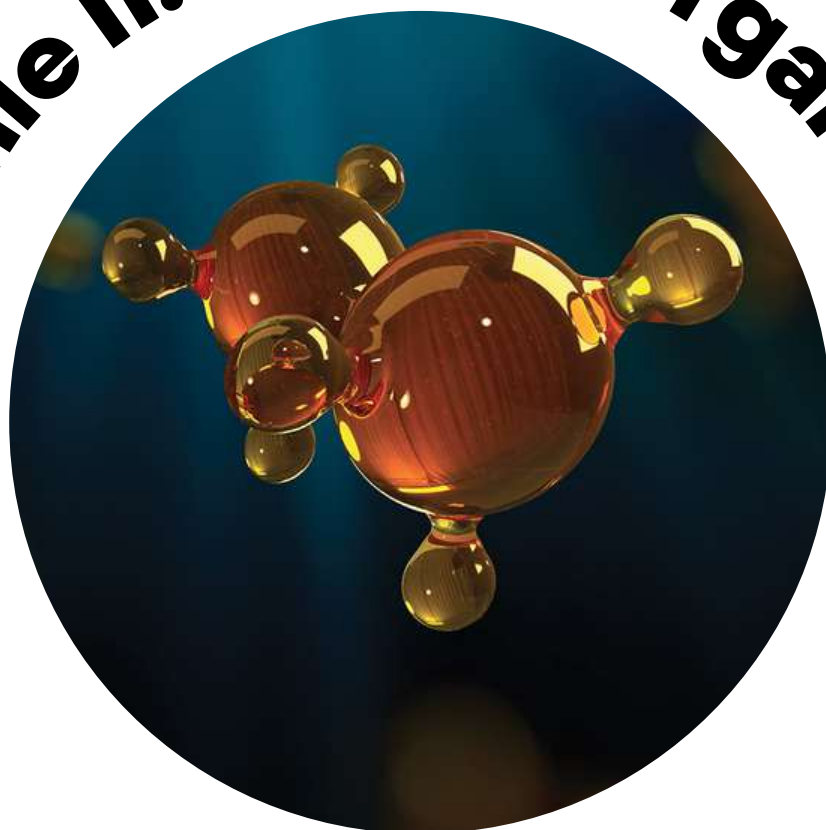


Chimie II: Chimie Organique



SCIENCES DE LA
VIE ET DE LA TERRE



Shop



- Cahiers de Biologie + Lexique
- Accessoires de Biologie



Etudier



Visiter [Biologie Maroc](http://www.biologie-maroc.com) pour étudier et passer des QUIZ et QCM en ligne et Télécharger TD, TP et Examens résolus.



Emploi



- CV • Lettres de motivation • Demandes...
- Offres d'emploi
- Offres de stage & PFE

Université Abdelmalek Essaâdi
Faculté des Sciences

Tétouan



جامعة عبد المالك السعدي
كلية العلوم
تطوان

Année universitaire : 2020 – 2021

Cours : Chimie Organique

Pr. M. Rédouane Metni

Contenu du Module :

- Chapitre I : Analyse élémentaire et identification de structure.*
- Chapitre II : Classes et Nomenclature des composés Organiques*
- Chapitre III : Stéréochimie*
- Chapitre IV : Effets électroniques*

Chapitre I :

Analyse élémentaire et Identification de Structure

I- Analyse élémentaire :

Le but de ce chapitre est d'identifier les molécules organiques par la technique d'analyse élémentaire. La plupart des substances organiques sont formées de carbone lié avec l'hydrogène, de l'oxygène, de l'azote ou des halogènes. L'analyse élémentaire permet de déterminer les pourcentages de ces différents éléments qui forment cette substance, conduisant ainsi à la formule brute correspondante.

1) Carbone et hydrogène :

On utilise la méthode de LAVOISIER – LIEBIG améliorée par PREGL.

Une masse connue m_e de la substance est brûlée à 800°C dans un courant d'oxygène.

- Le carbone oxydé CO_2 est absorbé par l'hydroxyde de sodium (Ascarite).

- L'hydrogène oxydé en H_2O qui est absorbé par le perchlorate de magnésium (Anhydrone). Par mesure des tubes absorbeurs avant et après la combustion, on détermine les masses de dioxyde de carbone et de l'eau formées à partir de la masse m_e de la substance.

2) Azote :

Il se fait par combustion d'une masse m_e de la substance dans un courant de CO_2 . l'azote formé passe sur du cuivre porté au rouge et ensuite retrouvé à l'état d'azote élémentaire.

En assimilant N_2 à un gaz parfait, on détermine la masse d'azote contenue dans la substance et le pourcentage correspondant. (Voir schéma)

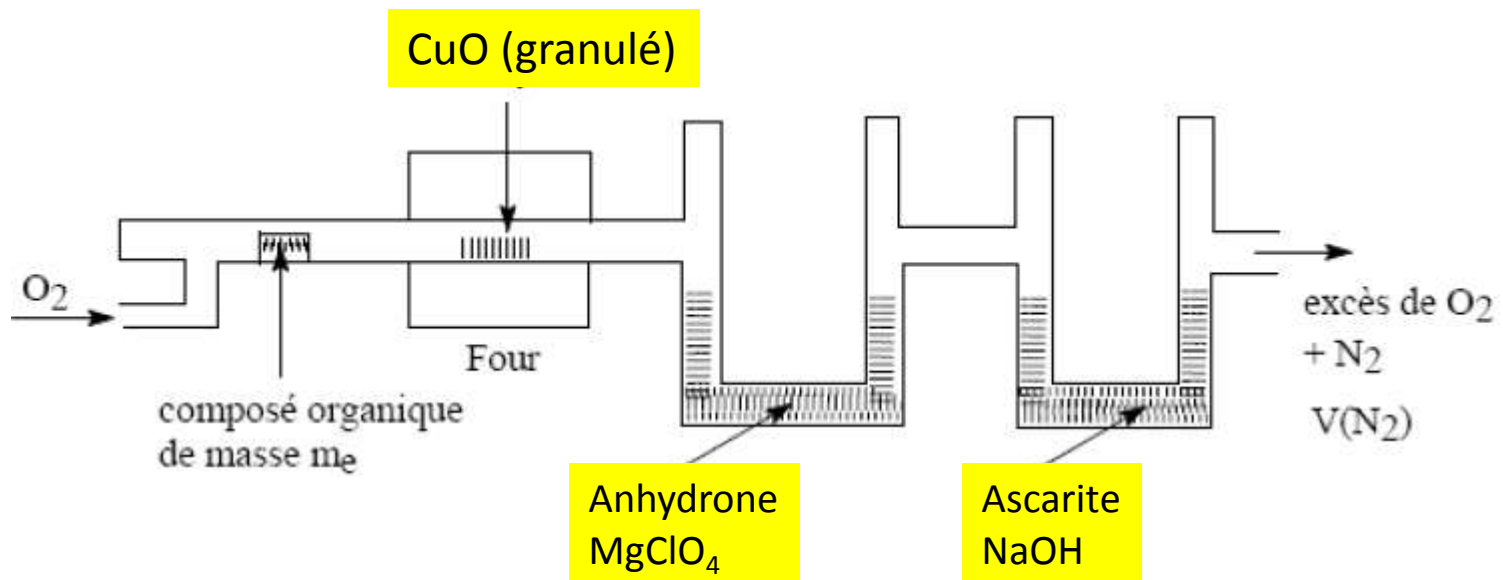


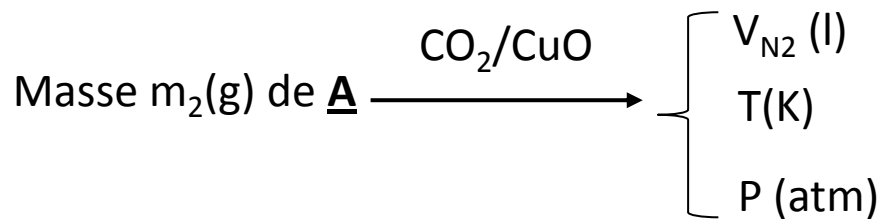
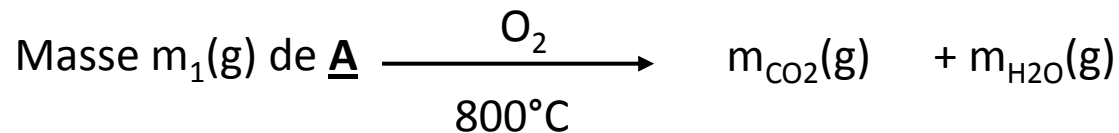
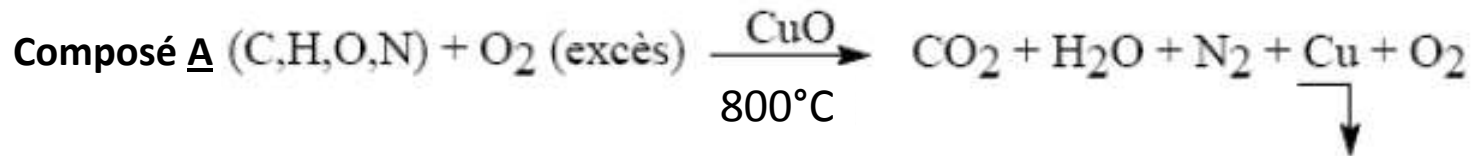
Schéma d'une grille à combustion pour le dosage de C, H et N

3) Composition centésimale :

La composition centésimale d'une substance organique est le pourcentage des différents éléments qui constituent la substance en question.

Exemples :

L'analyse élémentaire d'une substance organique **A** formée que C, H, O et N a donné les résultats suivants :



Calcul des pourcentages de C et H :

1 mole (44g) de CO_2 $\xrightarrow{\text{contient}}$ 12(g) de C

m_{CO_2} $\xrightarrow{\text{contient}}$ X(g) de C

$$\text{Soit : } X_{(g)} = \frac{12 \times m_{\text{CO}_2}}{44}$$

D'autre part,

m_1 de **A** $\xrightarrow{\text{contient}}$ la même masse de C $\left(X_{(g)} = \frac{12 \times m_{\text{CO}_2}}{44} \right)$

100 g de **A** $\xrightarrow{\text{contient}}$ % de C

Donc :

$$\%C = \frac{12 \times m_{\text{CO}_2} \times 100}{44 \times m_1}$$

De la même manière on peut montrer que :

$$\%H = \frac{2 \times m_{\text{H}_2\text{O}} \times 100}{18 \times m_1}$$

Calcul du pourcentage d'azote:

Soit m_{N_2} la masse d'azote correspondant au volume V_{N_2} . Si on suppose que N_2 est un gaz parfait, on peut écrire :

$$P \cdot V_{N_2} = n_{N_2} \cdot RT$$

Par ailleurs, on sait que : $n_{N_2} = \frac{m_{N_2}}{M_{molaire}(N_2)} = \frac{m_{N_2}}{28}$,

$$P \cdot V_{N_2} = \frac{m_{N_2}}{28} \cdot RT$$

On en déduit alors que :

$$m_{N_2} = \frac{28 P V_{N_2}}{RT}$$

Ainsi, dans :

$$\begin{array}{ccc} m_2 \text{ de } \underline{A} & \xrightarrow{\text{contient}} & m_{N_2} \text{ g d'azote} \\ 100 \text{ g de } \underline{A} & \xrightarrow{\text{contient}} & \% \text{ d'azote} \end{array}$$

On en conclut :

$$\% N = \frac{28 P V_{N_2}}{R T m_2} \times 100$$

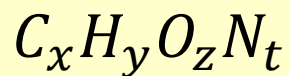
Calcul du pourcentage d'oxygène:

Puisque A n'est formé que de : C, H, O et N, le pourcentage de l'oxygène est calculé à partir de la relation suivante :

$$\%O = 100 - (\%C + \%H + \%N)$$

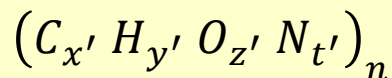
4) Formule brute empirique :

La formule brute moléculaire d'une substance organique indique la nature et le nombre d'atomes que contient cette molécule. Elle s'écrit généralement par:



La formule brute empirique indique la nature et le rapport du nombre d'atomes de chaque élément dans la molécule.

On l'écrit sous la forme suivante :



où n est un entier naturel

Remarque :

La détermination de *la formule brute empirique* peut se faire à partir de la composition centésimale, et ne nécessite pas la connaissance de la masse moléculaire de la substance étudiée, contrairement à *la formule brute moléculaire*.

Exemple : Détermination de la formule brute empirique de A : $(C_{x'}H_{y'}O_{z'}N_{t'})_n$

Dans 100 g de A, on a :

$$\text{Nombre de C} = x'' = \frac{\%C}{12} \quad \Rightarrow \quad x'' = \frac{\%C}{12}$$

$$\text{Nombre de H} = y'' = \frac{\%H}{1} \quad \Rightarrow \quad y'' = \frac{\%H}{1}$$

$$\text{Nombre de O} = z'' = \frac{\%O}{16} \quad \Rightarrow \quad z'' = \frac{\%O}{16}$$

$$\text{Nombre de N} = t'' = \frac{\%N}{14} \quad \Rightarrow \quad t'' = \frac{\%N}{14}$$

Loi de PROUST

Au moins l'un des 4 nombres : x' , y' , z' , t' doit être égal à 1. Donc , il suffit de diviser x'' , y'' , z'' , t'' par le plus petit d'entre eux, soit : $\inf(x'', y'', z'', t'')$ pour obtenir : x' , y' , z' , t' .

$$x' = \frac{x''}{\inf} \quad y' = \frac{y''}{\inf} \quad z' = \frac{z''}{\inf} \quad t' = \frac{t''}{\inf}$$

Où \inf : est le plus petit nombre de x'' , y'' , z'' , t''

N. B. : x' , y' , z' , t' : sont des entiers naturels

Ainsi, pour déterminer n , c'est-à-dire pour accéder à *la formule brute moléculaire*, il faut chercher expérimentalement *la masse moléculaire* du composé organique étudié.

II - Détermination expérimentale de la masse moléculaire d'une substance organique :

Il existe plusieurs méthodes physico-chimiques qui permettent de déterminer la masse moléculaire. Le choix de chacune d'entre elles dépend par la nature de la substance étudiée.

1/ Méthode des densités de vapeur : *Loi d'Avogadro*

La masse moléculaire d'une substance organique A peut être déterminée à partir de la loi d'Avogadro :

$$M_A = 29 d_{A/air}$$

Puisque :

$$d_{A/air} = \frac{\text{masse d'1 mole de A}}{\text{masse d'1 mole d'air}} = \frac{M_A}{29}$$

2/ Méthode de Dumas et Meyer : *Loi des gaz parfaits*

Cette méthode est basée sur la loi des gaz parfaits.

$$PV = n_A RT = \frac{m_A}{M_A} RT \quad \Rightarrow \quad M_A = \frac{m_A R T}{PV}$$

- Avec :
- R = 0,082 atm.l.mole⁻¹. K⁻¹
 - P : atm
 - T : K
 - V : l
 - m_A : g

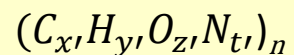
3/ Méthode cryoscopique : *Loi de Raoult*

Lorsqu'on fait dissoudre une substance organique A dans un solvant, la température de congélation de la solution est inférieure à celle du solvant pur. Cet abaissement de température $\Delta\theta$, appelé abaissement cryoscopique, est relié à la masse moléculaire par la loi de Raoult :

$$\Delta\theta = K \cdot \frac{m}{m_0} \cdot \frac{1}{M_A} \quad \Rightarrow \quad M_A = K \cdot \frac{m}{m_0} \cdot \frac{1}{\Delta\theta}$$

- Avec :
- m : masse du soluté (composé organique étudié) en (g)
 - m_0 : masse du solvant pur en (g)
 - $\Delta\theta$: abaissement cryoscopique : $(T_{\text{congélation}}^{\text{solvant}} - T_{\text{congélation}}^{\text{solution}})$
 - K : constante cryoscopique, dépend uniquement de la nature du solvant.

Ainsi, par l'une des méthodes décrites plus haut, on peut calculer la masse moléculaire M_A . Nous sommes donc en mesure maintenant de trouver sa formule brute moléculaire :



En écrivant tout simplement l'équation suivante :

$$M_A = n \cdot (12x' + 1y' + 16z' + 14t')$$

On en déduit alors la valeur de n :

$$n = \frac{M_A}{(12x' + 1y' + 16z' + 14t')}$$

Exercice d'application :

Soit un composé A contenant (C, H, O, N). La combustion de 0,252 g de A donne :

- 0,185 g de CO₂
- 0,151 g de H₂O
- % N = 46,79

- 1) Calculer la composition centésimale de A et en déduire sa formule brute empirique.
- 2) Sachant que la densité de vapeur par rapport à l'air est $d = 2,07$, déterminer sa formule brute.
- 3) A contient une double liaison C=O, suggérer une formule développée de A.

Solution :

- 1) Détermination de la composition centésimale de A :

* Pourcentage de C et H :

$$M_A = 0,252 \text{ g} \longrightarrow \begin{cases} m_{CO_2} = 0,185 \text{ g} \\ m_{H_2O} = 0,151 \text{ g} \end{cases}$$

On sait que :

$$\%C = \frac{12 \times m_{CO_2} \times 100}{44 \times m_1}$$

Application numérique :

$$\%C = \frac{12 \times 0,185 \times 100}{44 \times 0,252}$$

$$\%C = 20,02$$

De même :

$$\%H = \frac{2 \times m_{H_2O} \times 100}{18 \times m_1}$$

A. N. :

$$\%H = \frac{2 \times 0,151 \times 100}{18 \times 0,252}$$

$$\%H = 6,66$$

* Pourcentage de O :

$$\%O = 100 - (\%C + \%H + \%N)$$

A. N. :

$$\%O = 100 - (20,02 + 6,66 + 46,79) \Rightarrow \%O = 26,53$$

* Formule brute empirique : $(C_{x'} H_{y'} O_{z'} N_{t'})_n$

Dans 100 g de A, on a :

Nombre de C = $x'' = \frac{\%C}{12}$	\Rightarrow	$x'' = \frac{20,02}{12} = 1,67$	}	$x' = \frac{x''}{inf} = \frac{1,67}{1,66} = 1$
Nombre de H = $y'' = \frac{\%H}{1}$	\Rightarrow	$y'' = \frac{6,66}{1} = 6,66$		$y' = \frac{y''}{inf} = \frac{6,66}{1,66} = 4$
Nombre de O = $z'' = \frac{\%O}{16}$	\Rightarrow	$z'' = \frac{26,53}{16} = 1,66$		$z' = \frac{z''}{inf} = \frac{1,66}{1,66} = 1$
Nombre de N = $t'' = \frac{\%N}{14}$	\Rightarrow	$t'' = \frac{46,79}{14} = 3,34$		$t' = \frac{t''}{inf} = \frac{3,34}{1,66} = 2$

Donc : la formule brute empirique est : $(CH_4ON_2)_n$

2) Détermination de la formule brute de A :

Pour déterminer la formule brute moléculaire de A, il faut calculer tout d'abord sa masse Moléculaire, à partir de la loi d'Avogadro.

$$M_A = 29 d_{A/air}$$

A. N. : $M_A = 29 \times 2,07$

$$M_A = 60 \text{ g/mole}$$

En reprenant la formule suivante :

$$M_A = n \cdot (12x' + 1y' + 16z' + 14t')$$

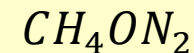
On obtient la valeur de n :

$$n = \frac{60}{(12 \times 1 + 1 \times 4 + 16 \times 1 + 14 \times 2)}$$

Soit :

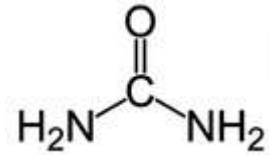
$$n = 1$$

\Rightarrow La formule brute de A s'écrit :



3) Formule développée possible de A :

Si A contient une double liaison C = O, sa formule développée peut être :



Il s'agit donc :

urée

Chapitre II :

Classes et Nomenclature des Composés Organiques

On se propose, dans ce chapitre, de nommer les composés organiques de façon systématique et universelle. On sera amené, pour cela, à adopter des règles de nomenclature internationales. Les règles actuellement les plus utilisées dans le monde entier ont été élaborées dans plusieurs conférences et sont connues sous le nom de REGLES DE L'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry).

I.U.P.A.C: “International Union of Pure and Applied Chemistry “

I- Hydrocarbures :

Les hydrocarbures sont des composés organiques formés uniquement des atomes de carbone et de l'hydrogène. On en distingue plusieurs types suivant la manière dont les atomes de carbone sont assemblés.

1) Hydrocarbures aliphatiques (acycliques) :

a) Hydrocarbures aliphatiques saturés : Les alcanes C_nH_{2n+2}

Les alcanes sont des hydrocarbures saturés, c'est à dire qu'ils ne renferment que des liaisons simples C-C et C-H. Ils sont dits à chaîne droite ou linéaire si aucun carbone de la chaîne n'est relié à plus de deux autres atomes de carbone. Dans le cas contraire, ils sont ramifiés.

a-1) Alcanes à chaîne linéaire :

Les 4 premiers alcanes ($n=1,2,3,4$) n'ont pas de nom systématique, mais un nom trivial :
CH₄ : méthane; C₂H₆ : éthane; C₃H₈ : propane; C₄H₁₀ : butane

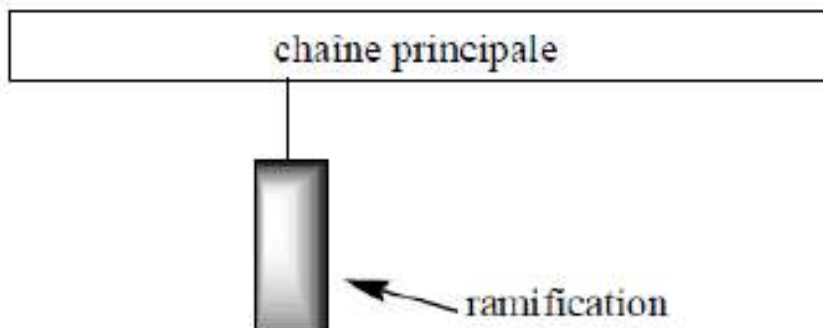
Les alcanes suivants ($n>4$) ont un nom formé d'un préfixe indiquant le nombre de carbone Présent suivant de la terminaison « **ane** ».

Les noms des alcanes linéaires sont présentés dans le tableau ci-dessous

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

a-2) Alcanes à chaîne ramifiée :

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

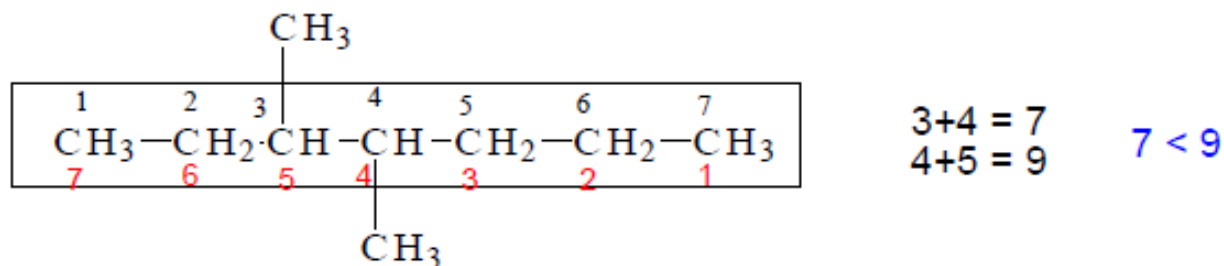


Ils sont nommés suivant les règles de l'IUPAC :

- On cherche, dans la formule de l'alcane, la plus longue chaîne possible qui sera **la chaîne principale**.
- On numérote les atomes de carbone de cette chaîne principale.
- On écrit les noms des radicaux branchés sur cette chaîne devant le nom de la chaîne principale et les classe par ordre alphabétique.
- On indique, devant chaque radical, le numéro de l'atome de carbone qui le porte.
- On choisit le sens de numérotation des atomes de carbone de la chaîne principale de façon que la somme des numéros soit aussi faible que possible.

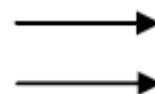
Exemple :

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



* chaîne principale : 7 atomes de carbone

* substituants : deux Méthyles



heptane

diméthyl

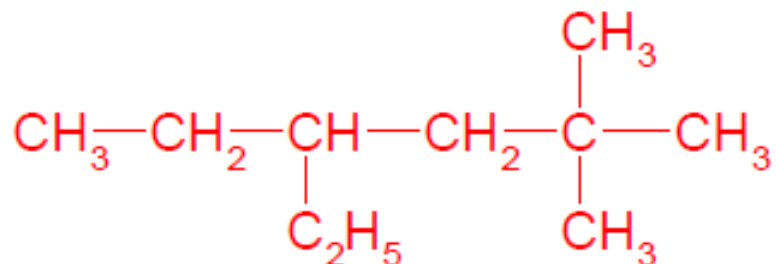
Nom du composé : 3,4-diméthyl heptane

Remarques :

* Pour les **substituants** identiques, on utilise les termes multiplicatifs : **di**, **tri**, **tétra**, **penta** etc

* Les termes multiplicatifs di, tri, tétra, n'interviennent pas dans l'ordre alphabétique.

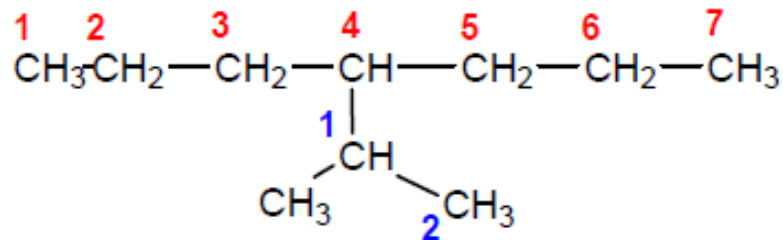
Exemple :



4-éthyl-2,2-diméthyl hexane

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

Exemple :



4-(1-méthyléthyl) heptane ou tout simplement 4-isopropyl heptane

b) Hydrocarbures aliphatiques insaturés : Les alcènes C_nH_{2n}

Ce sont des hydrocarbures insaturés qui contiennent au moins une double liaison carbone-carbone. Ils ont une formule générale C_nH_{2n} .

Les alcènes sont nommées en remplaçant la terminaison « ane » de l'alcane correspondant par « ène ».

Formule brute (C_nH_{2n})	structure	Chaîne Principale	Nom	ou Non
C_2H_4	$CH_2=CH_2$	éth	eth-1-ène	éthène
C_3H_6	$CH_3-CH=CH_2$	prop	prop-1-ène	propène
C_4H_8	$CH_3-CH_2-CH=CH_2$	but	but-1-ène	butène
C_5H_{10}	$CH_3-CH_2-CH_2-CH=CH_2$	pent	pent-1-ène	pentène
C_6H_{12}	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH=CH_2$	hex	hex-1-ène	hexène
C_7H_{14}	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH=CH_2$	hept	hept-1-ène	heptène
C_8H_{16}	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH=CH_2$	oct	oct-1-ène	octène
C_9H_{18}	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH=CH_2$	non	non-1-ène	nonène
$C_{10}H_{20}$	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH=CH_2$	déc	déc-1-ène	décène

Pour la numérotation, on donne l'indice le plus bas aux doubles liaisons.

Exemple :

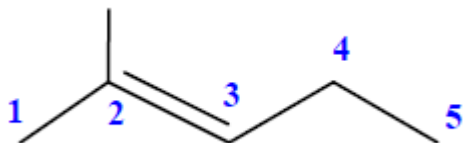


But-1-ène (ou butène)

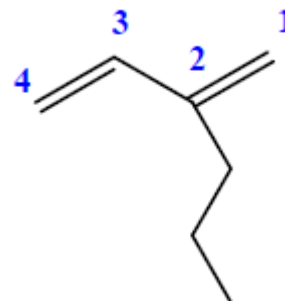
Pour trouver le nom d'un alcène à chaîne ramifiée, il faut appliquer les règles suivantes :

- Chercher la chaîne carbonée qui contient le maximum de doubles liaisons : c'est la chaîne principale, elle aura le nom de l'hydrocarbure correspondant.
- Numéroté la chaîne principale, de façon à donner les indices les plus bas aux doubles liaisons.

Exemples :



2-méthyl pent-2-ène



2-propyl buta-1,3-diène

Remarque :

Lorsque les alcènes sont considérés comme des substituants, on les nomme comme suit :

substituant	Nom
CH ₂ =CH-	eth-1-ényl (éthényl)
CH ₃ -CH=CH-	prop-1-ényl (propényl)
CH ₃ -CH ₂ -CH=CH-	but-1-ényl (butényl)
CH ₃ -CH=CH-CH ₂ -	but-2-ényl
CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH=CH-	pent-1-ényl (pentényl)
CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH=CH-CH-	hex-2-ényl
etc	

c) Hydrocarbures aliphatiques insaturés : Les alcynes C_nH_{2n-2}

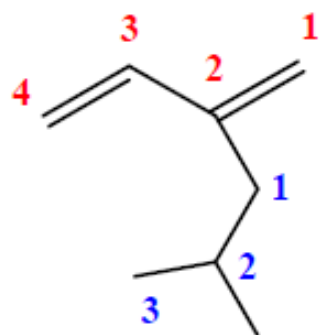
Ce sont des hydrocarbures contenant une triple liaison (\equiv) entre les deux atomes de carbone, de formule générale C_nH_{2n-2}.

Le composé est nommé en remplaçant la terminaison «ane» de l'alcane correspondant par « yne ».

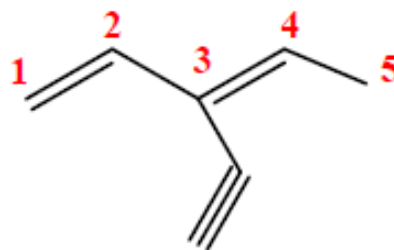
Formule brute (C_nH_{2n})	structure	Chaîne Principale	Nom	ou Nom
C_2H_2	$CH\equiv CH$	éth	éth-1-yne	éthyne
C_3H_4	$CH_3-C\equiv CH$	prop	prop-1-yne	popyne
C_4H_6	$CH_3-CH_2-C\equiv CH$	but	but-1-yne	butyne
C_5H_8	$CH_3-CH_2-CH_2-C\equiv CH$	pent	pent-1-yne	pentyne
C_6H_{10}	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-C\equiv CH$	hex	hex-1-yne	hexyne
C_7H_{12}	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-C\equiv CH$	hept	hept-1-yne	heptyne
C_8H_{14}	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-C\equiv CH$	oct	oct-1-yne	octyne
C_9H_{16}	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-C\equiv CH$	non	non-1-yne	nonyne
$C_{10}H_{18}$	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-C\equiv CH$	déc	déc-1-yne	décyne

- Pour trouver le nom d'un alcyne à chaîne ramifiée, il faut appliquer les règles suivantes :
- Chercher la chaîne carbonée qui contient le maximum de triples liaisons : c'est la chaîne principale, elle aura le nom de l'hydrocarbure correspondant.
 - Numérotter la chaîne principale, de façon à donner les indices les plus bas aux triples liaisons.

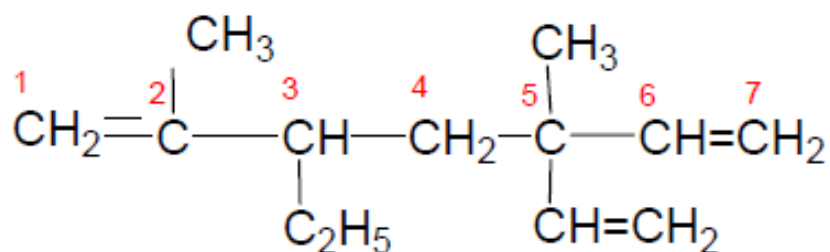
Exemples :



2-(2-méthyl propyl) buta-1,3-diène



3-éthynyl penta-1,3-diène
ou 3-(éth-1-ynyl) penta-1,3-diène



3-éthyl-5-éthényl-2,5-diméthyl hept-1,6-diène

2) Hydrocarbures cycliques :

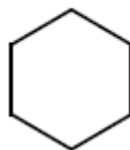
a) cyclanes, cyclènes :

Ce sont les analogues cycliques des alcanes et alcènes. Ils sont nommés en ajoutant le préfixe « cyclo » au nom de l'alcane ou alcènes correspondant. La position des doubles liaisons et des substituants s'indique par des numéros.

Exemples :



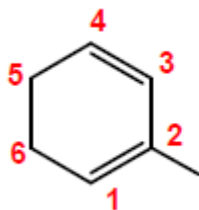
Cyclopropane



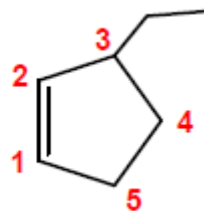
Cyclohexane



Cyclopentane



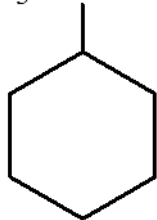
2-méthylcyclohexa-1,3-diène



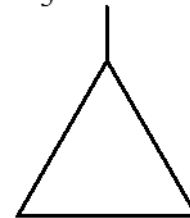
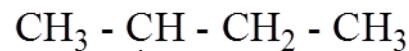
3-éthylcyclopent-1-ène

Lorsque le cycle est attaché à une chaîne de plus de 4 atomes de carbone, on le considère comme un radical cyclique, sauf s'il comporte plus de liaisons multiples que cette chaîne.

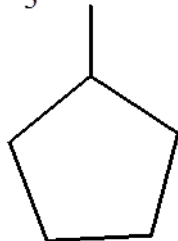
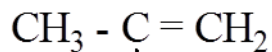
Exemples :



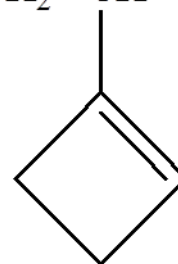
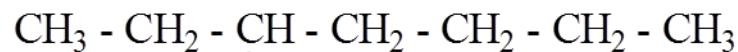
2-cyclohexylpentane



(1-méthylpropyl) cyclopropane



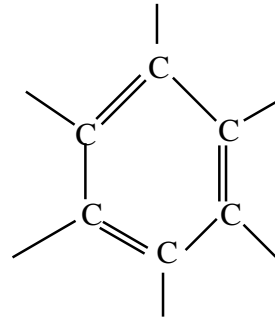
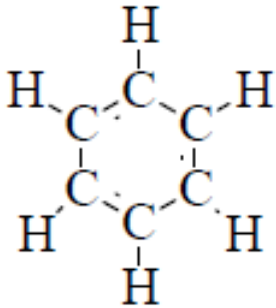
2-cyclopentylpropène



1-(1-éthylpentyl)cyclobutène

b) Hydrocarbures aromatiques :

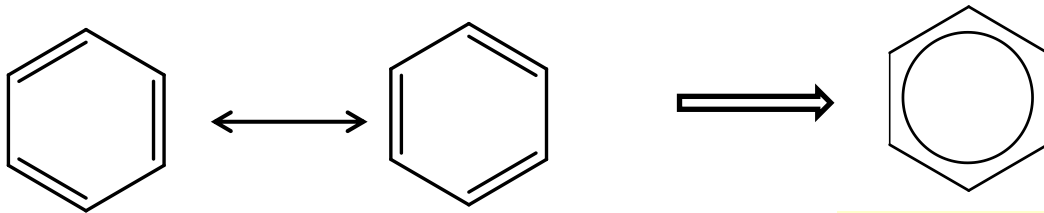
Ce sont des composés qui contiennent un ou plusieurs cycles à 6 membres où alternent les simples et doubles liaisons, de structures :



On les appelle aussi les arènes. Leur odeur particulière d'arôme justifie le nom :

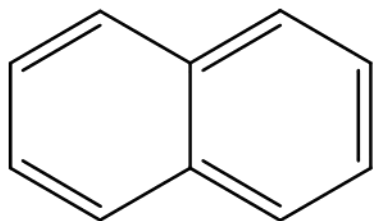
« hydrocarbures aromatiques ».

Le plus simple d'entre eux est le benzène C_6H_6 que l'on représente par les formules suivantes :

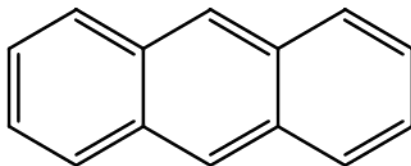


Délocalisation des doubles liaisons

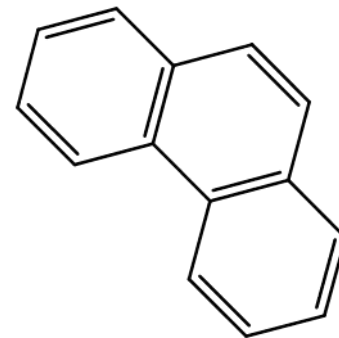
Les dérivés benzéniques portent souvent des noms triviaux :



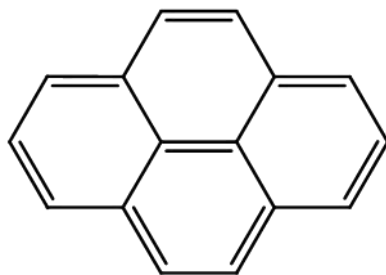
Naphtalène



Anthracène



phénanthrène

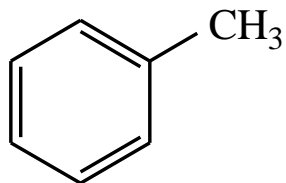


pyrène

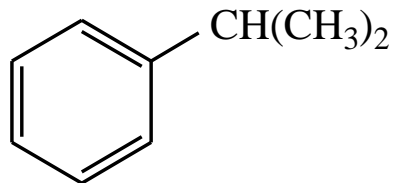
Dérivés monosubstitués :

Les dérivés monosubstitués sont nommés en écrivant le nom du radical, suivi du nom de l'hydrocarbure benzénique.

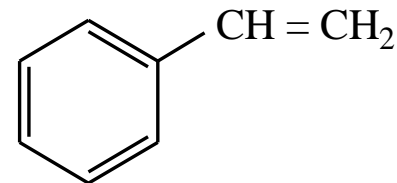
Exemples :



méthylbenzène



isopropylbenzène

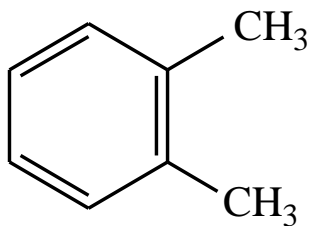


venylbenzène

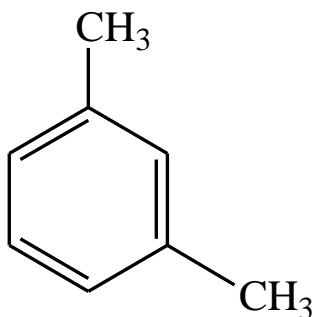
Dérivés disubstitués :

Il existe 3 isomères :

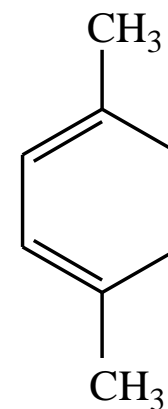
Le préfixe « ortho » indique que les 2 substituants occupent des positions adjacentes (1,2)
Le préfixe « méta » désigne une double substitution (1,3) et le préfixe « para » une double substitution (1,4).



o-diméthylbenzène



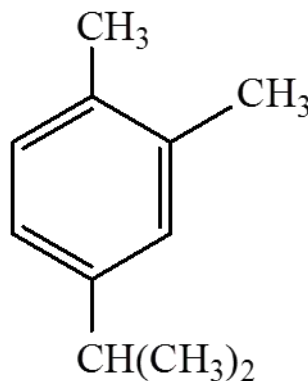
m-diméthylbenzène



P-diméthylbenzène

Dérivés polysubstitués :

Exemple :



4-isopropyl-1,2-diméthylbenzène

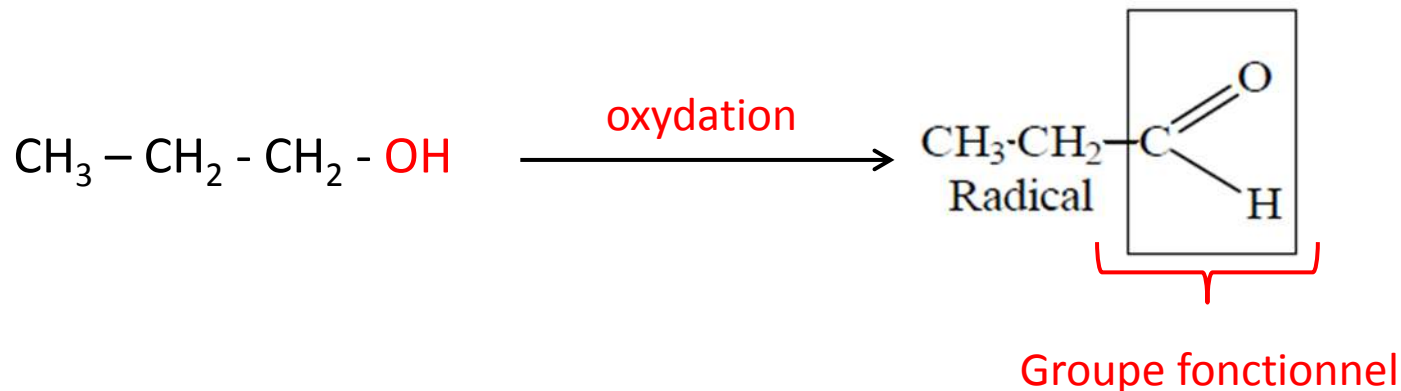
II- Molécules Organiques à Groupements Fonctionnels :

Définition :

Lors d'une réaction chimique, il y a réarrangement des atomes présents, qui se trouvent liés les uns aux autres d'une façon différente dans la molécule de départ et dans la nouvelle molécule formée. On appelle groupement fonctionnel la partie de la molécule qui subit de transformation. Le reste de la molécule qui ne subit pas de modification est dit radical.

La majeure partie d'une molécule organique est en général chimiquement inerte, mais le reste est très souvent formé de groupes susceptibles d'être attaqués par un grand nombre de réactifs.

Exemple :



Les molécules organiques sont habituellement classées selon la nature de leur groupe Fonctionnel. Pour chaque type de fonction, les règles de nomenclature systématique de l'IUPAC permettent de nommer toutes les molécules présentant cette fonction.

Pour nommer une molécule organique à groupement fonctionnel, il faut faire intervenir :

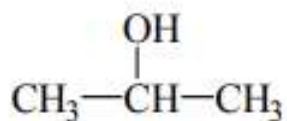
- Le nom de l'hydrocarbure correspondant.
- Le numéro de l'atome de carbone portant la fonction.
- Une désignation pour le groupement fonctionnel présent.

Le tableau suivant regroupe les principaux groupes fonctionnels ainsi que leur nomenclature.

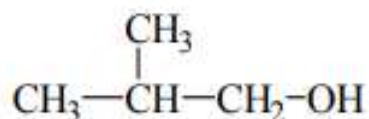
Ordre priorité ↑

Fonction	Formule	Substituant : fonction secondaire	Suffixe : fonction principale
Acide Carboxylique	COOH	carboxy	acideoïque
Esters	COOR	R-oxycarbonyl oate de R
Halogénures d'acyles	COX	halogénoformyl	halogénure deoyle
Amides	CONH ₂	carbamoyl	amide
Nitriles	CN	cyano	itrile
Aldéhydes	CHO	oxo	al
	(C)HO	formyl	
Cétones	C=O	oxo	one
Alcools	OH	hydroxy	ol
Thiols	SH	mercapto	thiol
Amines	NH ₂	amino	amine
Ethers Oxydes	R'OR	R-oxy	oxyde de R et de R'

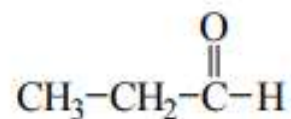
Exemples :



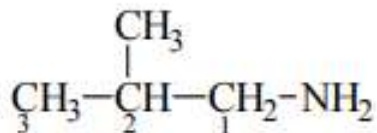
Propan-2-ol



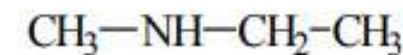
2-méthylpropanol



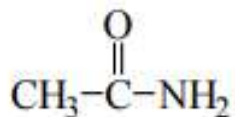
propanal



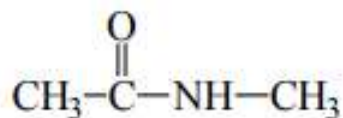
⇒ 2-méthylpropan-1-amine



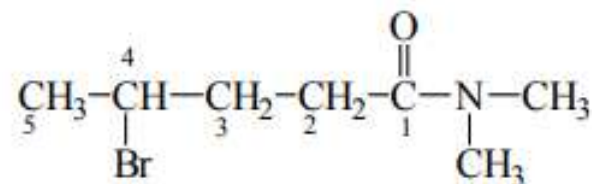
⇒ N-méthyléthanamine



⇒ éthanamide



⇒ N-méthyléthanamide



⇒ 4-bromo-N,N-diméthylpentanamide

III - Molécules Organiques polyfonctionnelles :

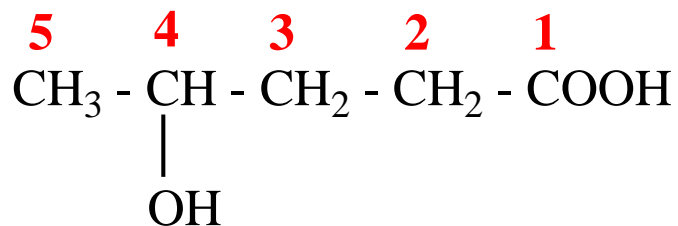
Lorsqu'un composé contient plusieurs fonctions différentes, une seule de ces fonctions est prioritaire et est nommée en suffixe. Les autres fonctions sont considérés comme des substituants et sont nommés en préfixe. L'ordre suivant a été établi :

Acide carboxylique > ester > amide > nitrile > aldéhyde > cétone > alcool > amine > éther > double liaison > triple liaison > hydrocarbures saturés > halogènes.

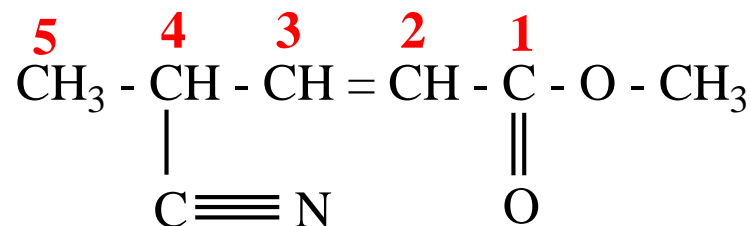
Le tableau suivant indique les noms des fonctions organiques suivant qu'elles soient principales ou secondaires.

Fonction	Si prioritaire	Si non prioritaire
	-> suffixe	-> préfixe
Acide carboxylique	-oïque	
Ester	-oate de ...yle	?
Nitrile	-nitrile	-n ^o -cyano...
Aldéhyde	-al	-n ^o -formyl...
Cétone	-n ^o -one	-n ^o -oxo...
Alcool	-n ^o -ol	-n ^o -hydroxy...
Amine	-n ^o -amine	-n ^o -amino...

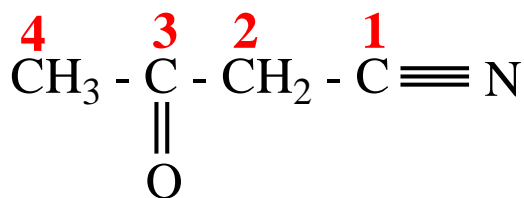
Exemples :



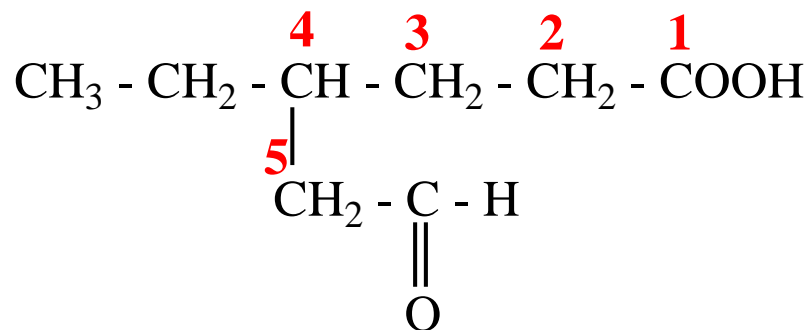
Acide 4-hydroxypentanoïque



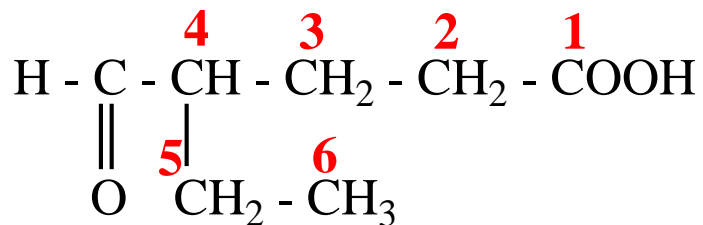
4-cyanopent-2-énoate de méthyle



3-oxobutanenitrile



Acide 4-éthyl, 5-formylpentanoïque



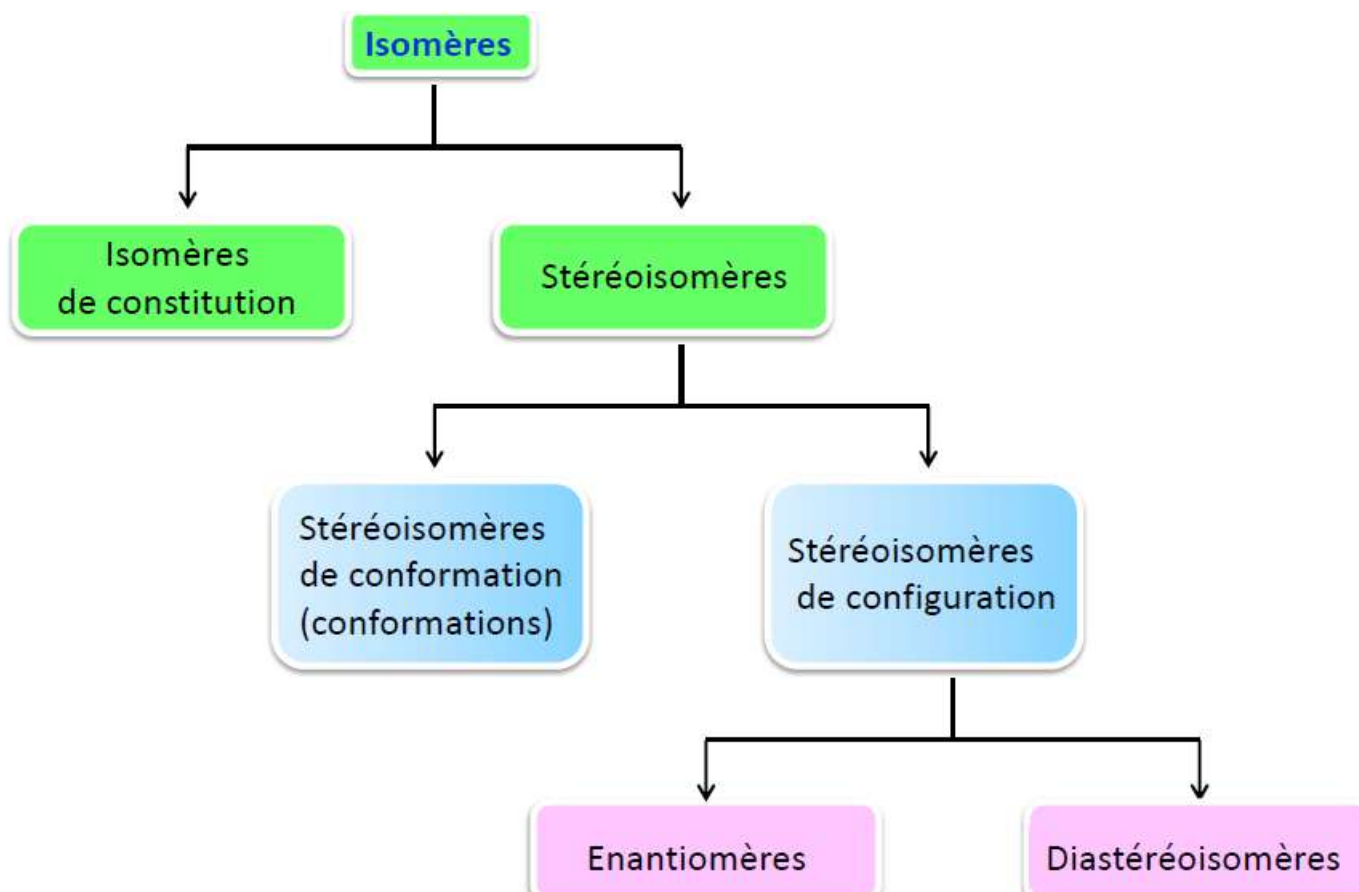
Acide 4-formylhexanoïque

Analyse conformationnelle et stéréochimie

On se propose dans ce chapitre d'étudier de la géométrie réelle de la molécule dans l'espace à 3 dimensions.

I - L' isomérie :

Des composés sont dits **isomères** (du grec « isos » = égal et « méros » = partie) s'ils ont même formule brute (relation : isomérie). Il existe plusieurs types d'isomères :



1. Isomères de constitution :

Des isomères de constitution ont même formule brute mais des formules semi-développées planes différentes (relation : isomérisie de constitution ou isomérisie plane). On en distingue 3 types.

Isomères de chaîne

- même fonction chimique
- chaîne carbonée différente

Isomères de position

- même chaîne carbonée
- position différente de la fonction chimique

Isomères de fonction

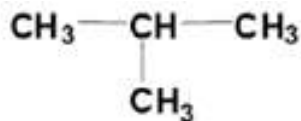
fonctions chimiques différentes

a) Isomères de chaîne :

Ce sont des isomères présentant une chaîne carbonée différente.

Exemple :

Pour une formule de tpe (C_4H_{10}) on peut avoir 2 isomères de chaînes suivants :



2-méthylpropane ou isobutane



butane

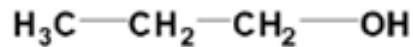
Les composés ont une chaîne carbonée principale différente, il s'agit *des isomères de chaîne*.

b) Isomères de position :

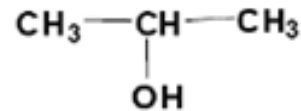
Ce sont des isomères qui diffèrent par la position le long de la chaîne d'un atome, d'un groupe d'atome ou encore d'un groupe fonctionnel.

Exemple :

Pour une formule de type (C₃H₈O) on peut avoir 2 isomères de position suivants :



Propan-1-ol



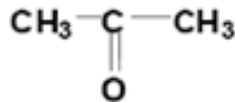
Propan-2-ol

c) Isomères de fonction :

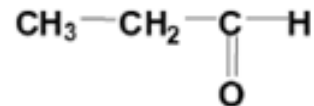
Ce sont isomères qui diffèrent par la nature de la fonction chimique.

Exemple :

Pour une formule de type (C₃H₆O) on peut avoir 2 isomères de fonction suivants :



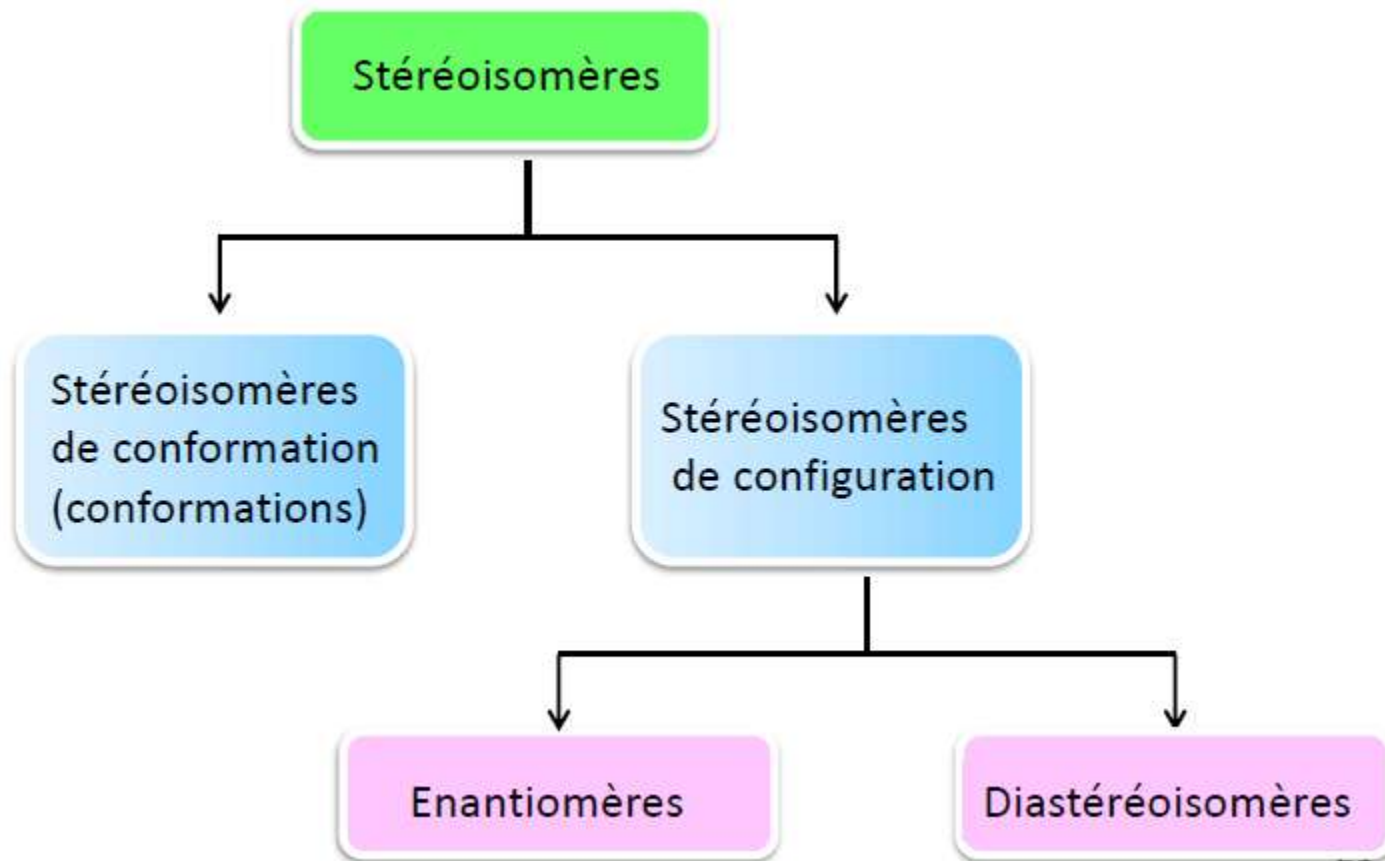
Fonction cétone



Fonction aldéhyde

2. Stéréoisomères :

Des stéréoisomères sont des molécules qui possèdent la même formule semi-développée plane mais qui diffèrent par la disposition de leurs atomes dans l'espace (relation : stéréoisomérisation).



II- Stéréochimie :

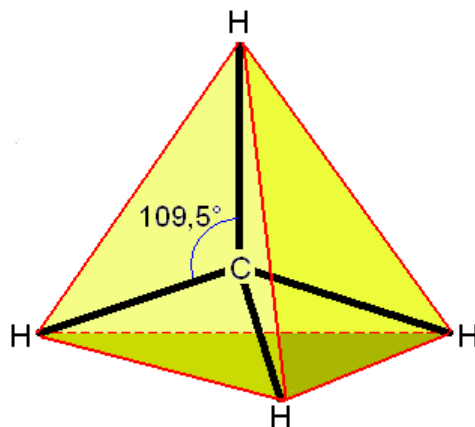
La **stéréochimie** (ou chimie dans l'espace) est l'étude de **la disposition dans l'espace des atomes** (ou groupes d'atomes) qui constituent une molécule.

Les représentations utilisées jusqu'à présent pour les molécules organiques (formules brute et semi-développée) sont des formules planes et sont donc insuffisantes pour montrer la disposition réelle des atomes dans l'espace.

En chimie organique, les atomes de carbone occupent souvent le centre d'un tétraèdre.

Exemple : Le méthane CH_4

En fait, la géométrie de la molécule réelle du méthane CH_4 n'est pas plane, mais tétraédrique : le carbone occupe le centre d'un tétraèdre régulier où les 4 liaisons C-H sont orientées vers les 4 sommets de ce tétraèdre.



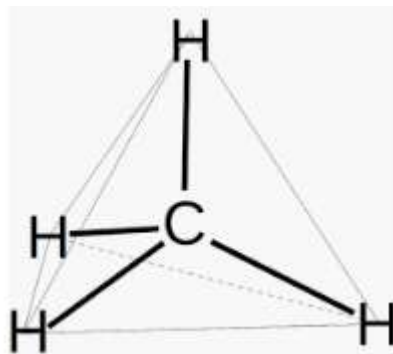
il convient donc de chercher des méthodes de représentation qui permettent d'expliquer la géométrie des molécules dans l'espace, à savoir :

- La représentation en perspective.
- La représentation de Cram.
- La représentation de Newmann.
- La représentation de Fischer.

Ces différentes représentations seront expliquées au fur et à mesure de leur utilisation au cours de ce chapitre.

Représentation en perspective

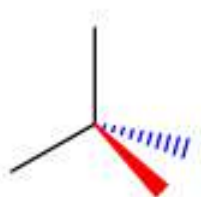
Elle consiste à représenter la molécule telle que l'on peut la voir dans l'espace. Pour la molécule de méthane, on obtient :




Toutefois, cette représentation en perspective est peu utilisée pour les molécules à chaînes aliphatiques, elle est surtout utilisée pour les molécules cycliques, tel que le cyclohexane.


Représentation de Cram

La représentation de Cram se base essentiellement sur les conventions d'écriture suivantes :

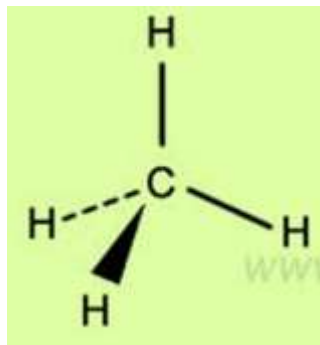


Liaison dans le plan du papier : —

Liaison en avant du plan du papier : 

Liaison en arrière du plan du papier : 

Ainsi, pour le méthane CH_4 , la représentation de Cram est donnée sur la figure suivante :



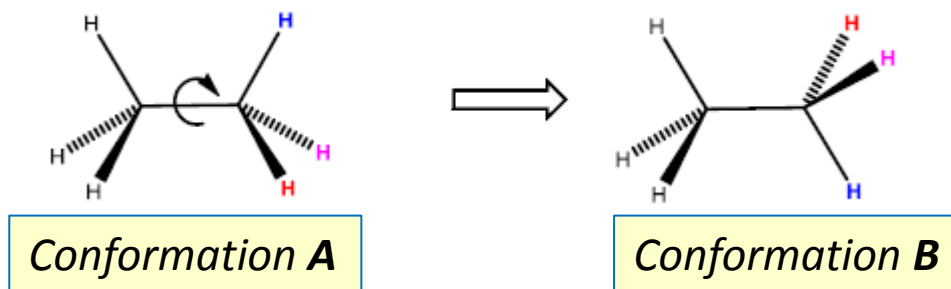
Où l'on peut bien apprécier les liaisons dans le plan, et celles en avant et en arrière du plan.

III- Etude des conformations des chaînes aliphatiques :

Représentation de Cram

Dans les composés organiques, une liaison simple C-C n'est généralement pas rigide, c'est-à-dire qu'il peut y avoir une libre rotation autour de l'axe passant par cette liaison. A chaque angle de rotation possible, il correspond une conformation particulière de la molécule.

Exemple :

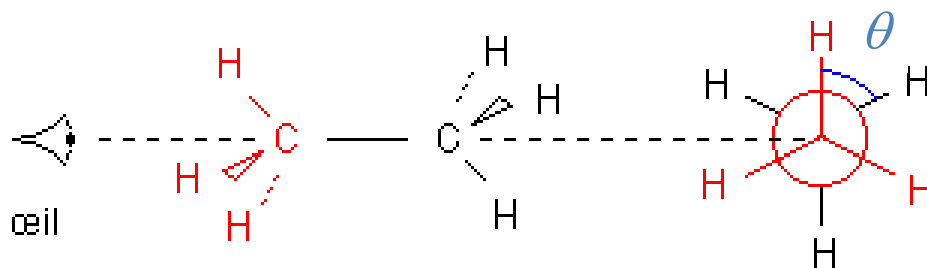
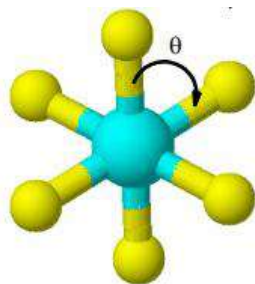


On constate que le passage d'une forme à l'autre (de la forme **A** à la forme **B** ou de **B** à **A**) se fait par simple rotation de π autour de l'axe passant par la liaison C-C.

Les formes **A** et **B** sont appelées *conformations* ou *conformères* ou encore *rotamères*.

Si on note C_1 le premier atome de carbone et C_2 le second, l'angle de rotation autour de la liaison C_1-C_2 noté θ est appelé : *Angle dièdre*

$$\theta = (\widehat{C_1 - H, C_2 - H})$$



Remarque :

Il ne faut pas confondre *les conformères* et *les isomères* : *les conformères* correspondent à des structures que prend *une même molécule* sans qu'il y ait rupture de liaison. Tandis que *les isomères* correspondent à *deux molécules différentes* de même formule brute.

1. Premier modèle : l'éthane $\text{CH}_3\text{-CH}_3$

Dans la molécule de l'éthane, on se propose d'étudier quelques conformations particulières, correspondant aux angles dièdres :

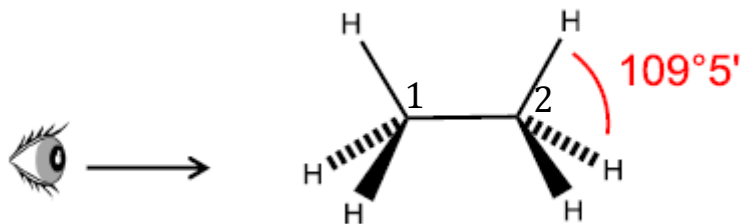
θ : 0° , 60° , 120° , 180° , 240° , 300° , 360°

Représentation de Newman

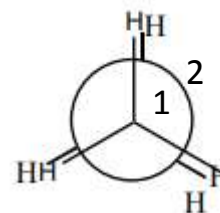
Pour l'étude de ces différentes conformations, on utilise généralement une nouvelle représentation dite « *Représentation de Newman* ». Celle-ci permet de repérer facilement les conformations les plus stables.

La représentation de Newman consiste à observer la molécule selon la direction de la liaison $\text{C}_1\text{-C}_2$. Les autres liaisons seront projetées sur le plan de la figure.

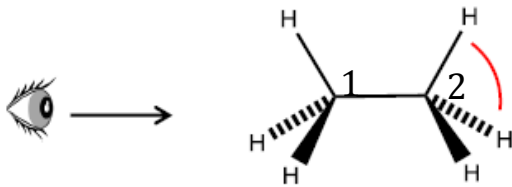
Notons d'autre part que pour représenter une molécule selon Newman, il faut toujours passer par la représentation de Cram.



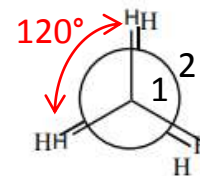
Représentation de Cram



Représentation de Newman



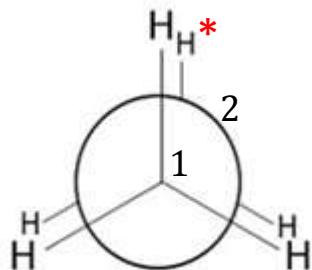
Représentation de Cram



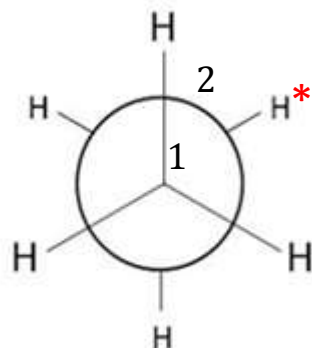
Représentation de Newman

- * On voit donc en face du carbone C_1 , à partir duquel partent 3 liaisons C_1-H qui partagent le plan de la projection en 3 angles égaux à 120° .
- * Le carbone C_2 est caché derrière C_1 , et les liaisons C_2-H partagent également le plan de projection en 3 angles égaux à 120° .
- * La liaison C_1-C_2 , perpendiculaire au plan de projection, n'est pas représentée.
- * Le carbone C_1 , en avant, est représenté par un point et le carbone C_2 , celui en arrière, par un cercle de centre C_1 .

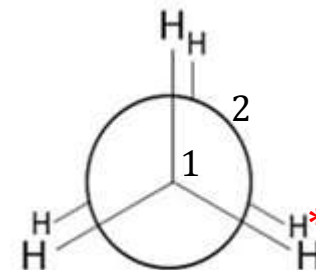
Représentons maintenant les 6 conformations remarquables de l'éthane successivement selon Newman :



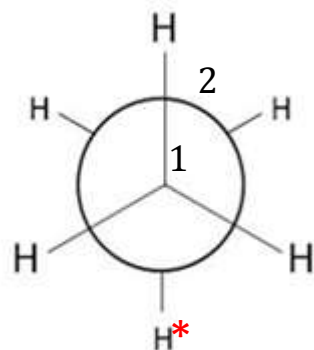
$\theta = 0^\circ$
(1)



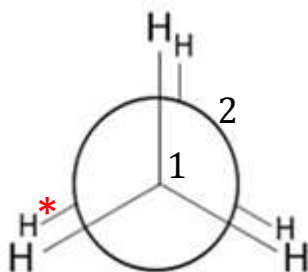
$\theta = 60^\circ$
(2)



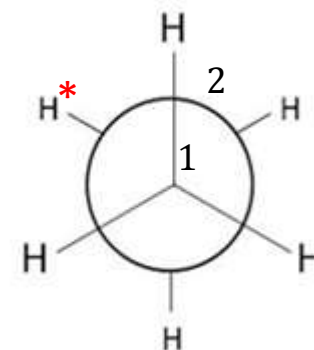
$\theta = 120^\circ$
(3)



$\theta = 180^\circ$
(4)



$\theta = 240^\circ$
(5)



$\theta = 300^\circ$
(6)

Ainsi, parmi ces 6 conformations de l'éthane, quelle est celle que l'on trouve la plupart du temps?

Alors, pour répondre à cette question il faudra déterminer la conformation la plus stable.

Etude de la stabilité

On sait que dans toute molécule organique, plus les atomes sont éloignés les uns des autres, plus les répulsions entre leurs nuages électroniques sont faibles, plus la conformation est stable, plus son énergie potentielle est faible.

Donc les conformations (1), (3) et (5), qui sont identiques, sont les moins stables puisque les H de C₁ et C₂ sont très proches les uns des autres ; ce qui conduit à des répulsions assez fortes. Les énergies potentielles E₁, E₃ et E₅ de ces conformations prennent des valeurs maximales. Ces conformations sont dites éclipsées.

Les conformations (2), (4) et (6), qui sont également identiques, sont les plus stables, car les H des deux carbones C₁ et C₂ sont éloignés les uns des autres. Ce qui conduit à des répulsions beaucoup moins fortes et des énergies potentielles E₂, E₄ et E₆ assez faibles. Ces conformations sont dites décalées.

$$(1) = (3) = (5)$$

$$(2) = (4) = (6)$$



Distance entre atomes ↗

Répulsions ↘

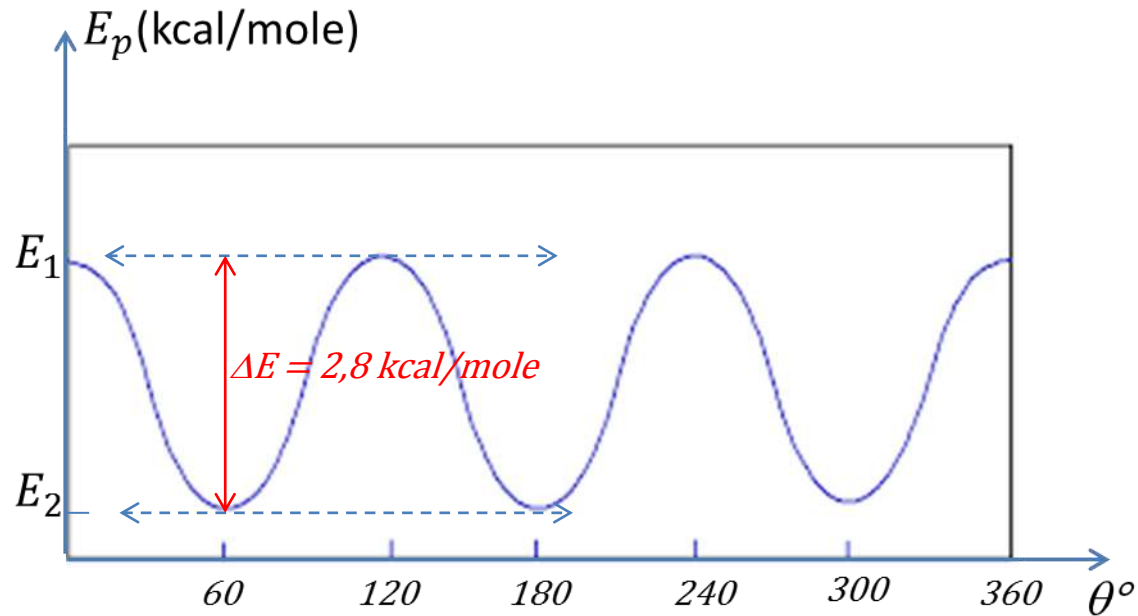
Stabilité ↗

E_p ↘

Et par conséquent :

$$E_1 = E_3 = E_5 > E_2 = E_4 = E_6$$

Une étude expérimentale permet de tracer le diagramme d'énergie potentielle : $E_p = f(\theta)$ correspondant à la molécule de l'éthane.



Remarque :

La variation d'énergie entre les conformations éclipsée et décalée :

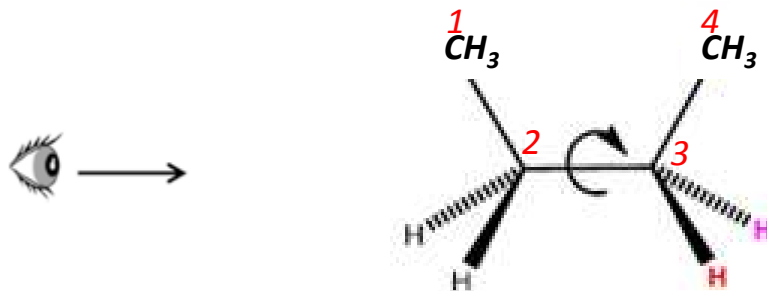
$$\Delta E = E_1 - E_2 = 2,8 \text{ kcal/mole}$$

est appelée barrière d'énergie ou barrière de rotation.

2. Second modèle : le butane $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$

On se propose d'étudier la possibilité de rotation et les conformations possibles de la molécule du butane.

Représentons tout d'abord le butane selon la convention de Cram.

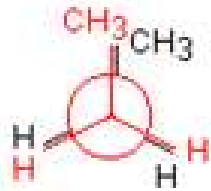
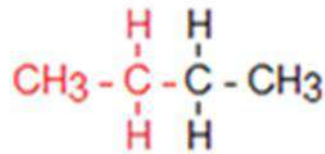


Représentation de Cram du butane

L'axe de rotation de la molécule, choisi dans cette étude, sera la droite portée par la liaison $\text{C}_2\text{-C}_3$. On applique ensuite les rotations possibles, correspondant aux angles remarquables, à savoir :

θ : 0° , 60° , 120° , 180° , 240° , 300° , 360°

Ce qui conduit aux 6 conformations remarquables suivantes :

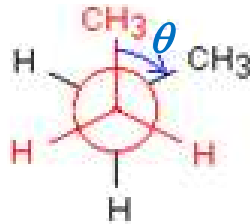


$$\theta = 0^\circ$$

(1)

Conformation totalement
éclipsée

(Syn)

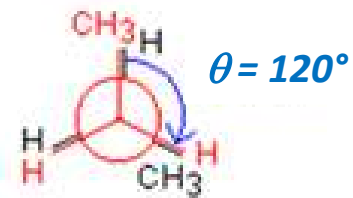


$$\theta = 60^\circ$$

(2)

Conformation partiellement
décalée

(gauche)

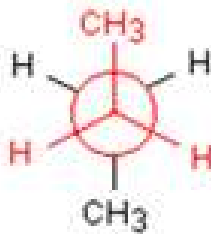


$$\theta = 120^\circ$$

(3)

Conformation partiellement
éclipsée

(gauche)

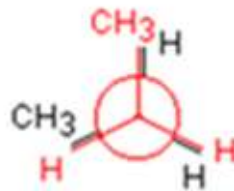


$$\theta = 180^\circ$$

(4)

Conformation totalement
décalée

(anti)

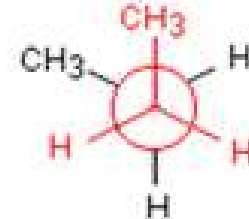


$$\theta = 240^\circ$$

(5)

Conformation partiellement
éclipsée

(gauche)



$$\theta = 300^\circ$$

(2)

Conformation partiellement
décalée

(gauche)

N. B. : Gauche signifie, ici, que les 4 atomes de carbone de la chaîne ne sont pas dans un plan.

Etude de la stabilité :

La stabilité des différentes conformations dépend essentiellement des répulsions électroniques éventuelles des groupes d'atomes, en l'occurrence des 2 groupes méthyle.

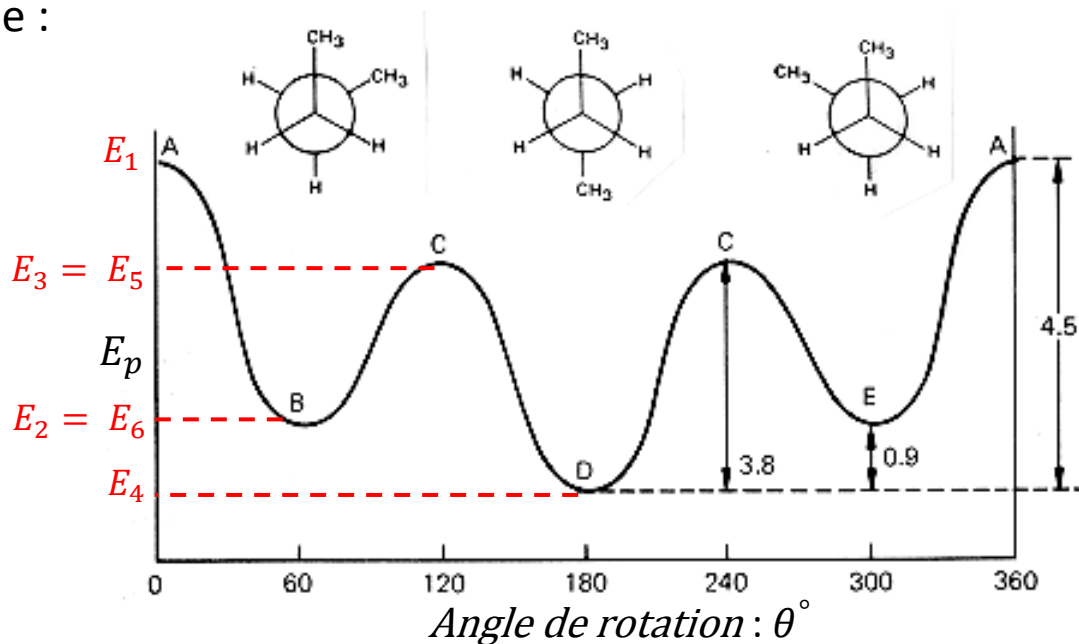


Distance entre atomes \searrow , Répulsions \nearrow , Stabilité \searrow

Energie potentielle \nearrow

Par conséquent : $E_4 < E_2 = E_6 < E_3 = E_5 < E_1$

Des données expérimentales permettent de tracer le diagramme d'énergie potentielle du butane :



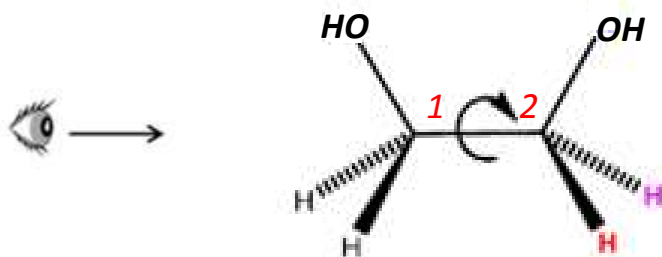
Remarque :

A partir de la projection de Newman, on peut constater que les conformations éclipsées, qui étaient identiques pour l'éthane sont différentes pour le butane. De même, Les trois conformations décalées du butane sont différentes (elles étaient identiques dans le cas de l'éthane).

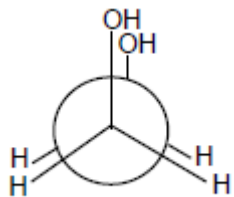
3. troisième modèle : L'éthane-1,2-diol : $HO-CH_2-CH_2-OH$

L'axe de rotation de la molécule ici sera la droite portée par les 2 carbones C_1-C_2 , ce qui conduit aux 6 conformations remarquables, que l'on obtient par la représentation de Newmann.

Représentons tout d'abord le composé selon la convention de Cram :



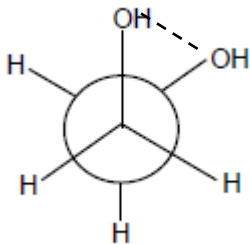
Et ensuite selon Newman, tel que c'est représenté sur la figure suivante :



$$\theta = 0^\circ$$

(1)

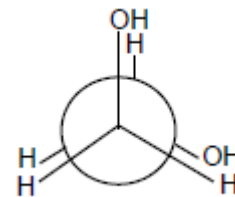
*Conformation totalement
éclipsée*



$$\theta = 60^\circ$$

(2)

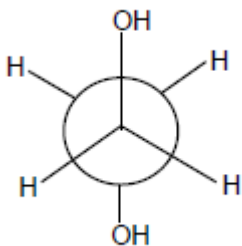
*Conformation partiellement
décalée*



$$\theta = 120^\circ$$

(3)

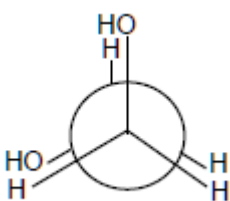
*Conformation partiellement
éclipsée*



$$\theta = 180^\circ$$

(4)

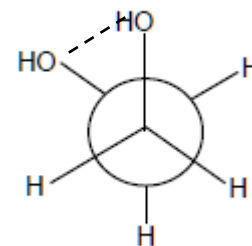
*Conformation totalement
décalée*



$$\theta = 240^\circ$$

(5)

*Conformation partiellement
éclipsée*



$$\theta = 300^\circ$$

(6)

*Conformation partiellement
décalée*

Etude de la stabilité :

La stabilité des conformations de ce type de molécules dépend d'un autre facteur, soit : la possibilité de présence de liaison hydrogène.

Ainsi, si on suit exactement le même raisonnement utilisé dans le cas précédent (cas de la molécule du butane), on devrait avoir le classement des conformations selon l'ordre de stabilité suivant :

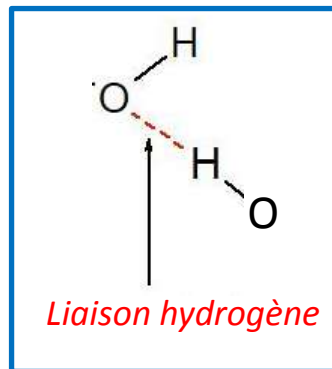
(4) (2) \Leftrightarrow (6) (3) \Leftrightarrow (5) (1)



Distance entre atomes \searrow , Répulsions \nearrow , Stabilité \searrow

Energie potentielle \nearrow

Cependant, l'étude expérimentale montre que dans les conformations (2) et (6), la disposition des atomes favorise la formation d'une liaison hydrogène entre H d'un groupe hydroxyle OH et l'oxygène du deuxième groupe OH.



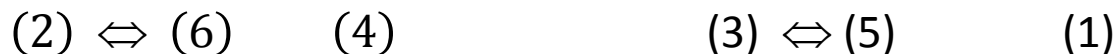
Cette liaison hydrogène stabilise tellement les conformations (2) et (6) au point qu'elles deviennent plus stables que la conformation anti (4).

Rappel de la liaison hydrogène :

Généralement, la liaison hydrogène est une liaison qui s'établit entre un atome d'hydrogène lié à un atome hétéroatome et un autre hétéroatome (O, N, S, Cl, Br, F, I, P).

D'où l'évolution de stabilité des conformations de l'éthane-1,2-diol.

Stabilité décroissante :



Stabilité diminue, l'énergie potentielle augmente

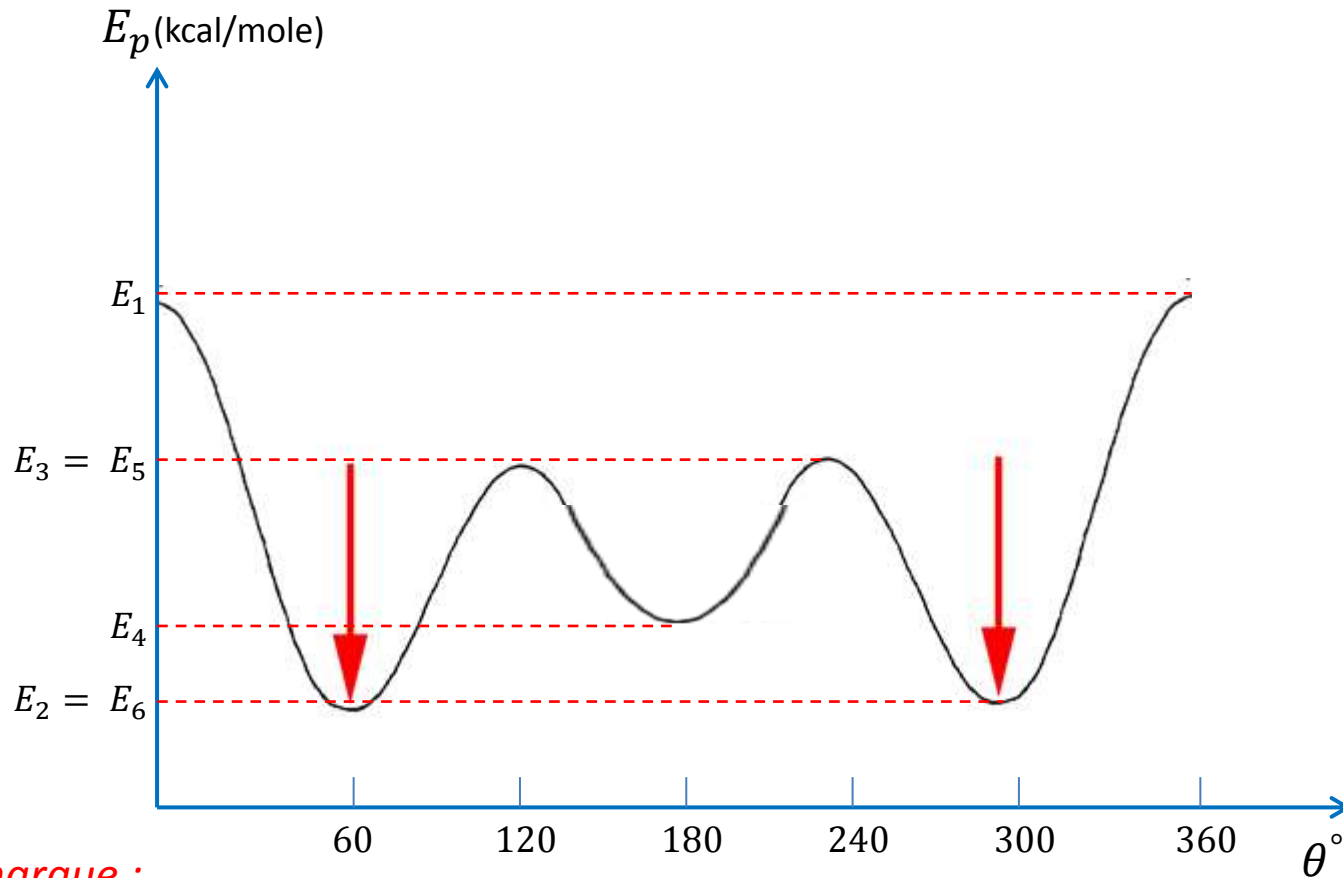
Et par conséquent :

$$E_2 = E_6 < E_4 < E_3 = E_5 < E_1$$

Exemples : composés présentant la liaison hydrogène

2-chloroéthanol ; 2-hydroxyéthanamine ; 2-chloroéthanamine ; éthane-1,1,2-triol ; ...

Donc le diagramme d'énergie potentielle de l'éthane-1,2-diol est tel que c'est représenté sur la figure suivante :



Remarque :

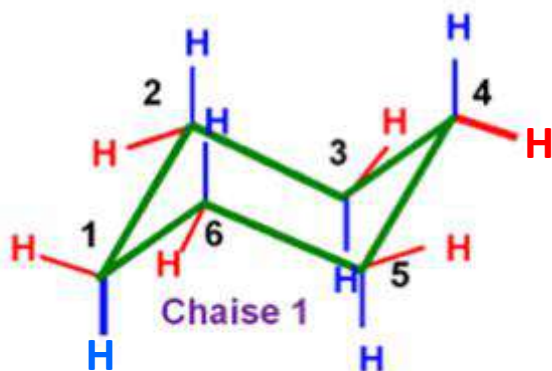
Lorsqu'une liaison hydrogène est possible entre des atomes de la molécule, les conformations partiellement décalée (2) et (6) deviennent plus stables que la conformation anti (4).

IV - Etude des conformations des chaines cycliques :

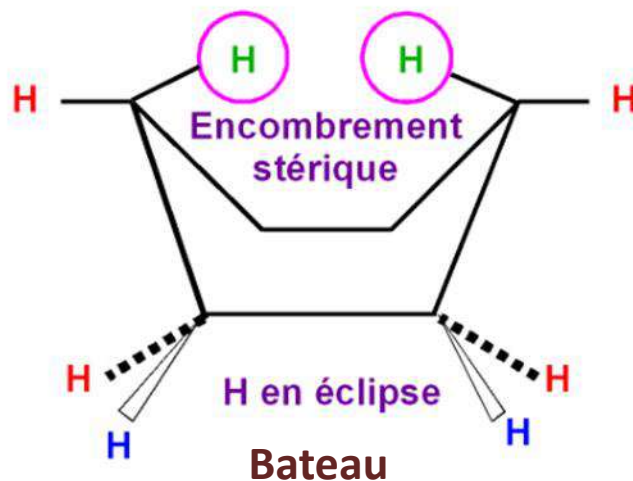
1. Conformation du cyclohexane :

Le cyclohexane est un cycle de formule brute C_6H_{12} . En fait, les 6 atomes de carbone ne sont pas dans le même plan, comme le montre sa formule semi-développée. Mais, il existe 2 formes pour le cyclohexane : il s'agit bien des conformations remarquables appelées « *conformation chaise* » et « *conformation bateau* », que l'on représente en perspective sous les formes suivantes :

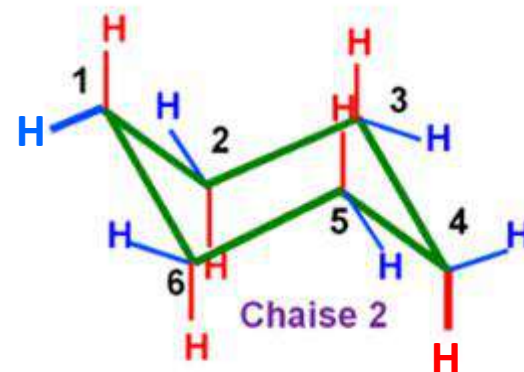
Représentations en perspective :



(~ 50%)

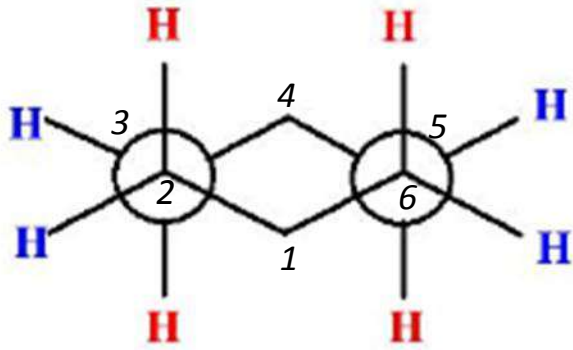


(~ 0,1%)

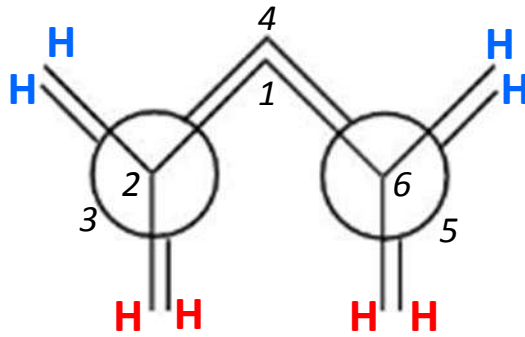


(~ 50%)

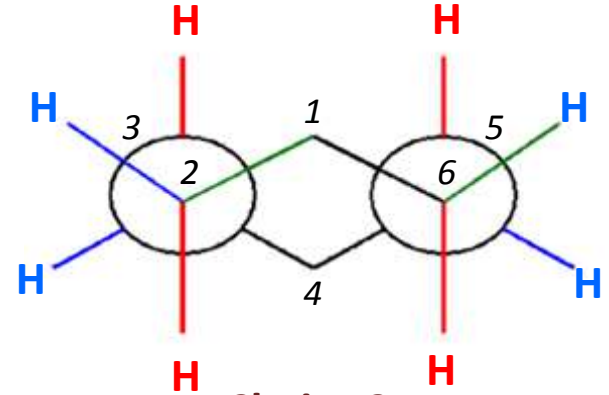
Représentations selon Newman :



Chaise 1



Bateau



Chaise 2

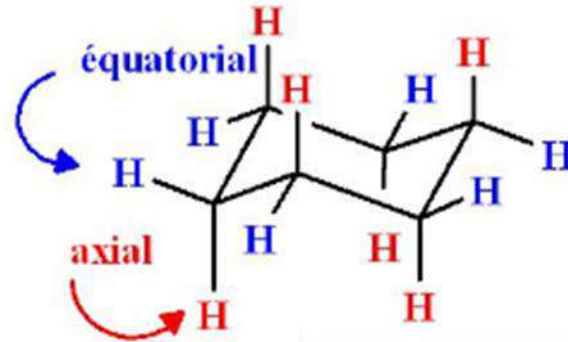
- * Dans ces 3 conformations, les 4 atomes de carbone C_2 , C_3 , C_5 et C_6 sont dans un même plan.
- * Pour la forme **chaise**, les 2 autres carbones (C_1 et C_4), sont **au-dessus et au-dessous** de ce plan.
- * Pour la forme **bateau**, ils sont **tous les deux au-dessus** de ce plan.

Des études expérimentales réalisées à 25°C, ont montré que le pourcentage d'abondance de la forme chaise est de l'ordre de 99,9% et, de la forme bateau est de 0,1% seulement.

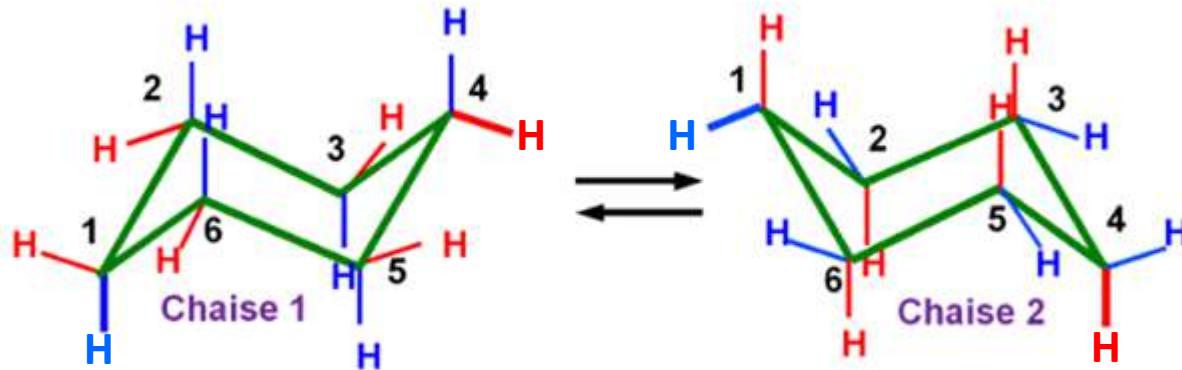
Ceci s'explique par le fait que : dans la conformation bateau, il y a de fortes répulsions entre les atomes d'hydrogène attachés aux carbones C_1 et C_4 , situés tous les deux du même côté.

Il s'en suit alors que la conformation chaise est donc plus stable que la conformation bateau.

- Par ailleurs, l'étude de la conformation chaise montre qu'il y a 2 types de liaisons C-H :
- Les liaisons perpendiculaires au plan moyen du cycle, appelées *liaisons axiales*.
 - Les liaisons qui s'étendent latéralement hors du cycle, sont dites *liaisons équatoriales*.



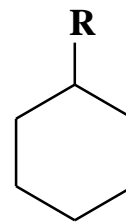
D'autres part, dans la molécule du cyclohexane, il existe toujours un équilibre d'inversion entre les deux types de conformation chaise (*chaise 1* \Leftrightarrow *chaise 2*).
Au cours de cette inversion, toutes les liaisons axiales deviennent équatoriales, et toutes les liaisons équatoriales deviennent axiales.



équilibre d'inversion

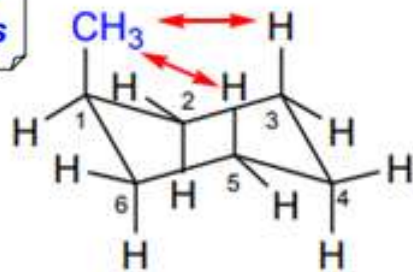
2. Conformation du cyclohexane monosubstitué :

Prenons l'exemple du méthylcyclohexane : $R = \text{CH}_3$

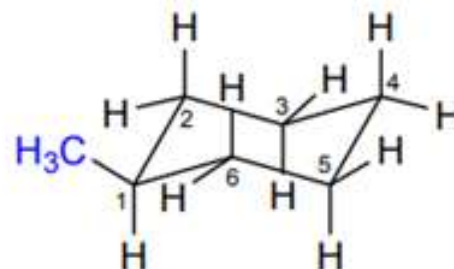


Représentation en perspective :

Interaction
1,3 diaxiales



chaise 1 5%



chaise 2 95%

* Dans la conformation **chaise 1**, le groupe méthyle axial est très proche des hydrogènes liés aux carbones C_3 et C_5 , ce qui entraîne des répulsions importantes appelées :

« **interactions 1,3-diaxial** »

donc une déstabilisation de cette forme (5%).

* Dans la conformation **chaise 2**, le méthyl équatorial se dirige vers l'extérieur de la molécule. Les interactions sont donc beaucoup moins importantes et l'équilibre d'inversion se déplace fortement vers la conformation **chaise 2** qui est la plus stable (95%).

V – Isomérisation géométrique :

L'isomérisation géométrique est rencontrée dans les composés organiques possédant une double liaison ou un cycle. Elle est la conséquence du blocage de rotation autour de la double liaison ou du cycle. On dit que la molécule possède une structure rigide.

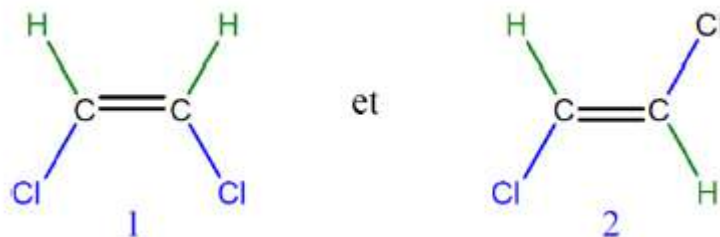
1. Isomérisation géométrique de la double liaison :

Si les 2 atomes de carbone de la double liaison portent chacun deux substituants différents, on distingue 2 isomères appelés : isomères géométriques.

a) Isomérisation cis-trans :

Considérons par exemple le composé 1,2-dichloroéthylène : $\text{CHCl} = \text{CHCl}$.

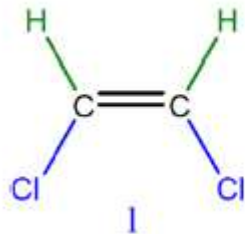
A cause de la rigidité de la double liaison, il existe 2 isomères géométriques possibles.



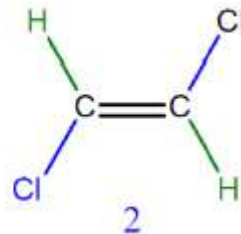
En effet, ces 2 isomères sont 2 composés totalement différents, isolables et dont les propriétés physiques et chimiques sont différentes.

* Dans l'isomère **(1)** les deux substituants identiques sont de même côté de la double liaison, il s'agit d'un isomère géométrique, noté *cis*.

* Dans l'isomère **(2)** les deux substituants identiques sont de part et d' autre de la double liaison, on dit qu'il s'agit d'un isomère géométrique, noté *trans*.



et

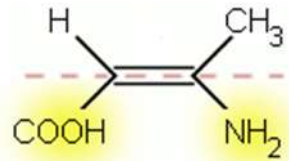


(cis) 1,2-dichloroéthylène

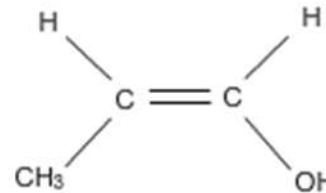
(trans) 1,2-dichloroéthylène

Remarque

La notation cis-trans devient ambiguë ou impossible quand les substituants de la double liaison sont tous différents (ou au moins 3 d'entre eux sont différents) tel que c'est représenté sur la figure suivante. Une nouvelle nomenclature a été développée : il s'agit d'isomérisie : Z - E



*4 substituants différents liés aux
2 carbones de la double liaison*



*3 substituants différents liés aux
2 carbones de la double liaison*

Pour ces deux molécules, la détermination de la configuration cis/trans est impossible. D'où : la nécessité de l'introduction de l'isomérisie Z/E.

b) Isomérisation Z - E :

Cette nomenclature consiste à classer les substituants sur chaque atome de carbone en fonction des numéros atomiques : règles de Cahn, Ingold et Prelog.

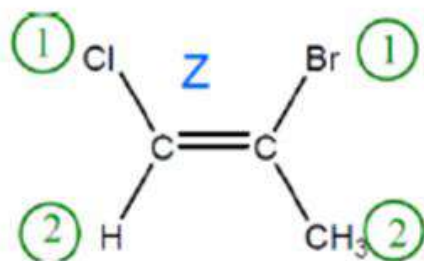
Pour ce fait, on considère les atomes liés directement aux 2 carbones de la double liaison, et on les classe par ordre de numéro atomique décroissant.

Si les atomes liés directement aux carbones de la double liaison sont identiques, on considère les atomes venant en seconde position, et on les classe de la même manière.

-Lorsque les deux substituants prioritaires (classés premiers) sont du même côté de la double liaison, la configuration est **Z** (de l'allemand : **Z**usammen, veut dire ensemble).

-Si les 2 substituants prioritaires sont de part et d'autre de la double liaison, l'isomère est de configuration **E** (de l'allemand : **E**ntgegen, veut dire opposé).

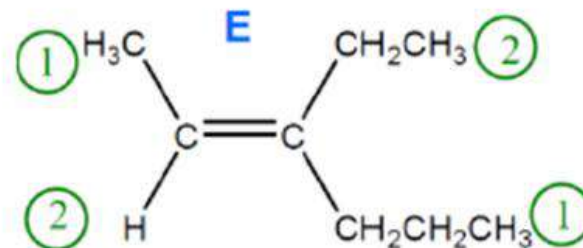
Exemple :



$$Z_{Cl} = 17 > Z_H = 1$$

$$Z_{Br} = 35 > Z_C = 6$$

(Z) 2-bromo,1-chloroprop-1-ène.



$$Z_C = 6 > Z_H = 1$$

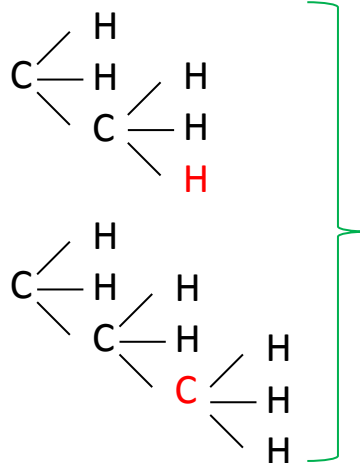
$CH_2CH_2CH_3$: prioritaire / CH_2CH_3 *

(E) 3-éthylhex-2-ène

* Car : $CH_2 - CH_3 \Leftrightarrow$

alors que :

$CH_2 - CH_2 - CH_3 \Leftrightarrow$

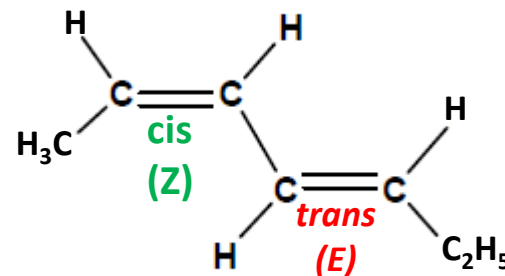
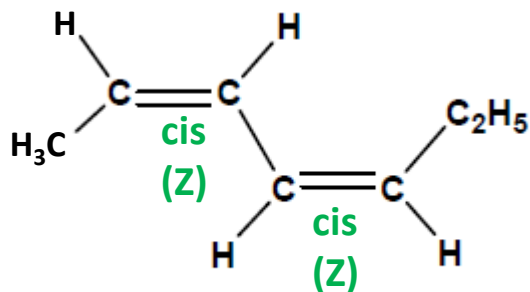
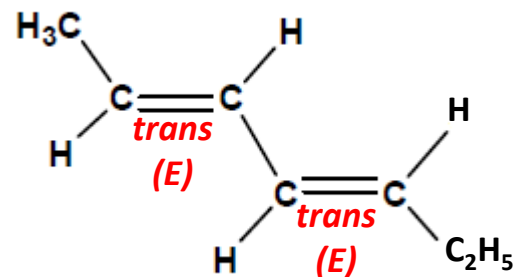
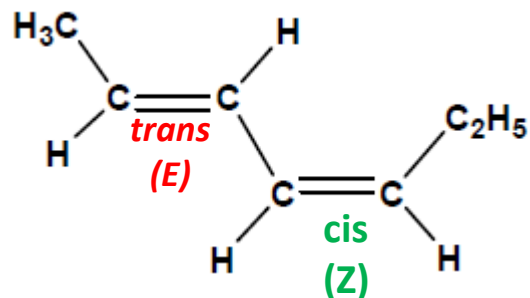


Puisque les atomes liés directement aux 2 C de la double liaison sont identiques, on considère les atomes venant en seconde position, et on les classe de la même manière

Remarque :

Dans le cas de la présence de plusieurs doubles liaisons dans un même composé, on doit indiquer la configuration géométrique de tous les atomes de carbone formant les doubles liaisons.

Exemples :



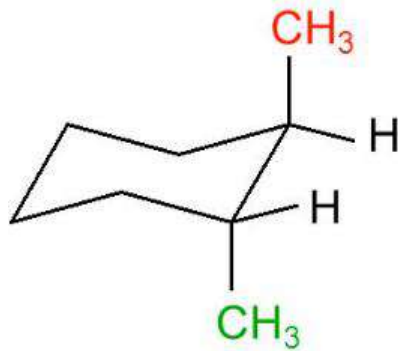
Il s'agit de 4 isomères géométriques :

trans-cis ;	trans-trans ;	cis-trans ;	cis-cis
E - Z ;	E - E ;	Z - E ;	Z - Z

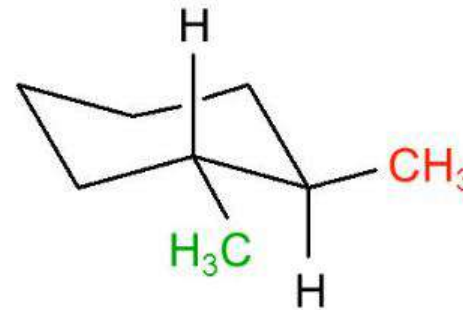
2. Isomérisie géométrique dans le cycle :

Lorsqu'un cycle contient deux substituants liés à 2 atomes de carbone différents, ces substituants peuvent être du même côté du cycle ou de part et d'autre. Quand ils sont du même côté, l'isomère géométrique est dit *cis* et quand ils sont de côtés opposés, l'isomère est dit *trans*.

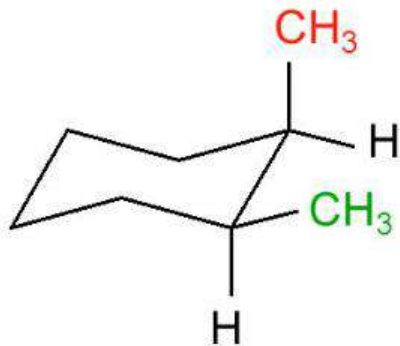
Exemple : Cas de 1,2-diméthylcyclohexane



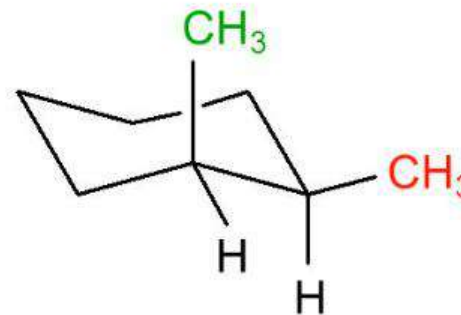
trans-1,2-diméthylcyclohexane
(axial-axial) (a, a) : 5%



trans-1,2-diméthylcyclohexane
(équatorial-équatorial) (e, e) : 95%



cis-1,2-diméthylcyclohexane
(axial-équatorial) (a, e) : 50%



cis-1,2-diméthylcyclohexane
(équatorial-axial) (e, a) : 50%

Etude de la stabilité

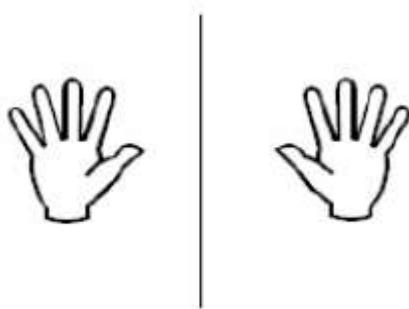
- * D'après ces représentations en perspective, on peut remarquer que la conformation *trans (e,e)* est la plus stable, puisque les 2 méthyles se dirigent vers l'extérieur du cycle, il y a alors peu d'interactions avec les atomes voisins, ce qui explique bien un pourcentage d'abondance de l'ordre de 95%.
- * Alors que dans conformation *trans (a,a)*, il y a de fortes répulsions type 1,3-diaxiale entre le méthyl et les 2 atomes d'hydrogène liés aux carbones C₃ et C₅, ce qui justifie le pourcentage d'abondance de 5%.
- * Dans les 2 autres conformations *cis (a,e)* et *cis (e,a)*, il existe les mêmes types de répulsions : 1,3-diaxiales, donc elles présentent toutes le même degrés de stabilité. Par conséquent, un même pourcentage d'abondance pour chaque conformation, soit : cis (a,e) 50% et cis (e,a) 50%.

VI – Isomérisation optique:

1. Définition :

Si l'on regarde l'image d'un objet non symétrique à travers un miroir plan, on peut constater que cet objet et son image ne sont pas superposables, c'est-à-dire qu'ils sont différents et ne peuvent pas se confondre.

Exemple : l'image de la main droite dans un miroir plan, est la main gauche et on sait que la main droite et la main ne sont pas superposables.



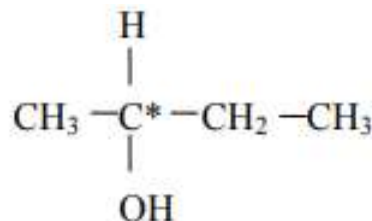
Il en est de même pour certaines molécules organiques, non superposables avec leur image à travers un miroir plan. On dit que *la molécule est chirale*. (du grec : main)

Pour qu'une molécule soit chirale, il faut qu'elle n'ait aucun élément de symétrie.

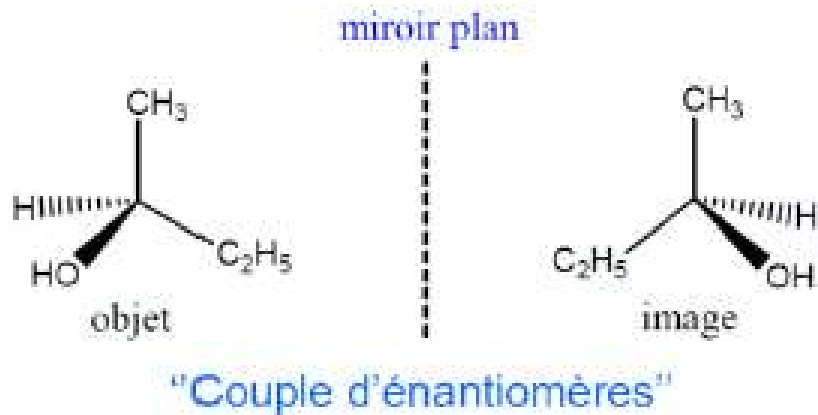
En particulier, lorsqu'une molécule possède un ou plusieurs atomes de carbones asymétriques. On dit qu'elle présente un couple d'isomères optiques que l'on appelle aussi : énantiomères.

Définition d'un Carbone asymétrique : Un carbone est dit asymétrique s'il possède quatre substituants différents. Il est généralement noté **C***.

Exemple : le butan-2-ol



Cette molécule possède un seul carbone asymétrique, elle présente donc 2 isomères optiques ou encore 2 énantiomères :



2. Propriétés des isomères optiques :

Les 2 isomères optiques d'une substance chirale ont des propriétés physiques et chimiques identiques mais des propriétés inverses sur la lumière polarisée (pouvoir rotatoire opposés).

En effet, si un faisceau de lumière polarisée plane traverse une cuve contenant un des énantiomères d'une substance chirale, on observe à la sortie de la cuve une déviation d'un angle α du plan de polarisation.

On dit alors que la substance est optiquement active et on appelle pouvoir rotatoire, l'angle α entre les plans de polarisation initial et final. (voir schéma d'un Polarimètre)

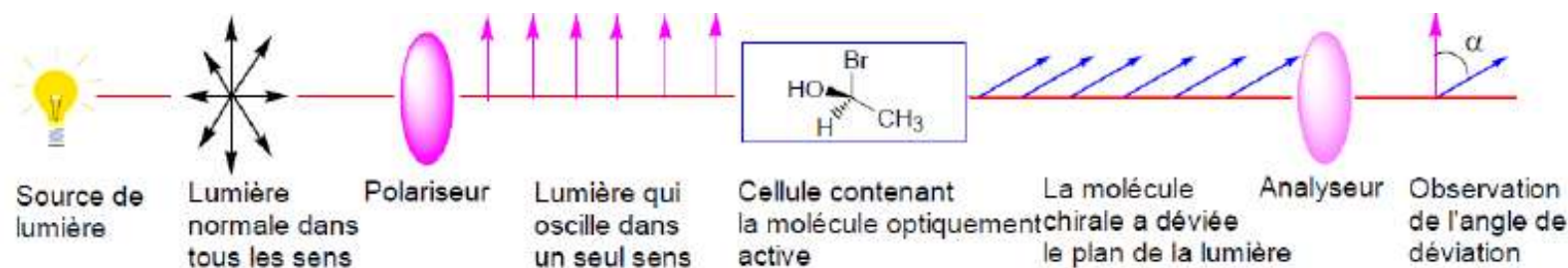


Schéma d'un polarimètre

3. Mesure du pouvoir rotatoire α :

D'après la loi de Biot, le pouvoir rotatoire spécifique d'une substance chirale, qui dépend de la longueur d'onde du faisceau et de la température, est calculé à partir de la relation suivante :

$$[\alpha]_{\lambda}^T = \frac{\alpha}{l \cdot c}$$

Avec : α : angle de rotation observé (en degrés)

c : concentration de la substance (en g/dm³)

l : longueur du trajet optique = épaisseur de la cuve (en dm)

Les 2 énantiomères d'une même substance chirale ont des pouvoirs rotatoires égaux en valeur absolue, mais de signes contraires :

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

Ainsi l'un des deux énantiomères d'une molécule va dévier la lumière polarisée dans un sens, tandis que l'autre énantiomère va la dévier en sens contraire de la même quantité, d'où leur nom : isomères optiques.

Le mélange en proportions égales des 2 énantiomères d'une substance chirale n'a aucune action sur la lumière polarisée ($+\alpha -\alpha =0$). Il est optiquement inactif et on l'appelle mélange racémique.

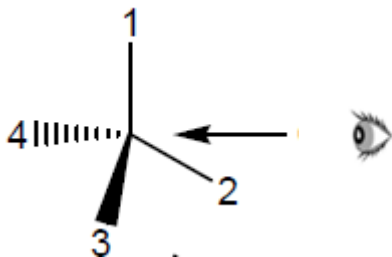
4. Nomenclature des énantiomères :

a) Molécules à 1 carbone asymétrique :

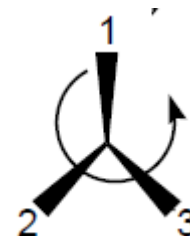
Pour nommer les 2 énantiomères d'une substance chirale, il suffit d'appliquer les règles de Cahn, Ingold, et Prelog (CIP), en suivant les étapes suivantes :

- On considère les 4 atomes liés directement au C asymétrique et on les classe par numéro atomique Z décroissant.
- On regarde le C* selon l'axe opposé à l'atome classé le quatrième. Le carbone asymétrique étant au premier plan et le 4^{ème} atome étant dirigé vers l'arrière.
- Si pour passer de 1^{er} atome, 2^{ème} puis au 3^{ème}, on tourne dans le sens des aiguilles d'une montre, cet énantiomère a la configuration absolue **(R)** (Rectus : droite). Si on tourne dans le sens inverse c'est **(S)** (Sinister : gauche).

Exemple : Soit la représentation en perspective d'une molécule, où l'on numérote les substituants de 2 manières différentes (dans le sens de Z décroissant).



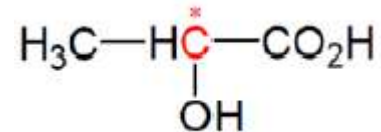
Configuration absolue : (R)



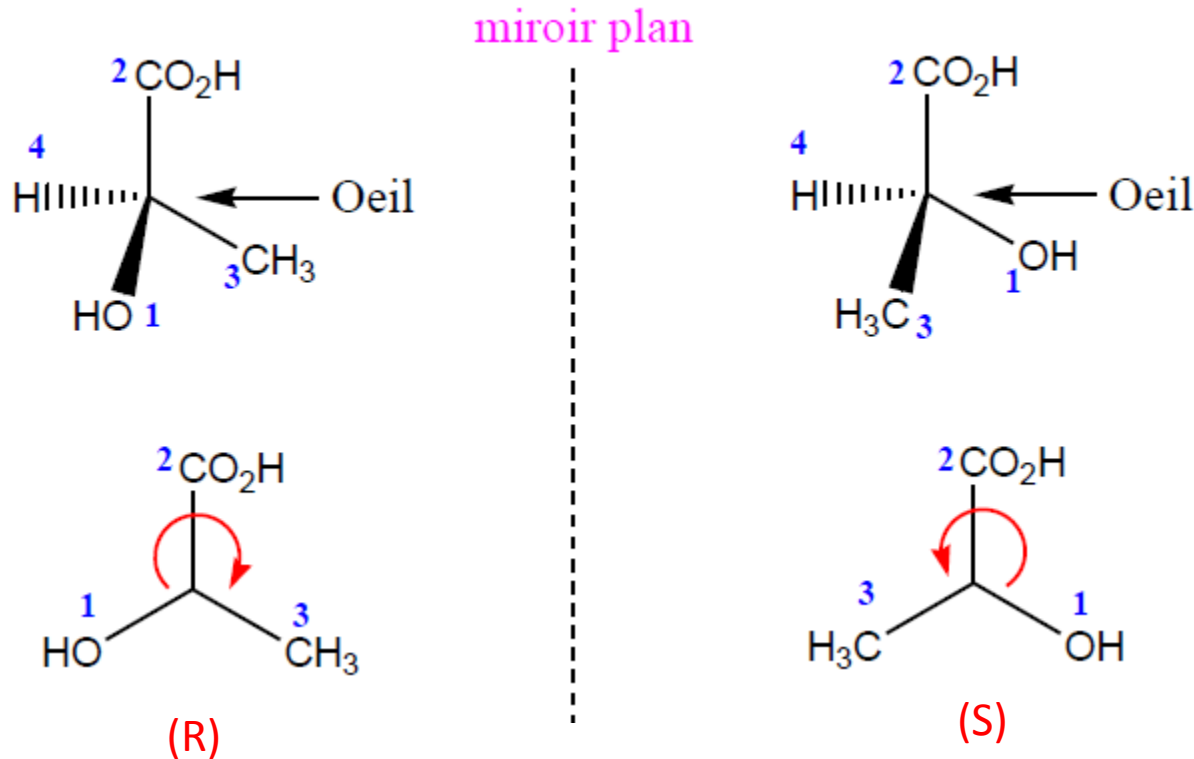
Configuration absolue : (S)

Exemple :

Cas de l'acide 2-hydroxypropanoïque



La molécule présente 1 C*, elle est donc chirale et possède 2 énantiomères non superposables dont les configurations absolues sont :



Remarque : La nomination (R)-(S) n' a aucun rapport avec la nomination (d)-(l). La nomination (d) ou (l) ne peut être déterminée que par l'expérience du schéma.

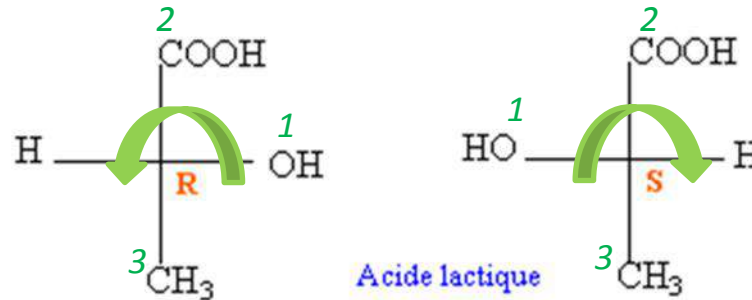
Représentation de Fischer :

La représentation spatiale la plus pratique et la plus utilisée pour les molécules chirales est la représentation de *Fischer*, dont le principe est le suivant :

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

Exemple :

Acide 2-hydroxypropanoïque (acide lactique)



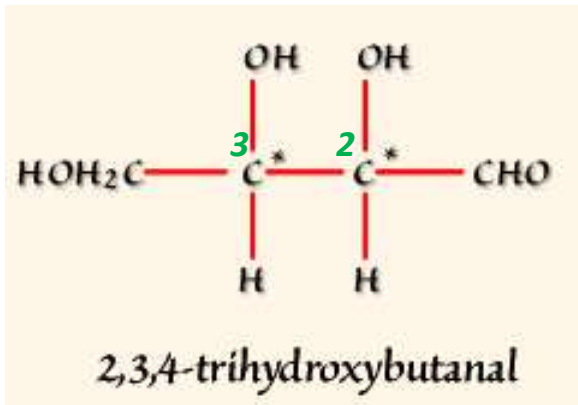
On peut également déterminer une configuration absolue sur la projection de Fischer : Ainsi, sachant que l'atome classé le quatrième est toujours en avant du plan de projection, Selon Fischer. Donc il est du même côté de l'observateur.

Il suffit donc de déterminer le sens **1→2→3** puis d'inverser ce sens pour trouver soit **R** soit **S**.

b) Molécules avec plusieurs carbones asymétriques :

Si la molécule contient n carbones asymétriques le nombre maximal d'énantiomères possibles est 2^n .

Exemple : Molécule avec 2 carbones asymétriques :

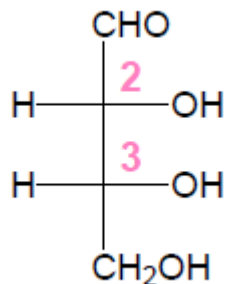


Le composé possède 2 carbones asymétriques C_2^* et C_3^* , Il y a donc en tout : $2^2 = 4$, soit 4 stéréoisomères que l'on peut représenter selon Fischer par :

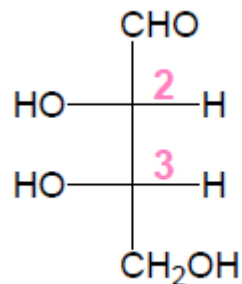
On classe les 4 substituants de chaque carbone asymétrique (C*) :

Pour le C₂* : OH > CHO > C₃ > H

Pour le C₃* : OH > C₂ > CH₂OH > H

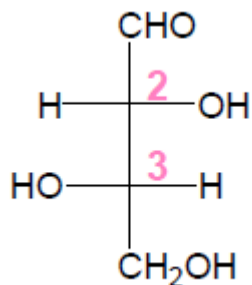


I : (2R, 3R)
érythro

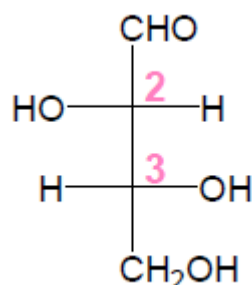


II : (2S, 3S)
érythro

miroir



III : (2R, 3S)
thréo



IV : (2S, 3R)
thréo

c) Conclusion :

Parmi ces 4 stéréoisomères, *I* (*2R, 3R*) et *II* (*2S, 3S*) sont des énantiomères puisqu'ils diffèrent l'un de l'autre par la configuration absolue des 2 carbones asymétriques.

De même pour *III* (*2R, 3S*) et *IV* (*2S, 3R*), qui sont également énantiomères.

Par contre, *I* (*2R, 3R*) et *III* (*2R, 3S*) diffèrent l'un de l'autre par la configuration absolue d'un seul C*. On dit que *I* et *III* sont des *isomères géométriques*, encore appelés des *diastéréoisomères*.

De même pour *II* et *IV* sont des *diastéréoisomères*, *II* et *III* également, *I* et *IV* également.

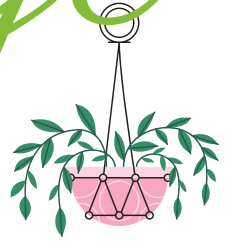
Pour différencier les diastéréoisomères, on utilise généralement les noms :

- Erythro* : Si les 2 groupes identiques sont du même côté de la verticale selon Fischer.
- Threo* : Si les 2 groupes identiques sont de part et d'autre de la verticale se Fischer.

Remarque :

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

Bon courage



LIENS UTILES 🙌

Visiter :

1. <https://biologie-maroc.com>

- Télécharger des cours, TD, TP et examens résolus (PDF Gratuit)

2. <https://biologie-maroc.com/shop/>

- Acheter des cahiers personnalisés + Lexiques et notions.
- Trouver des cadeaux et accessoires pour biologistes et géologues.
- Trouver des bourses et des écoles privées

3. <https://biologie-maroc.com/emploi/>

- Télécharger des exemples des CV, lettres de motivation, demandes de ...
- Trouver des offres d'emploi et de stage

