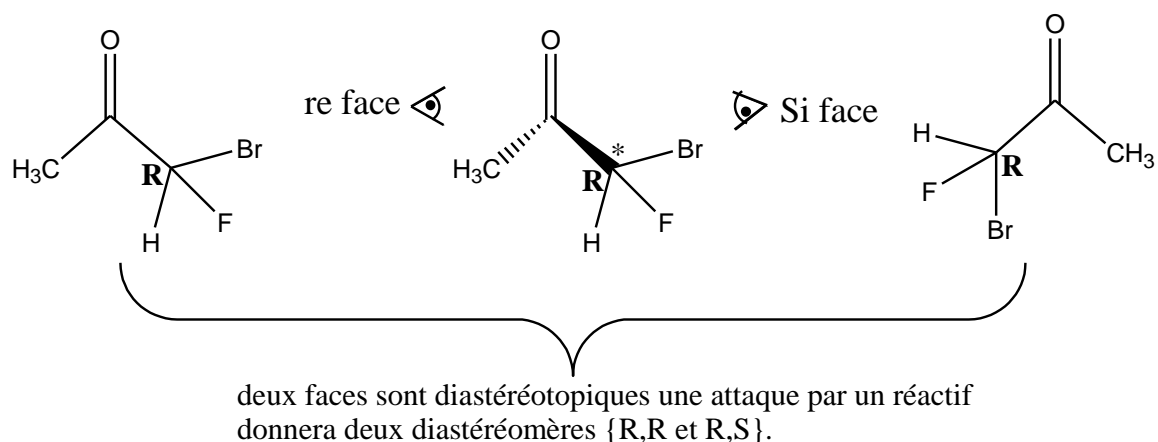


3-6-4- Faces prochirales et symétrie

Les atomes trigonaux planaires (hybride Sp^2) ne sont pas chiraux mais peuvent donner un centre chiral par une réaction d'addition sur l'une des faces si l'atome contient trois substituants différents.

Ces faces sont désignées par des termes re et si, où re même sens des aiguilles de montre et si l'inverse.

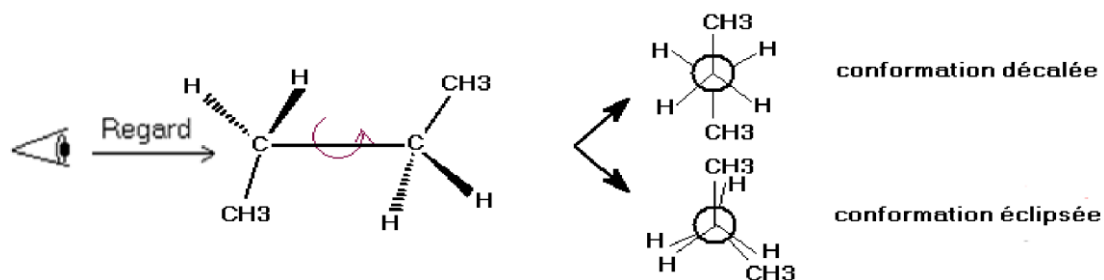




4- Isomérisie de conformation

Deux conformères représentent la même molécule dans des dispositions spatiales et état d'énergie différents. Le passage d'une conformation à une autre se fait par simple rotation autour d'une liaison simple (liaison σ), sans rupture de liaison. Ce passage ne nécessite que quelques KJ et se fait rapidement à température ambiante et le même composé existe successivement sous différentes conformations en équilibre entre elles. D'une manière générale, les différents conformères d'une même molécule ne constituent pas des espèces chimiques distinctes. En effet, la faible barrière énergétique qui les sépare, ne permet pas de les séparer dans les conditions ordinaires (25°C, 1 atm).

Exemple : le butane $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$



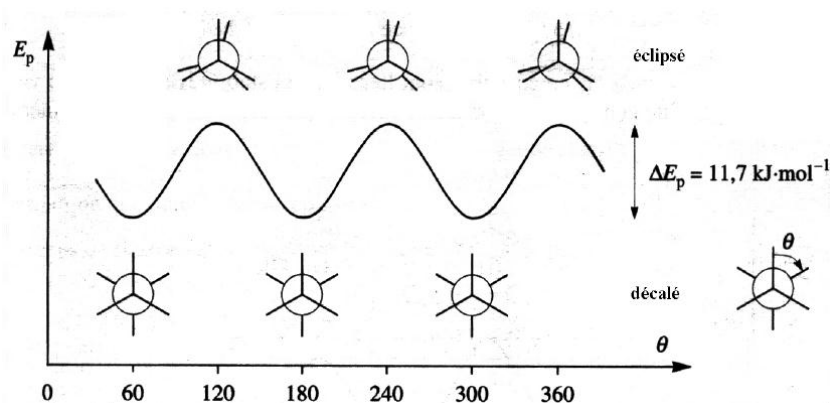
Conformation décalée: éloignement maximal des substituants des 2C.

Conformation éclipsée: masquage des substituants des 2C.

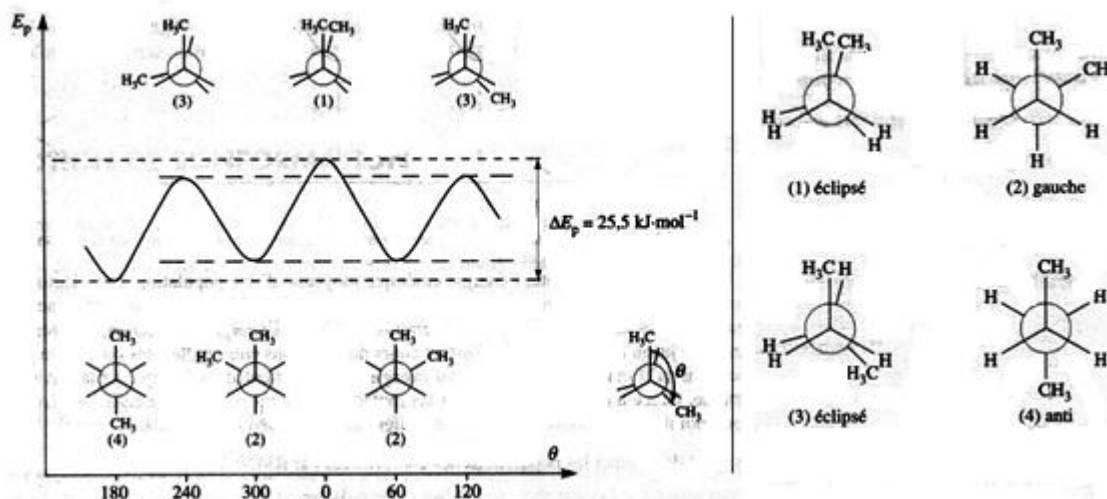
4-1- Etude conformationnelle des composés acycliques (éthane, butane)

a- Conformations de l'éthane.

La différence d'énergie entre la valeur maximale et la valeur minimale est appelée barrière d'énergie (elle est de l'ordre de $11,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ pour l'éthane).



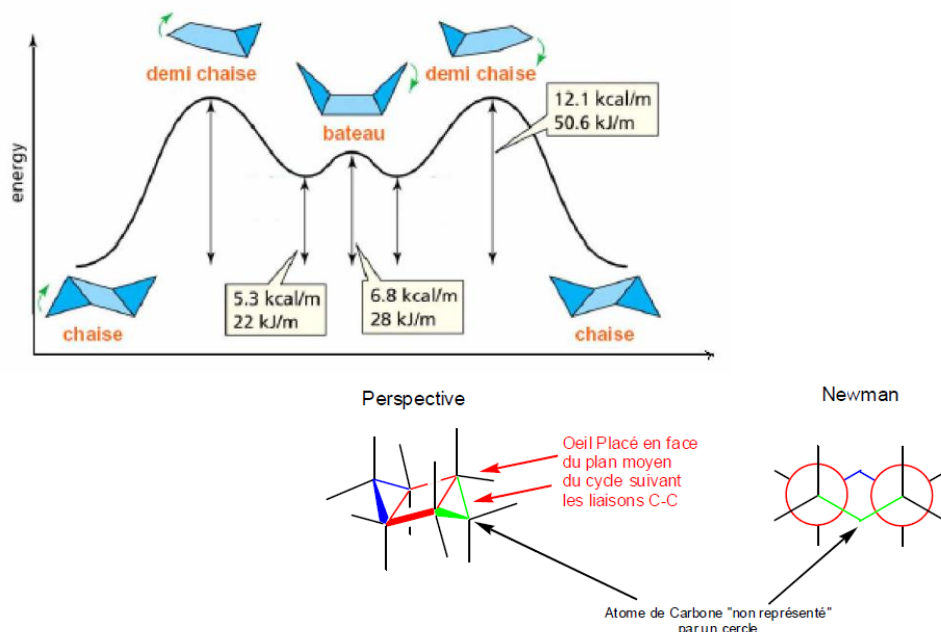
b- Conformations de butane.



Les conformations les plus stables sont les conformations décalées, la plus stable de toutes étant la conformation anti ($\alpha = 180^\circ$). Par contre les conformations éclipsées sont d'énergie supérieure. La conformation la moins stable étant celle pour laquelle $\alpha = 0^\circ$ (conformation syn). La barrière énergétique ($25 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) est suffisamment basse pour qu'il y ait libre rotation.

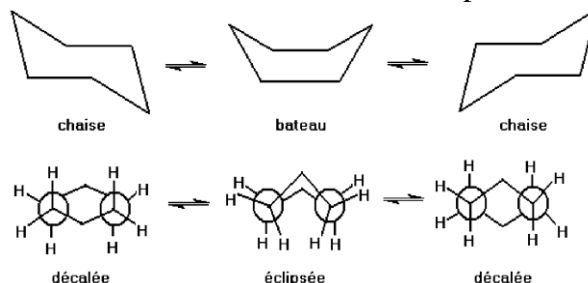
4-2- Etude conformationnelle du cyclohexane : C_6H_{12}

Représentation en Newman de cyclohexane en conformation de chaise



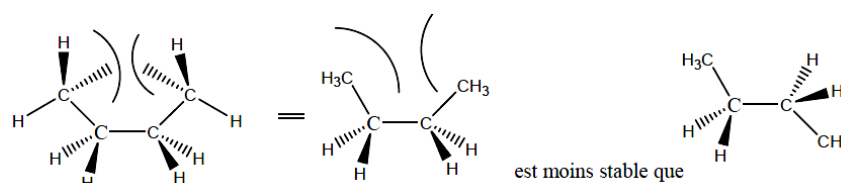
Deux conformations remarquables sont obtenues pour le cyclohexane, il s'agit des formes appelées "chaise" et "bateau" :

Pour le cyclohexane, la conformation chaise est totalement sous forme décalée, donc la plus stable, tandis que la conformation bateau présente certaines dispositions éclipsées donc moins favorables.

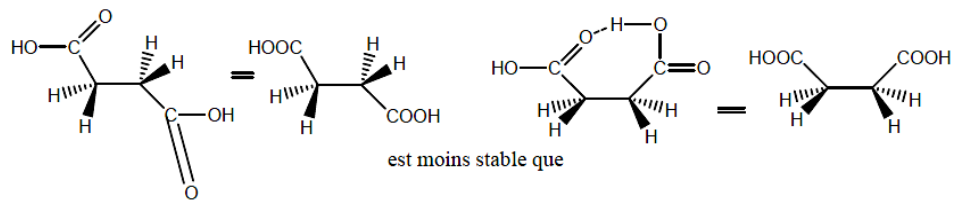


4-3- Stabilité et conformation

- Plus une molécule est stable plus son énergie potentielle est basse. Différentes interactions intramoléculaires interviennent dans la stabilité d'une molécule :
- La gêne stérique : ce sont des interactions électrostatiques et/ou spatiales répulsives d'atomes non liés ou d'un groupe d'atomes dans la molécule. Plus il y a de gêne stérique, plus la molécule est « déstabilisée ».



- Les liaisons hydrogènes : ce sont des interactions entre un atome électronégatif lié à un H et un autre atome électronégatif. Ces interactions stabilisent les molécules.



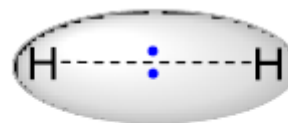
CHAPITRE III

STRUCTURES ELECTRONIQUES DES MOLECULES

1- Propriétés physiques des molécules organiques

Rappel :

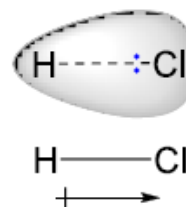
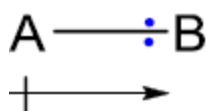
a- Liaison non polarisée

nuage électronique
symétrique

*Si deux atomes d'une liaison covalente sont identiques nous avons donc :

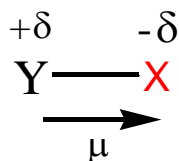
- le doublet électronique de la liaison équitablement partagé entre les deux atomes.
- liaison non polarisée.

b- Liaison polarisée



*Si les deux atomes sont différents nous avons donc :

- le plus électronégative attire les électrons de la liaison vers lui.
- Le nuage électronique n'est plus symétrique.
- *la liaison est polarisée*
- La polarisation de la liaison caractérisée par son *moment dipolaire* $\vec{\mu}$



$$\mu = \delta l \quad \text{en Debyes}$$

μ = *moment dipolaire*
 δ : *la charge formelle*
 l : *distance en angström Å*

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

L'électronégativité selon *Pauling* mesure la tendance qu'a un atome dans une molécule à attirer vers lui le nuage électronique

Electronégativités relatives selon Pauling

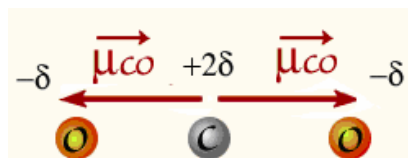
H								EN ↑
2.1								
Li		B	C	N	O		F	
1.0		2.0	2.5	3.0	3.5		4	
Na	Mg	Al	Si	P	S		Cl	
0.9	1.3	1.6	1.9	2.1	2.5		3.2	
K							Br	
0.8							3.0	
							I	
							2.5	

d- Modèle de composition vectorielle des moments dipolaires

Dans le cas d'une molécule polyatomique, les moments dipolaires s'additionnent comme des vecteurs. Une molécule peut avoir des liaisons polarisées et être globalement apolaire :



Ainsi dans le cas de la molécule de CO₂, on constate qu'en raison de sa géométrie linéaire et symétrique, les deux moments de liaison C=O se compensent. Le moment dipolaire résultant est donc nul.



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

2- Effet inductif

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

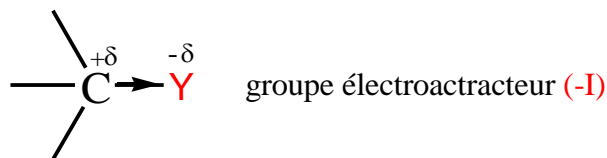


Il existe deux types d'effet inductifs :

- Effet inductif attracteur (-I)
- Effet inductif donneur (+I)

2-1- Effet inductif électro-attracteur (-I)

Les éléments qui ont un indice d'électronégativité supérieur à celui du carbone exercent un effet inductif attracteur noté (-I).



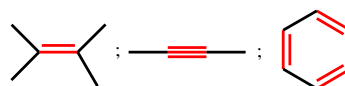
Y=

➤ Halogènes : **-F ; -Cl ; -Br ; -I**

➤ Groupes neutres ou chargés constitués **-OR ; -SR ; NRR'** ; par des hétéroatomes (O, S, N)

➤ Groupes neutres ou chargés constitués **-NO ; -NO₂ ; -N₃⁺ ; -SO₃H** de plusieurs hétéroatomes

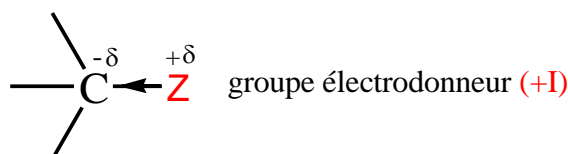
➤ Groupes dérivés d'alcènes, d'alcyne ou cycles aromatiques



➤ Groupes constitués d'un carbone lié à un ou plusieurs hétéroatomes ou halogènes **-CH₂X ; -CHX₂ ; -CX₃ ; -C≡N** ;

2-2- Effet inductif électro-donneur (+I)

Les éléments qui ont un indice d'électronégativité inférieur à celui du carbone exercent un effet inductif donneur noté (+I)

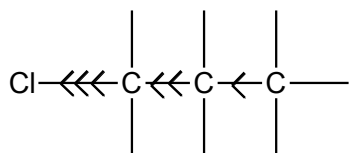
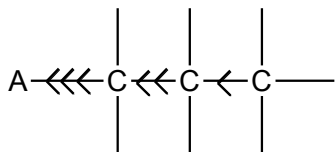


Z :

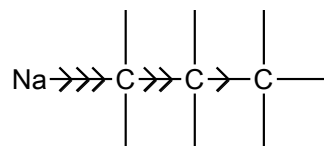
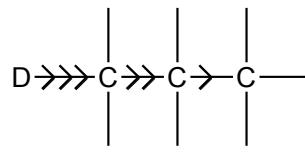
➤ Groupes alkyles méthyle < isopropyle < tertibutyle

➤ Métaux **Li, Na ; K ; MgX**

Effet inductif attracteur (-I)



Effet inductif donneur (+I)



Remarque : l'effet attracteur de A ou donneur de D décroît rapidement avec la distance (pratiquement nulle au-delà de 3 à 4 liaisons).

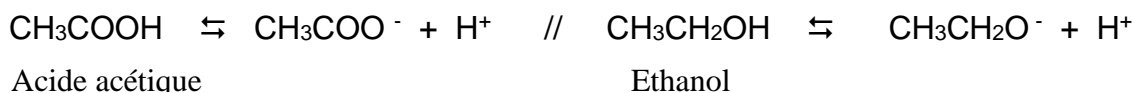
2-3- Influence de l'effet inductif

2-3-1- Acidité et basicité des composés.

➤ Acidité et basicité selon Brönsted.

- L'acidité selon Brönsted traduit la capacité pour une entité à donner un proton (ion H^+) à un réactif basique (l'eau ou une base) un acide est donc un composé susceptible de donner un proton.

Plus la vitesse de libérer un proton est grande plus l'acidité est forte (acide acétique)



- La basicité traduit l'affinité d'une entité pour les protons. Une base sera un composé riche en électrons susceptible de capter un proton d'un réactif acide.

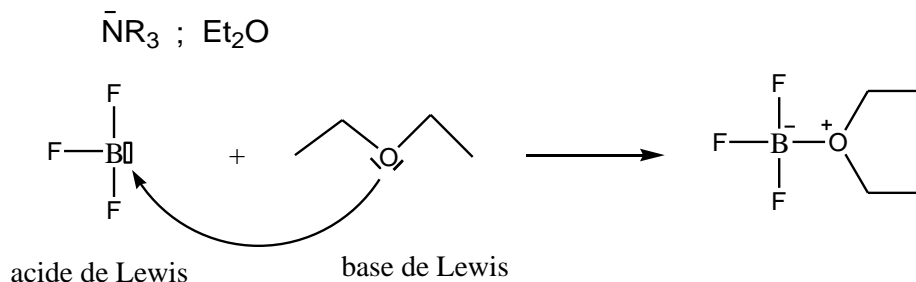


➤ Acidité et basicité selon Lewis

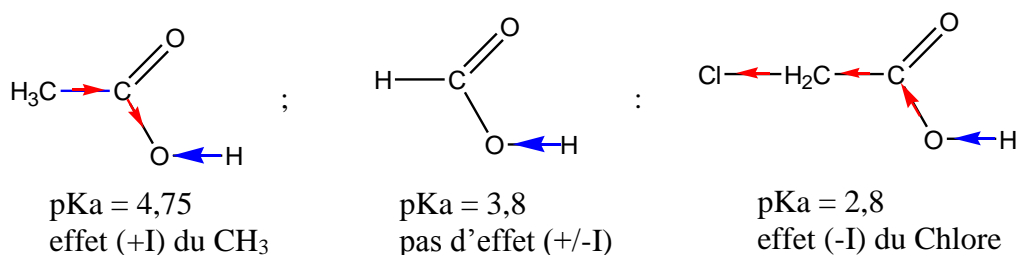
Un acide de Lewis est une espèce contenant un atome possédant une case électronique vide et susceptible d'interagir avec un doublet électronique libre.

Exemple : $\square BF_3$; $\square AlF_3$; $\square AlCl_3$

- Une base de Lewis est une espèce possédant un doublet libre susceptible de se coordonner avec un acide de Lewis.

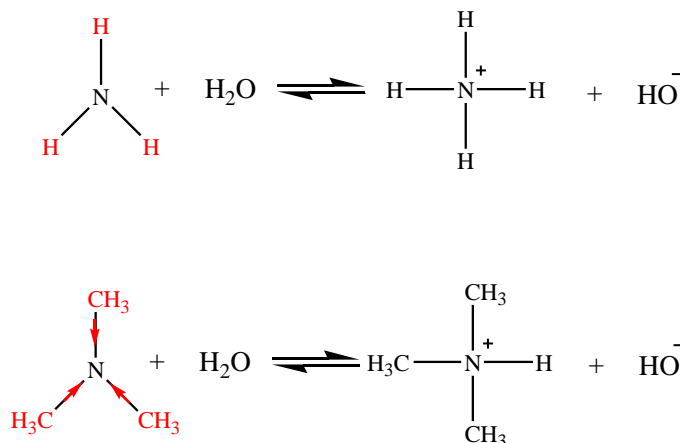


➤ **L'effet inductif influence l'acidité des composés.**



Les groupements à effet inductif (-I) rendent le H plus acide (plus facilement arrachable par une base) donc l'acide carboxylique contenant le chlore est plus acide.

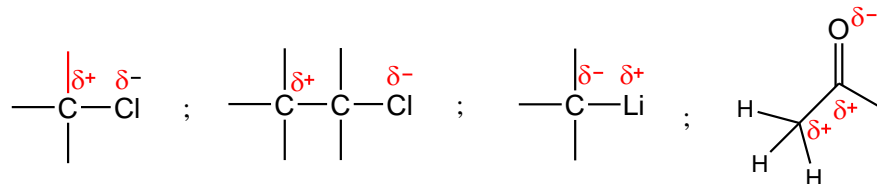
➤ **L'effet inductif influence de la basicité des composés**



Dans le cas des amines les groupements alkyles rendent l'amine plus basique que les H (enrichissement du doublet non liant de l'azote et/ ou stabilisation par effet inductif +I de l'ammonium).

➤ Réactivité

La polarisation et son prolongement par effet inductif joue un rôle important dans la réactivité. Elles sont responsables de l'existence de site riche en électrons (δ^- , centre nucléophile) et pauvre en électrons (δ^+ , centre électrophile)



3- Conjugaison, résonance et mésomérie

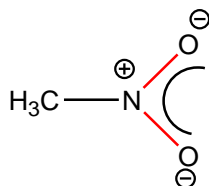
3-1- Mésomérie et résonance

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



C'est deux structures ne diffèrent que par la localisation des électrons π ou n (doublet libre). On passe d'une formule à une autre par simple déplacement de ces électrons.

- C'est deux représentations de Lewis sont équivalentes et sont appelées **structures de résonance ou formes mésomères**.
- La forme **hybride de résonance** est la forme réelle de toutes ces structures (les autres sont imaginaires)



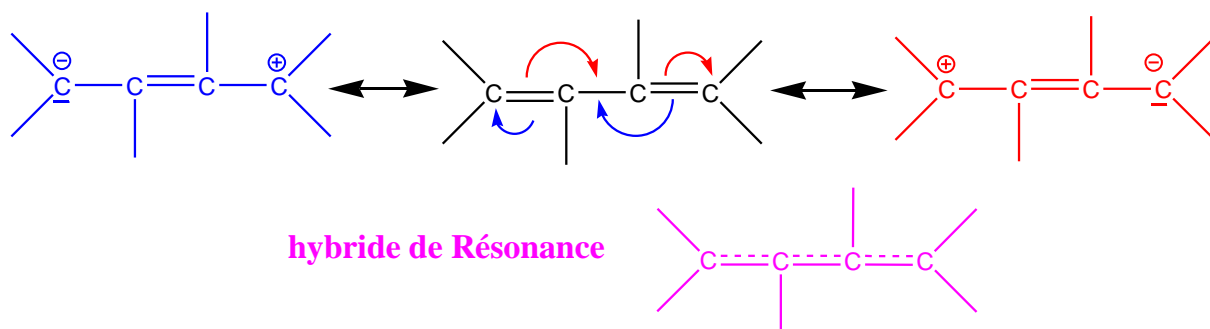
La mésomérie ou effet mésomère permet de décrire la délocalisation des π , des doublets d'électrons libres n et des charges dans les molécules conjuguées.

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

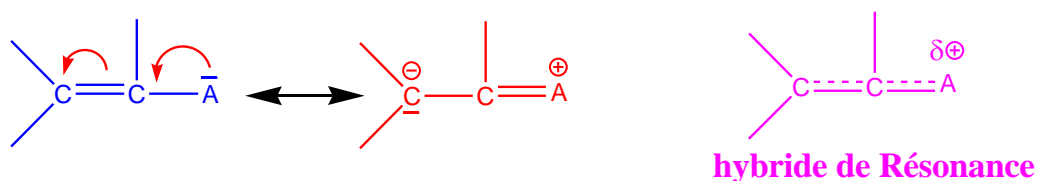
3-2- La mésomérie des systèmes insaturés

Les principaux systèmes conjugués

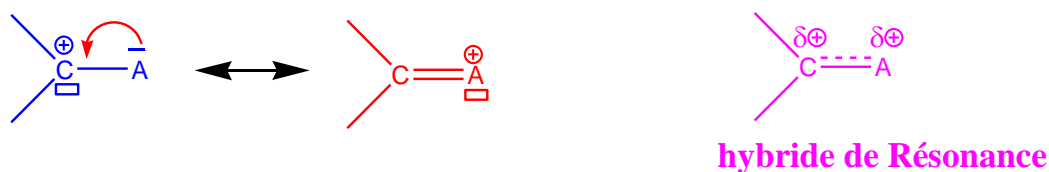
- **Electrons π**



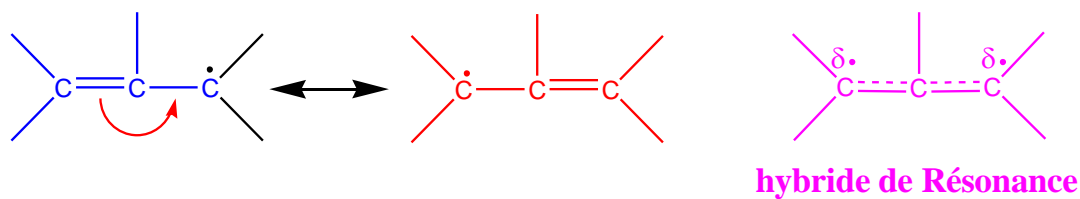
- **Electron π et électron n**



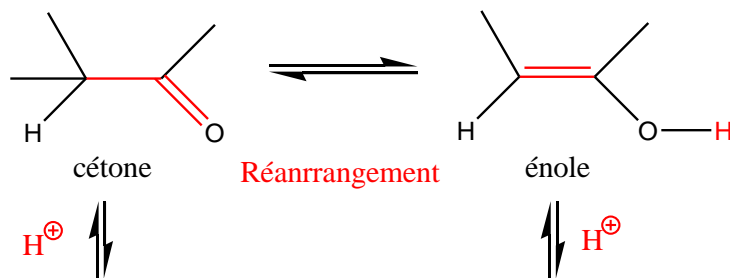
- **Electron n et vacante électronique**



- **Electron π et électron célibataire**



- **Tautomérie** : contrairement à la mésomérie, la tautomérie est un équilibre entre deux isomères ayant une existence propre.

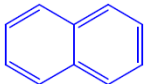
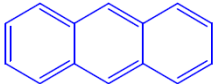

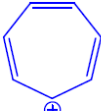
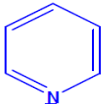



3-3- Aromaticité

Règle de Hückel : une molécule est aromatique si elle est :

- cyclique.
- plane
- entièrement conjuguée.
- elle possède $(4n+2)$ électrons π délocalisables (n entier 0, 1, 2, 3...).

Les molécules cycliques planes possédant $(4n+2)$ électrons π . Ces molécules possèdent une grande stabilité en raison de la délocalisation des électrons π . Ces molécules sont donc peu réactives. L'aromaticité est un concept applicable à d'autres molécules cycliques ne possédant pas obligatoirement un cycle benzénique:

<p>a) Cette règle peut être étendue à des systèmes polycycliques :</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: flex-start;"> <div style="text-align: center;">  <p>Naphtalène 10 e⁻ délocalisables n=2</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>Anthracène 14 e⁻ délocalisables n=3</p> </div> </div>	<p>b) L'aromaticité s'applique aussi à des systèmes ioniques</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: flex-start;"> <div style="text-align: center;">  <p>Anion cyclopentadiényle n=1 le doublet libre du carbone participe à la conjugaison</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>Anion cycloheptatriényle n=1</p> </div> </div>
<p>a) Cette règle peut être étendue à des systèmes hétérocycliques</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: flex-start;"> <div style="text-align: center;">  <p>Pyridine n=1 le doublet libre de l'azote ne participe pas à la conjugaison</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>Thiophène n=1 l'un des doublets libre du soufre participe à la conjugaison</p> </div> </div>	

3-4- Effet mésomère

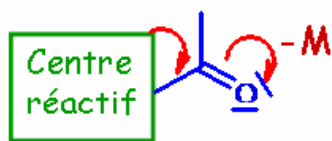
Les déplacements des doublets d'électrons de liaison π ou des doublets non liant (n) créé au sein de la molécule des sites riches ou pauvres en électrons.

L'effet mésomère concerne :

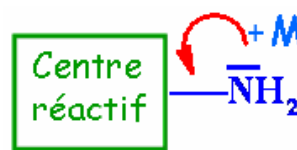
- Les électrons π
- Les doublets d'électrons libres
- Les charges.

On note deux types d'effets mésomères. Les effets donneur d'électrons (+M) et les effets attracteurs d'électrons (-M)

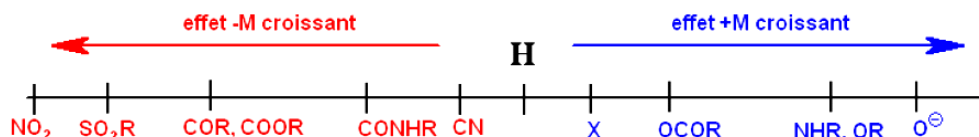
➤ Classement des effets mésomères



Le groupe acétyle à un effet mésomère attracteur (-M)

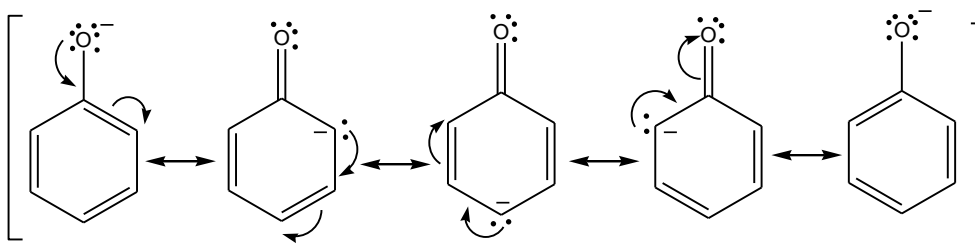


Le groupe amine à un effet mésomère donneur (+M)

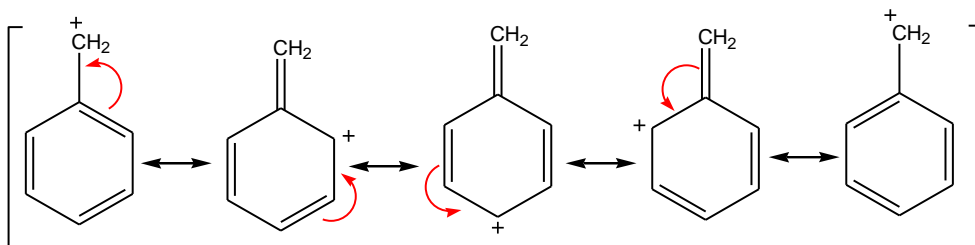


➤ Ecriture des formes mésomères

a) Exemple de l'ion phénolate

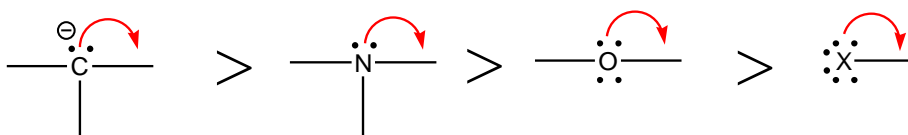


b) Exemple du cation benzyle

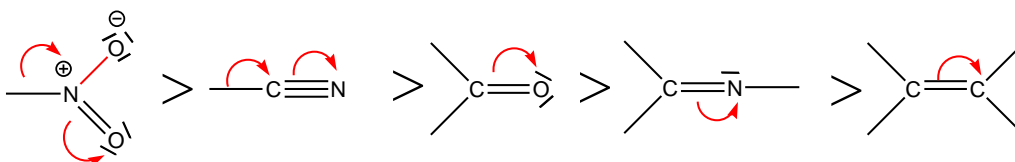


Classement des substituant à effet mésomères :

3-4-1- Effet mésomère électro-donneur (+M) :



3-4-2- Effet mésomère électro-attracteur (-M)

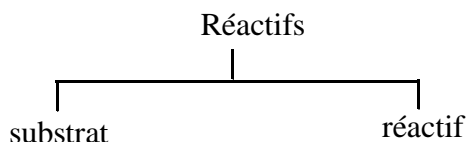
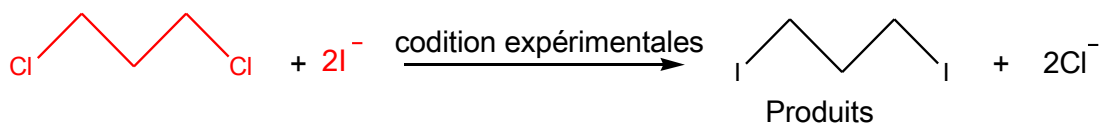


CHAPITRE IV

LES REACTIONS ET LEURS MECANISMES

1- La réaction chimique

Une réaction est décrite par une équation chimique avec les réactifs à gauche (A, B), les produits à droite (C, D) et les conditions expérimentales sur la flèche.



- Substrat

Composé principal sur lequel on désire effectuer une modification à l'aide d'un agent (le réactif).

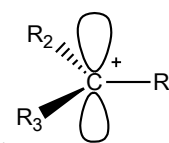
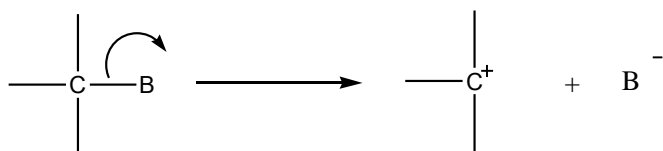
Le produit de réaction on distingue

- **Le produit intermédiaire** : Il représente une espèce chimique très réactive de durée de vie très courte qui se forme lors d'une étape donnée d'une réaction élémentaire et qui se consomme durant une étape ultérieure.
- **Le produit final** : Il représente le composé final attendu.

2- Les intermédiaires réactionnels

2-1- Les carbocations

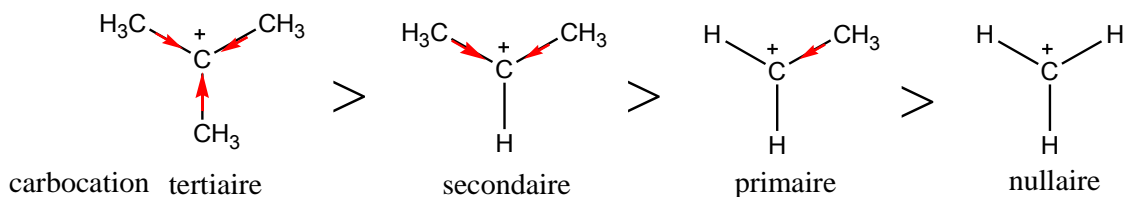
La formation du carbocation est due à la présence d'un élément plus électronégatif que le carbone, obtenu par rupture hétérolytique dissymétrique d'une liaison chimique et par conséquent cet élément emporte avec lui le doublet libre.



Le carbocation est hybridé Sp^2 (angle de liaison $\alpha = 120^\circ$) structure plane.

Le carbocation est autant plus stable que le carbone est lié à des groupements donneurs (+I et +M)

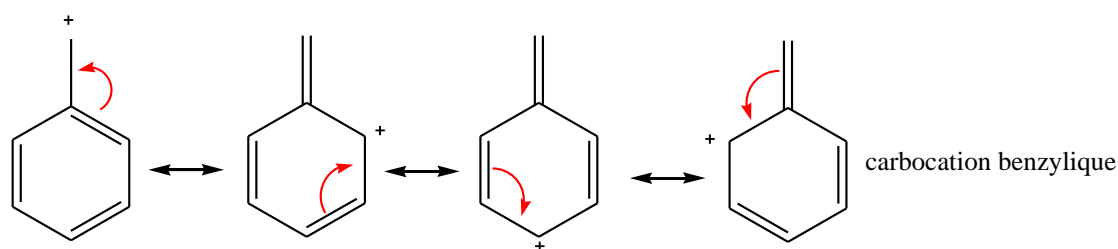
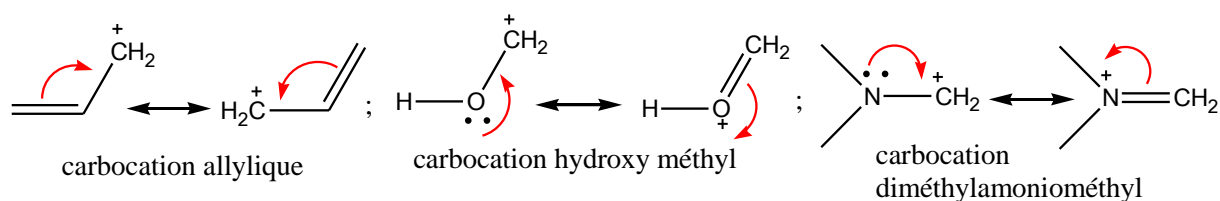
→ Effet donneur +I



-des groupements électro-attracteurs déstabilisent le carbocation.

- la conjugaison stabilise le carbocation par effet mésomère.

→ *Effet mésomère +M*

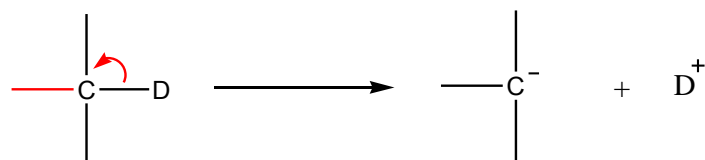


- Les carbocations sont des espèces électrophiles.

- **Les électrophiles** : Ce sont des réactifs pauvres en électrons.

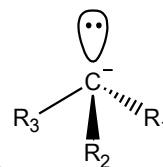
2-2- Les carbanions

Les carbanions sont des anions de l'atome de carbone, obtenus par rupture hétérolytique dissymétrique d'une liaison chimique.

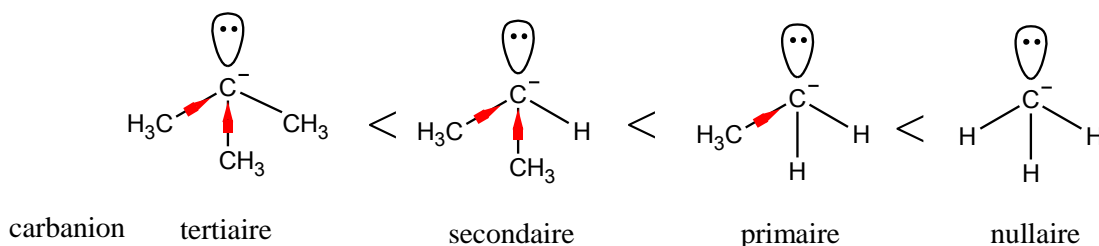


Du fait de leur charge négative, les carbanions sont des espèces nucléophiles.

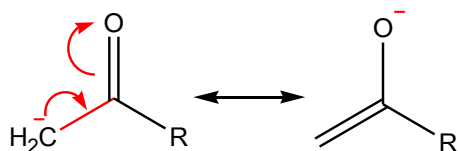
Les nucléophiles : un réactif est dit nucléophile s'il est capable d'apporter un doublet d'électrons pour créer une liaison covalente (riche en électron)



- Le carbanion est hybridé Sp^3 (structure pyramide).
- Inversement aux carbocations, les carbanions sont d'autant plus stable que le carbone est lié à des groupements électro-attracteurs.
- Des groupements à effet inductif donneur (+I) déstabilisent le carbanion.

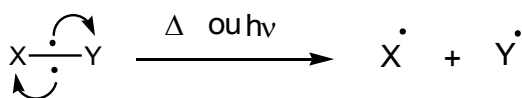


- La conjugaison stabilise les carbanions par effet mésomère attracteur (-M).

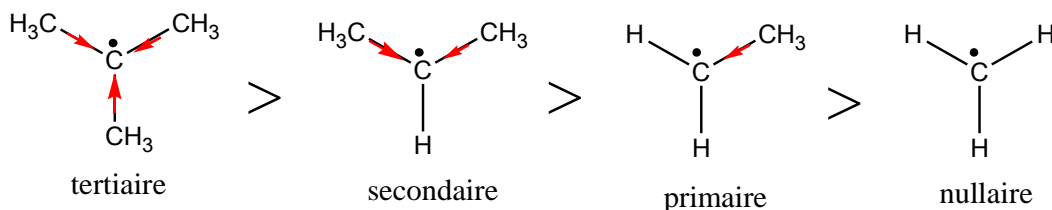


2-3- Les radicaux

Les radicaux sont issus d'une rupture homolytique d'une liaison peu ou pas polarisée par effet de la température ou d'une irradiation. La rupture se fait symétriquement et chaque atome emporte son électron.



- Un radical est généralement hybride Sp^2 .
- La stabilité du radical est similaire à celle du carbocation.
-



3- Le rôle du solvant dans les réactions chimiques

Le solvant joue un rôle très important dans une réaction chimique. Il sert à la dissolution des différents réactifs et produits formés. D'autre part, il peut favoriser ou inhiber une réaction.

On distingue deux classes des solvants selon leurs structures moléculaires :

3-1- Les solvants non polaires ou apolaires

Ils présentent un moment dipolaire nul et ne solvatent pas les ions du milieu réactionnel. Ils sont souvent insolubles à l'eau.

Exemple : le benzène ; les hydrocarbures : alcanes ramifiés ou linéaire, alcane cyclique ; alcène, CCl_4 .

3-2- Les solvants polaires :

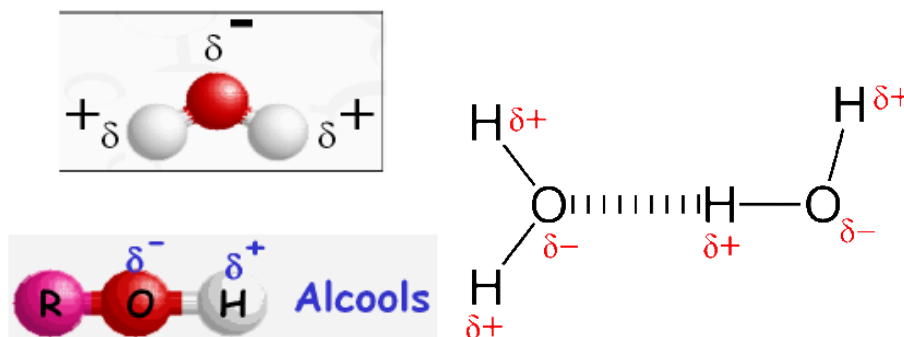
Contrairement aux solvants apolaires, les solvants polaires possèdent un moment dipolaire et solvatent les ions du milieu réactionnel.

On distingue deux types de ces solvants.

↗ Les solvants polaires protiques :

Ce sont des liquides associés par des liaisons hydrogène, comportent dans leurs structures une liaison $-\text{OH}$. Ils sont souvent solubles à l'eau.

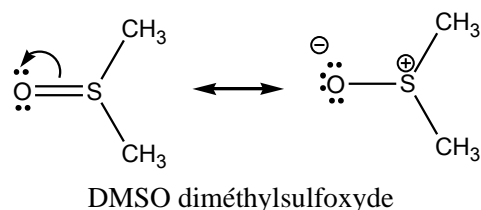
On trouve : H_2O , alcools.



↗ Solvants polaires aprotiques

Ce sont des liquides non associés, ces molécules ne présentent pas d'hydrogène acide (absence de liaison $-\text{OH}$) mais des atomes à doublets libres.

Exemples : DMSO, DMF, THF.



4- Aspect thermodynamique et cinétique d'une réaction



\rightleftharpoons = Réaction réversible et substrats



Les produits peuvent devenir les réactifs

Il peut se former un équilibre dans lequel A, B, C et D coexistent

Il y a une grande différence avec les réactions de chimie minérales (ou inorganique) qui sont presque toutes rapides, totales et irréversibles.

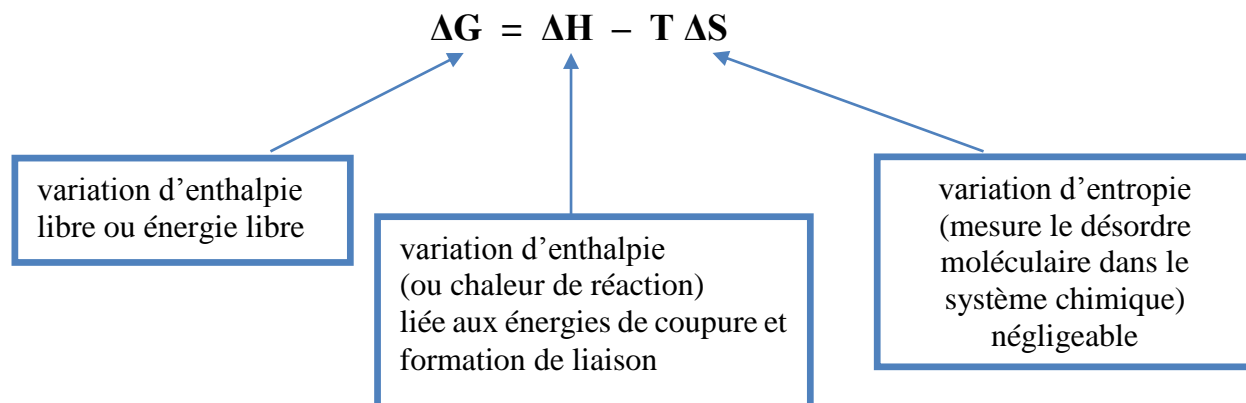
Dans ce cas deux notions peuvent être introduites :

- La thermodynamique (qui prévoit les quantités relatives de A, B, C, et D)
- La cinétique (vitesse à laquelle l'équilibre est atteint qui peut varier en fonction de T° , P, [], catalyseur)

4-1- Aspect thermodynamique et énergie de réaction

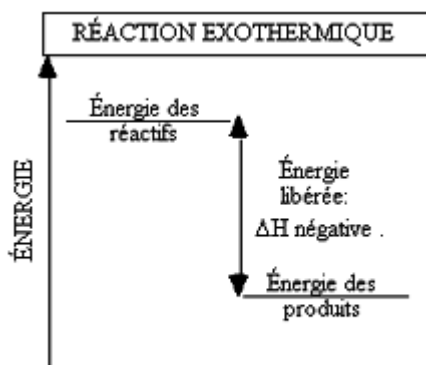
Au cours d'une réaction chimique, il y a échange d'énergie avec l'extérieur (atmosphère, bain...). La forme d'énergie la plus couramment échangée au cours des réactions chimiques est la chaleur.

La variation d'énergie à prendre en compte à température et à pression constante est :

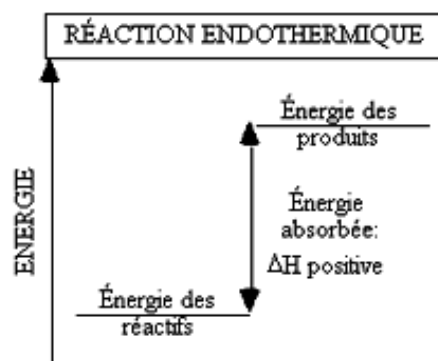


En conséquence :

- Si de l'énergie a été *cédée* par le système = réaction *exothermique* (signe - à cette quantité d'énergie).
- Si de l'énergie a été *absorbée* par le système = réaction *endothermique* (signe + à cette quantité d'énergie).



Produit plus stable que réactif: le système est plus stable dans l'état final que dans son état initial (L'énergie d'arrivée est plus faible que l'énergie de départ). Dans ce cas la réaction sera dite sous contrôle thermodynamique



Produit moins stable que réactif : une réaction endothermique nécessite un apport d'énergie et sera plus difficile mais faisable.

4-2- Aspect cinétique. Energie d'activation

Une réaction a lieu de façon spontanément si :

- $\Delta G < 0$ (diminution d'énergie du système)
- sa vitesse n'est pas nulle ou ne dépasse pas des temps raisonnables.

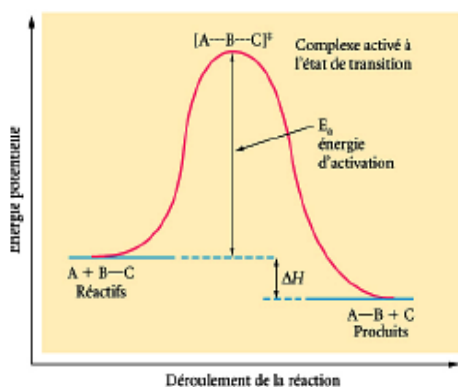
Dans les gaz et les liquides, les molécules sont en perpétuelle agitation. Les réactions n'ont lieu qu'à l'occasion de **collisions** efficaces (=1 pour 10^9 à 10^{12} les autres ne provoquent que des déviations de trajectoire).

Pour qu'une collision soit efficace, deux conditions doivent être remplies :

1. au moment de la collision, l'orientation des 2 molécules l'une / à l'autre soit bonne (création d'une liaison entre deux atomes par exemple.)
2. que l'énergie cinétique (vitesse des molécules) soit suffisante pour contrebalancer la répulsion des nuages électroniques de deux molécules qui s'approchent.

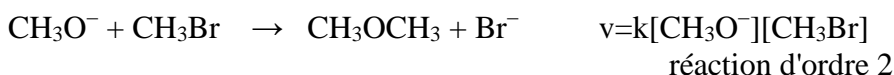
Une collision est efficace si l'orientation et l'énergie cinétique permettent d'atteindre ou de passer par un **état de transition ET** (ou complexe activé, dans lequel l'énergie potentielle **E_p** est supérieure à celle des réactifs et des produits).

Cette **barrière énergétique** qu'il faut franchir est appelée **énergie d'activation E_a** de la réaction. Cette énergie est obtenue par transformation de l'énergie cinétique des molécules en énergie potentielle.



*Un état de transition n'est pas un état stable.
N'a pas de durée de vie finie.
On ne peut pas l'observer expérimentalement.
On le postule et on peut essayer de le calculer : on fait des modèles.*

- vitesse d'une réaction directement proportionnelle aux [des réactifs]
- est de la forme $v = k[A]^m[B]^n$ avec k (constante de vitesse) = $A e^{-E_a/RT}$



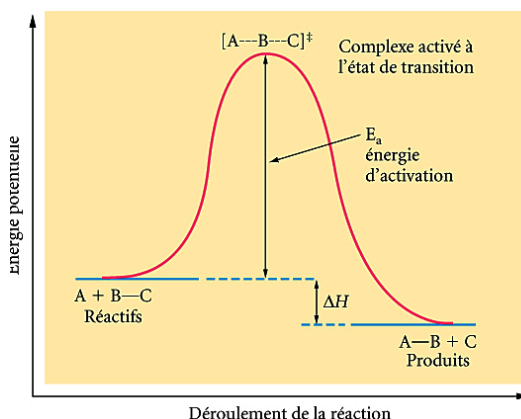
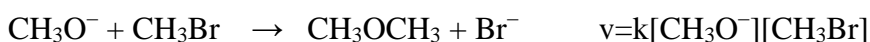
4-2-1 Profils réactionnels : réactions élémentaires et réactions complexes

On peut avoir deux types de réactions :

- Celles qui font intervenir un seul ET (réactions élémentaires)
- Celles qui font intervenir au moins deux ET (réactions complexes).

a. Réaction élémentaire (ou concertée)

Ce sont des réactions qui s'accomplissent en un seul acte. Une seule étape à la suite d'une collision qui déclenche de manière concertée la rupture et la formation d'une liaison

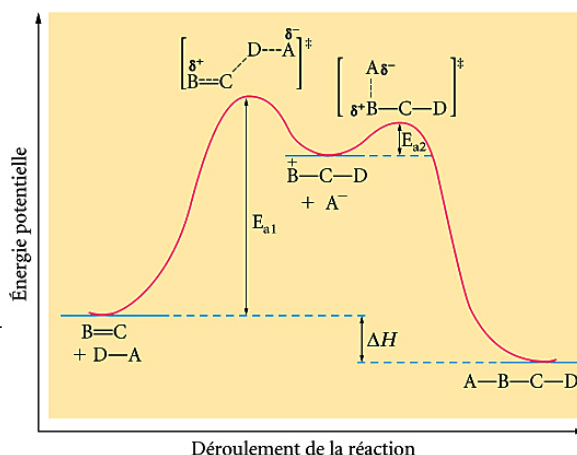
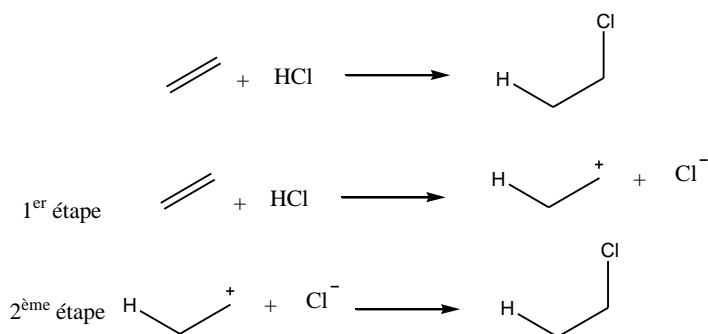


Il est à noter que dans une réaction élémentaire l'ordre global de la réaction est égal à la molécularité de la réaction, c'est à dire à la somme des coefficients stœchiométriques du premier membre de l'équation.

b. Réactions complexes (ou par étapes)

Ce sont des réactions qui s'effectuent en deux ou plusieurs étapes par une succession de réactions élémentaires.

Ex : addition de HCl sur l'éthylène



*Le creux = intermédiaire réactionnel (IR, C+ dans ce cas).
Contrairement aux ET, les IR correspondent à des minima d'énergie, ont une durée de vie et peuvent dans certains cas être isoler (rares) ou observer.*

Dans une telle réaction, l'une de ses étapes est en général moins rapide (Ea plus grande) et imposera donc sa vitesse à la réaction. Elle sera donc l'étape **cinétiquement déterminante** et les ordres partiels et globaux observés correspondent aux coefficients stoechiométriques et à la moléularité de cette étape.

4-2-2- Catalyseur

On peut agir sur la **vitesse des réactions** en faisant intervenir l'action d'un catalyseur.

Catalyseur = substance qui a pour effet direct **d'accélérer une réaction sans être modifié** par celle-ci. Cela se traduit par un abaissement de l'énergie d'activation donc de l'état de transition.



ne participe pas au bilan de la réaction

peut être récupéré inchangé en fin de réaction → utilisé en **quantité catalytique**

(1 à 10 mol % par rapport au substrat).

Contrairement à l'élévation de température qui apporte de l'énergie et qui aide à franchir l'Ea, le catalyseur n'apporte pas d'énergie.

Il contribue à diminuer l'Ea de la réaction et augmente donc la vitesse de réaction.

Ceci peut se faire de deux manières différentes :

- abaisser l'énergie de l'ET sans affecter le profil général de la réaction
- modifier le chemin réactionnel pour en proposer un qui généralement impliquera plusieurs étapes plus rapide

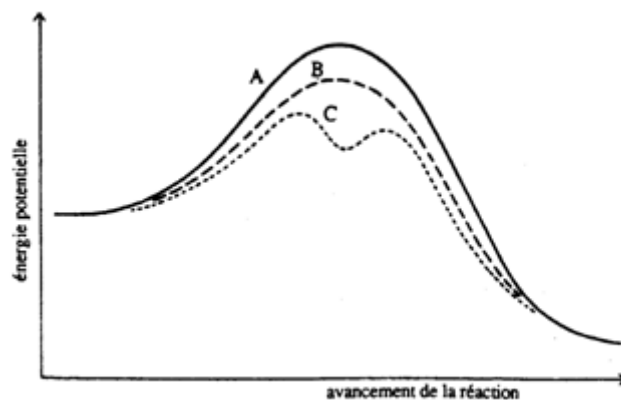


Diagramme énergétique d'une réaction non catalysée (A) et de la même réaction catalysée (B ou C)

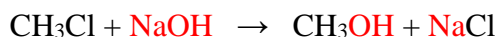
5- Classification des réactions organiques

Au cours d'une réaction chimique, il y aura formation des entités chargées positivement dites électrophiles « E^+ » et des entités chargées négativement dites nucléophiles « Nu^- » ou bien des radicaux. La nature de la réaction dépend de l'entité réactive qui réagit avec le substrat dont on étudie l'évolution.

On peut instituer une classification des réactions organiques en quatre grandes catégories :

- **Substitutions** : un atome (ou un groupe d'atomes) en remplace un autre dans la molécule initiale

Exemple :



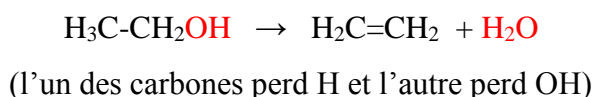
- **Additions** : une molécule se scinde en deux fragments, qui se fixent sur une autre molécule.

Exemple :



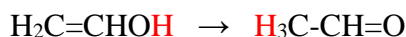
- **Éliminations**: une molécule perd certains de ses atomes et il en résulte la création d'une liaison supplémentaire en son sein (liaison multiple, cyclisation)

Exemple :



- **Réarrangements** : (ou transposition) : certains atomes, ou un groupe d'atomes, changent de place dans la molécule.

Exemple :



D'autres types de réactions sont parfois cités: condensations, oxydations, cyclisation, etc. Mais ces réactions comportent en général plusieurs étapes successives qui entrent dans la classification précédente (par exemple, une oxydation peut résulter d'une substitution suivie d'une élimination).

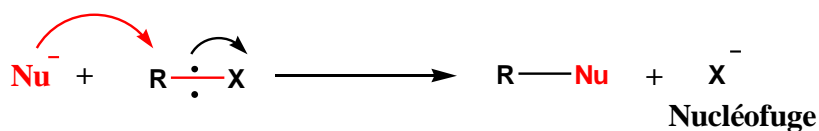
6- Mécanismes des réactions de substitution et d'élimination

Au cours d'une réaction chimique, il y aura formation des entités chargées positivement dites électrophiles « E⁺ » et des entités chargées négativement dites nucléophiles « Nu⁻ » ou bien des radicaux.

La nature de la réaction dépend de l'entité réactive qui réagit avec le substrat dont on étudie l'évolution.

6-1- Réaction de substitution nucléophile

La réaction de substitution nucléophile est le résultat de l'attaque d'une entité riche en électrons « nucléophile Nu⁻ » sur un site pauvre en électrons et du départ de ce dernier appelé Nucléofuge **DN** entraîne avec lui le doublet qui le liait au carbone.



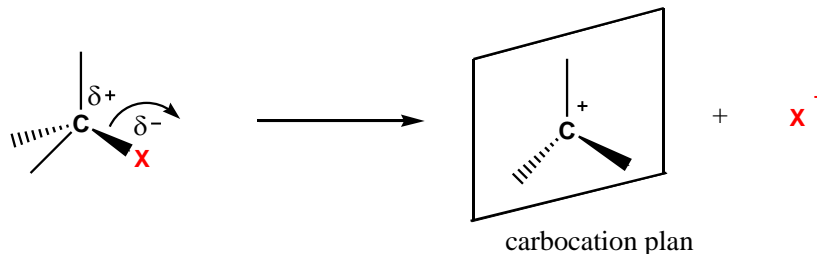
-la substitution nucléophile est représentée par deux mécanismes différents.

- SN₁ : substitution Nucléophile d'ordre 1
- SN₂ : substitution Nucléophile d'ordre 2.

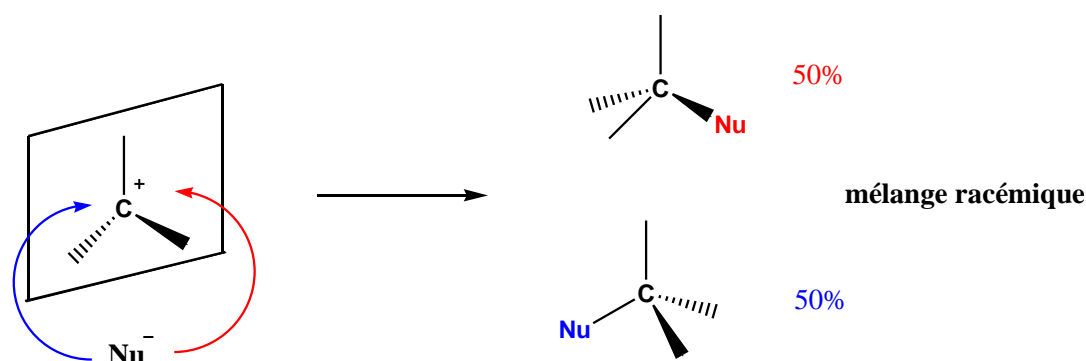
A- Mécanisme SN₁

Ce mécanisme passe par deux étapes :

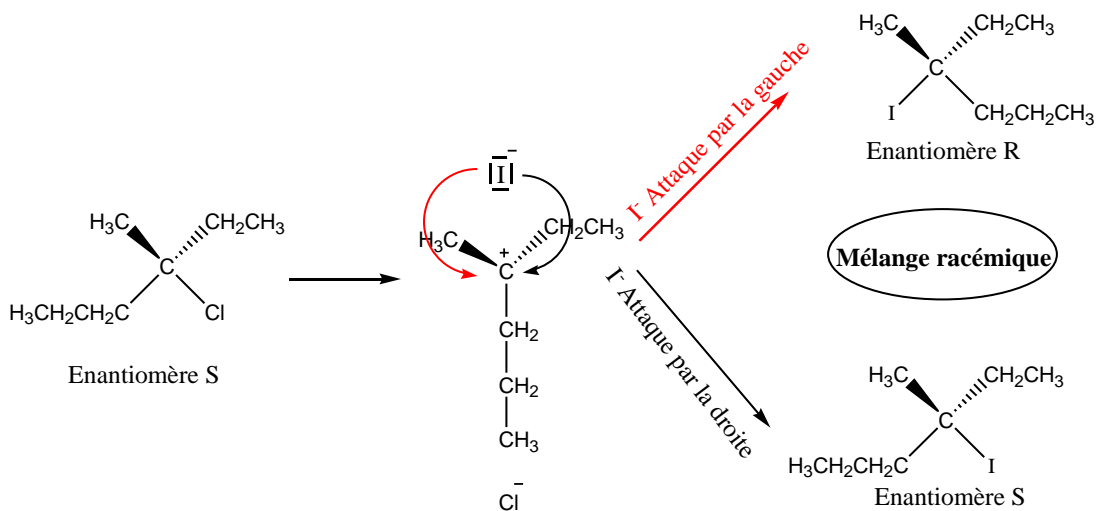
- Première étape lente (limitante par sa vitesse) départ du nucléofuge et formation d'un carbocation plan.



- Deuxième étape (rapide) : attaque du réactif nucléophile sur le carbocation, des deux côtés du plan.



Exemple :



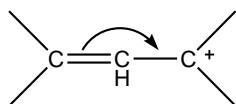
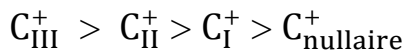
Vitesse de réaction : la SN₁ est dite d'ordre 1 car la loi de vitesse est de premier ordre

$$V = k [R-X]$$

- Facteur influençant la S_N1

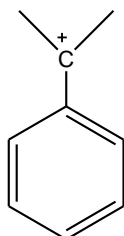
1- Classe de substrat

Le mécanisme est favorisé si le carbocation formé est stable soit par effet inductif (+I) ou bien mésomère (+M) donneur.



carbocation allylique

;



carbocation benzylique

2- **le nucléofuge X** (groupe partant) : plus la liaison est polarisable (est plus longue), plus sa rupture est facile et plus la réaction est rapide.



Meilleurs groupements
partants

Mauvais groupements
partants

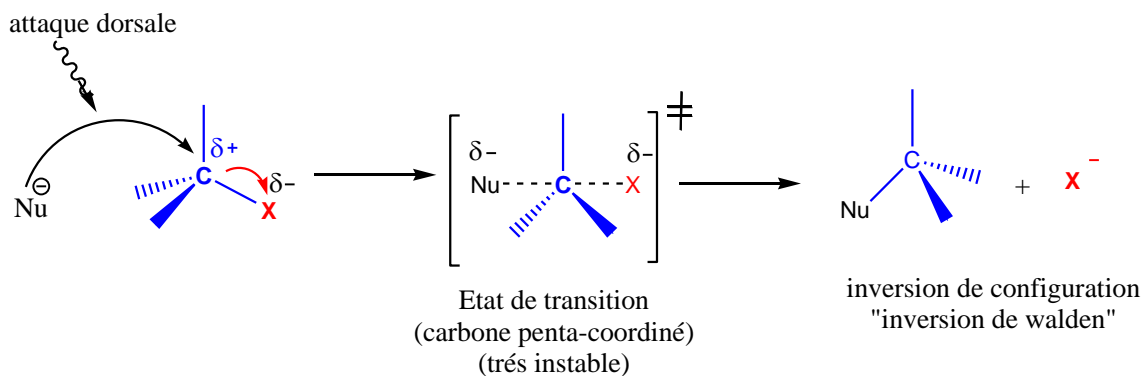
3- **Le nucléophile** : il doit être plus réactif que le nucléofuge

- Anions : $-HO^-$, RO^- , $-CN^-$, NO_2^-
- Molécules neutres contenant un doublet non liant : H_2O ; NH_3 ; $R-NH_2$;
 $CH_3-CH_2-OH...$

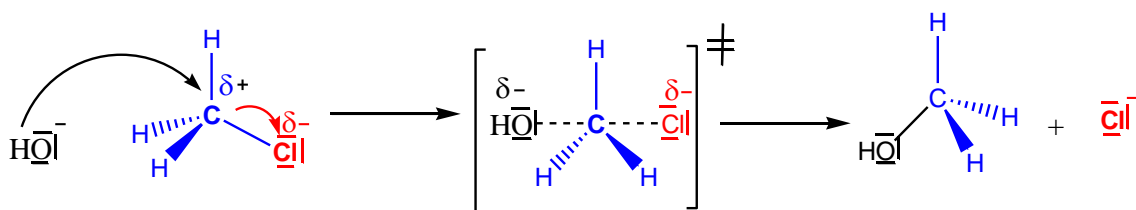
4- **Le solvant** : un solvant polaire protique augmente la vitesse du mécanisme S_N1 .

B- Mécanisme S_N2

Le mécanisme est concerté, l'attaque du nucléophile qui est dorsale sur le substrat et le départ du nucléofuge se fait au même temps.



Exemple :



- 1- **Stéréochimie** : si le carbone est asymétrique, la réaction conduit à une inversion de la configuration (inverse de walden). Nous avons un seul énantiomère : réaction stéréospécifique.
- 2- **Vitesse de réaction** : la SN_2 est dite d'ordre 2 car la loi de vitesse est de second ordre : $V = k [R-X] [Nu]$

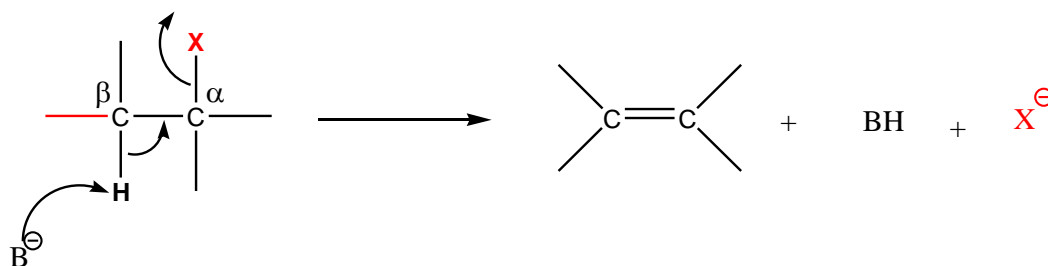
Facteur influençant la SN_2

1. **Classe de substrat** : L'ordre de réactivité pour la SN_2 est inverse de celui observé pour la SN_1 . Le carbone tertiaire ou primaire sont très réactifs.
 - i. $C_{III} < C_{II} < C_I < C_{nullaire}$
2. **Nature de nucléofuge** : de même que pour la SN_1 .
3. **le nucléophile** : les nucléophiles chargés (anions : RO^- , HO^- , CN^- , $X^- \dots$) sont plus forts que les nucléophiles (Nu) (NH_3 , H_2O , $ROH \dots$).
4. **Le solvant** : un solvant polaire aprotique favorise la réaction SN_2 .

6-2- Réaction d'élimination

Les réactions d'élimination (ou **β -élimination**) sont l'inverse des réactions d'addition. C'est une réaction qui transforme un alcane substitué (halogénoalcane, alcool...) en alcène très souvent.

Le bilan d'une élimination sur un substrat saturé correspond au remplacement de deux liaisons σ par une liaison π .



Les réactions d'élimination sont favorisées par une élévation de température et la présence de groupements basiques puissants : la soude (Na^+ , HO^-) ; la potasse (K^+ , HO^-) ; les ions alcoolates (Na^+ , RO^-).

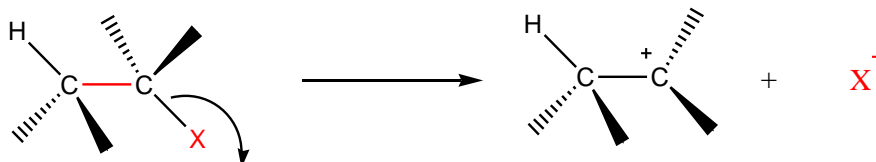
Concernant ce type de réaction, deux mécanismes différents sont envisagés :

- Départ de X^- et formation d'un carbocation « mécanisme E_1 »
- Départ de H et X^- au même temps « mécanisme E_2 »

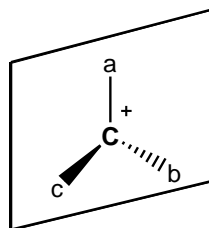
A- Mécanisme E_1 (élimination unimoléculaire)

1) La réaction s'établit en deux étapes

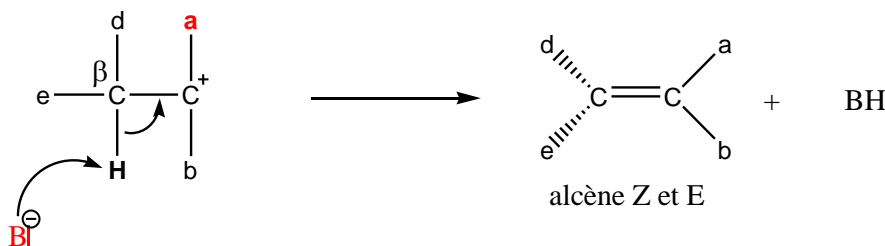
- > **1^{ère} étape** : formation d'un carbocation « étape lente, étape déterminante »



- La liaison C-X se rompt sous l'influence d'un solvant polaire protique.
→ formation d'un carbocation plan.

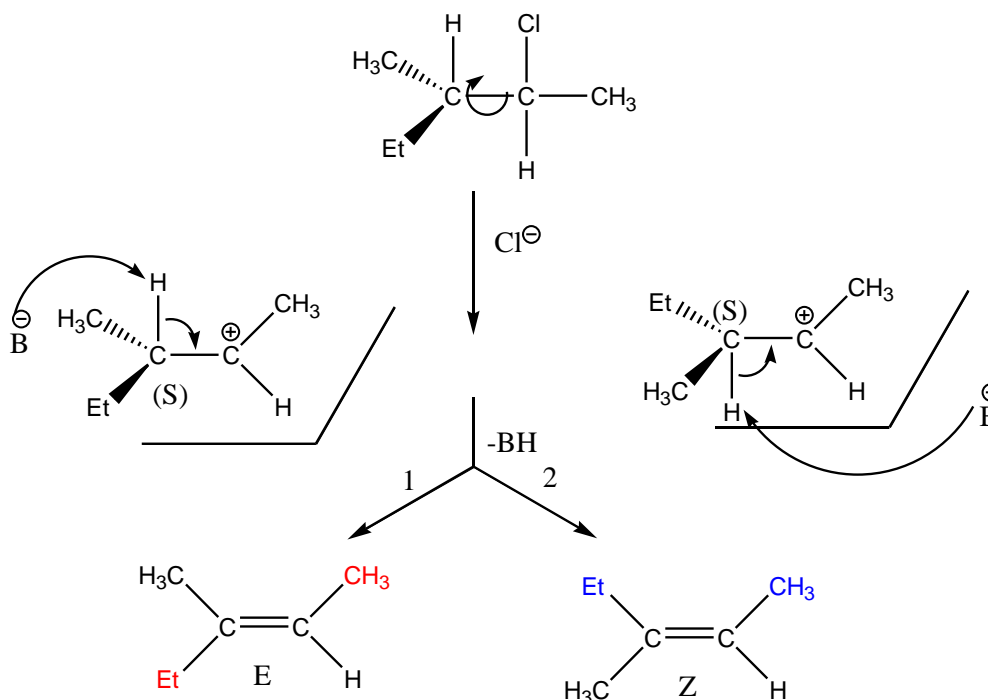


- > **2^{ème} étape rapide** : arrachement du proton porté par un carbone adjacent (en β) à la liaison C-X, pour conduire à un alcène.



2) Stéréochimie :

La réaction conduit à un mélange de stéréoisomères Z et E, à cause de la libre rotation autour de la liaison C-C : Réaction **non stéréospécifique**.



Règle de Zaitsev:

Lors d'une réaction d'élimination, le proton part préférentiellement du carbone le moins hydrogéné pour donner l'alcène le plus substitué (**thermodynamiquement le plus stable**) : réaction **régiosélective**

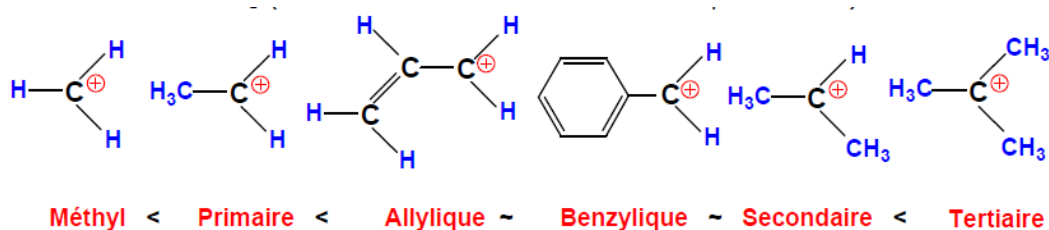
3) **Vitesse de réaction** : La réaction est dite d'ordre 1 ou unimoléculaire, car elle obéit à une loi de vitesse de premier ordre : $v = k [R-X]$

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

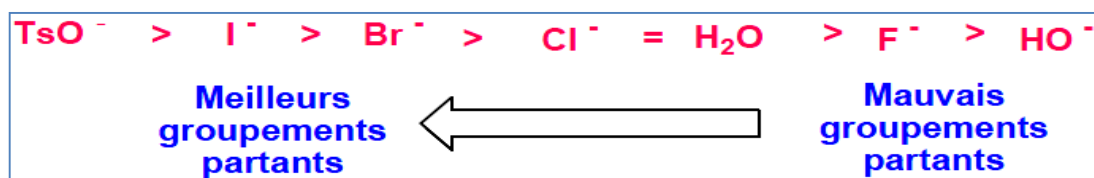
4) **Facteurs influençant le mécanisme E₁** :

La 1^{ère} étape du mécanisme E₁ fait intervenir un carbocation, comme dans le mécanisme S_N1. Seule l'étape rapide va différencier les deux mécanismes : on a donc compétition entre la S_N1 et la E₁.

1. Classe du substrat : la présence de groupes volumineux sur le carbone lié à l'halogène accélère l'élimination de ce dernier : des groupements alkyles encombrants et **électro-donneurs** favorisent le mécanisme E₁ (substrat tertiaire : carbocation plus stable).



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



3. La base : La vitesse de réaction est indépendante de la concentration de la base. Cependant, la base doit être faible et peu nucléophile: pour éviter l'arrachement du proton pendant la 1^{ère} étape du mécanisme (NH₃, R-NH₂, R-OH...).

- Pour un même atome nucléophile, basicité et nucléophilie varient dans le même sens. Pour des dérivés oxygènes ou carbonés, la basicité et la nucléophilie diminuent quand l'atome porte des groupements attracteurs (-I ou -M).

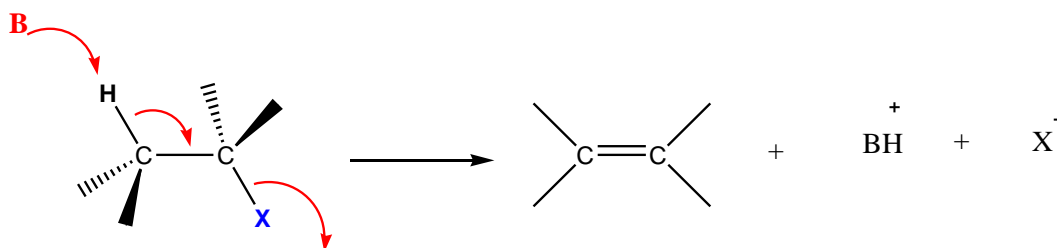


-Dans une même colonne, la nucléophilie augmente lorsqu'on se déplace vers le bas, alors que la basicité diminue.

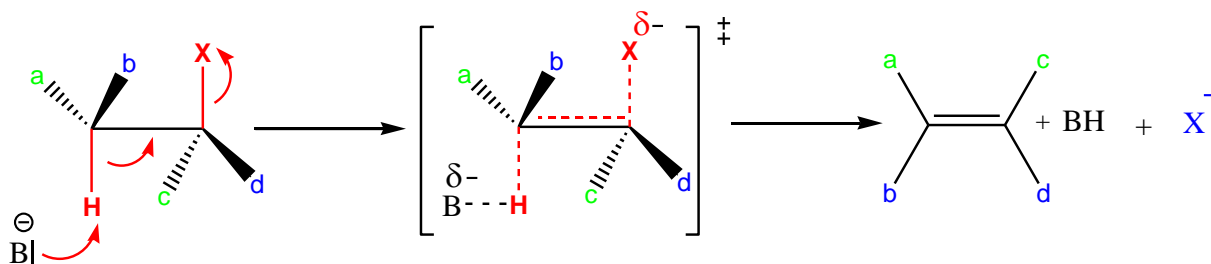
4. Le solvant : Un solvant polaire protique augmente la vitesse du mécanisme E₁, en formant des liaisons hydrogène avec le nucléofuge.

B- Mécanisme E₂ (élimination bimoléculaire)

1) **Le mécanisme de la réaction** : le mécanisme est concerté : passage par un état de transition.

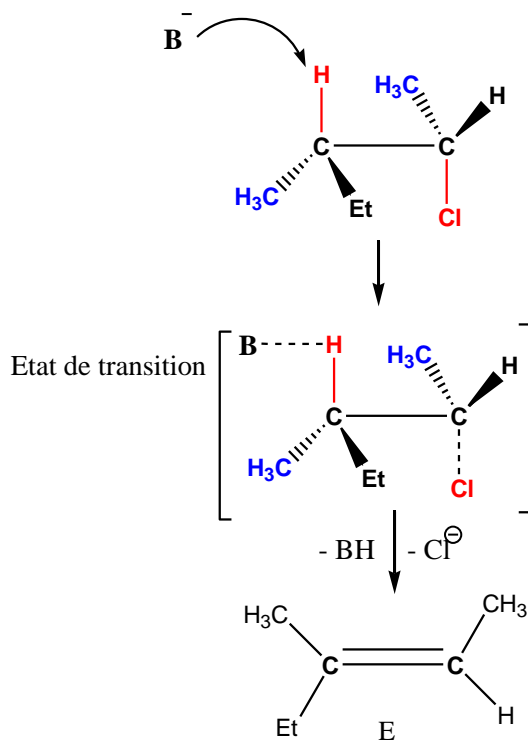


L'attaque de la base et la rupture des liaisons C-X et C-H se font simultanément : la base attaque de la liaison C-H qui s'affaiblit, pendant que la liaison C-X se polarise.



Les liaisons C-X et C-H doivent être antipériplanaire (même plan), X et H doivent se trouver sur deux côtés opposés (en position anti).

2) **STÉRÉOCHIMIE** : la réaction se fait en une seule étape. L'élimination se fait **exclusivement** quand H et X sont dans un même plan. Obtention d'un seul alcène de configuration Z ou E : Réaction **stéréospécifique**.



Seul le stéréoisomère E de l'alcène est obtenu

Remarque :

La même règle de Zaitsev est appliquée

3) Vitesse de réaction : Le mécanisme E₂ est bimoléculaire (ordre 2) car il obéit à une loi de vitesse de second ordre : $v = k [R-X] [Nu]$

La vitesse de réaction dépend des concentrations du substrat et de la base

6-3. Tableau comparatif des mécanismes SN₁, E₁, SN₂ et E₂

Type de Réaction	SN ₁ / E ₁	SN ₂ / E ₂
Mécanisme	Se déroule en 2 étapes $V = k[RX]$: ordre 1	1 étape $V = k[RX][Nu]$: ordre 2 $V = k[RX][B]$: ordre 2
Intermédiaire	Carbocation	Etat de transition
Stéréochimie	Non stéréospécifique : Attaque Nu des 2 côtés du plan <u>Libre rotation autour de C-C</u> SN ₁ : Mélange racémique E ₁ : 2 alcènes Z et E	stéréospécifique : Attaque dorsale du Nu Inversion de Walden <u>H et X anticoplanaires</u> SN ₂ : Inversion de configuration. 1 seul énantiomère E ₂ : 1 seul alcène
Influence du substrat	CCIII >> II > I (stabilisation de l'intermédiaire)	SN ₂ : Substrat I > II >> III (déstabilisation de l'état de transition par encombrement stérique) E ₂ : <u>plus la classe est élevée et plus la réaction est rapide</u>
Influence du Nucléophile	SN ₁ : nucléophile faible. E ₁ : <u>base faible diluée et mauvais Nu</u>	SN ₂ : bon nucléophile. E ₂ : <u>base forte concentrée et mauvais Nu</u>
Influence du Solvant	les solvants polaires protiques facilitant la formation de carbocation par liaisons hydrogène	les solvants polaires aprotiques solvatant le cation associé au nucléophile

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques

- 1- B. Jamart, J. Bodiguel, N. Brosse, Les cours de Paul Arnaud Chimie organique, 18^e édition Dunod, 2009.
- 2- N. Rabasso, Chimie organique, 2^e édition de boeck, 2011.
- 3- J. McMurry, Chimie organique - les grands principes, édition Dunod, 2000.
- 4- J. McMurry, Organic Chemistry, 7^e édition Brooks/Cole. a division of Thomson Learning, Inc. 2008.
- 5- H. Kagan, La stéréochimie organique, édition PUF, 1975.
- 6- E. L. Eliel, S. H. Wilen, Stéréochimie des composés organiques, édition Tec & Doc Lavoisier, 1999.
- 7- J. L Pierre, Principes de stéréochimie organique statique, A. Colin, 1971.
- 8- A. F. Carey, J. R. Sundberg, Advanced Organic Chemistry Part A: Structure and Mechanisms, 4^e édition Kluwer Academic Publishers, 2000.
- 9- M. Kiel, Chimie organique - Cours et exercices corrigés, édition Estem, 2004.
- 10- P. Y. Bruice, Chimie organique, 2^e édition eText, 2012.
- 11- A. Amechrouq, C. Sekate, M. A. Ajana, photocopié support de cours de chimie organique, 2018.
- 12- R. Milcent, chimie organique stéréochimie entités réactives et réactions, édition EDP Sciences, 2007.