



# Licence L2 – Sciences de la Vie et de la Terre

2009-2010

**Cours de Chimie polyfonctionnelle**

**Option CB – Semestre 4 – Groupe H**

**Site web** : annales + exercices supplémentaires corrigés

[www.u-bourgogne.fr/LicProBPL/annales.html](http://www.u-bourgogne.fr/LicProBPL/annales.html)

**POLYCOPIÉ ORIGINAL**

**Pr. S. Juge**

ICMUB

Faculté des Sciences Mirande

Aile B, 2<sup>ème</sup> étage, bureau 221

[Sylvain.Juge@u-bourgogne.fr](mailto:Sylvain.Juge@u-bourgogne.fr)

**POLYCOPIÉ MODIFIÉ**

**C. Stern**

ICMUB

Faculté des Sciences Mirande

Aile B, RdC, bureau R26

[Christine.Stern@u-bourgogne.fr](mailto:Christine.Stern@u-bourgogne.fr)

# SOMMAIRE

<b>I. LES REGLES DE NOMENCLATURE.....</b>	<b>2</b>
<b>I.1. REGLES DE NOMENCLATURE DE L'IUPAC .....</b>	<b>2</b>
I.1.1. HYDROCARBURES .....	6
I.1.2. NOMENCLATURE DES COMPOSES FONCTIONNALISES.....	7
I.1.3. NOMENCLATURE DE COMPOSES COMPORTANT DES CYCLES .....	8
<b>I.2. NOMS TRIVIAUX.....</b>	<b>9</b>
I.2.1. HYDROCARBURES .....	9
I.2.2. COMPOSES FONCTIONNELS .....	9
<b>I.3. EXERCICES.....</b>	<b>19</b>
<b>II. EFFETS ELECTRONIQUES DES MOLECULES ORGANIQUES.....</b>	<b>20</b>
<b>II.1. LIAISON HYDROGENE.....</b>	<b>20</b>
II.1.1. LIAISONS HYDROGENE INTERMOLECULAIRES .....	20
II.1.2. LIAISONS HYDROGENE INTRAMOLECULAIRES.....	21
II.1.2.1. Caractéristiques physiques : la température d'ébullition.....	21
II.1.2.2. Caractéristiques physiques : la solubilité.....	21
II.1.2.3. Caractéristiques physiques : l'acidité.....	21
<b>II.2. LA SOLVATATION.....</b>	<b>22</b>
<b>II.3. POLARITE DES SOLVANTS USUELS.....</b>	<b>22</b>
<b>III. STEREOCHIMIE .....</b>	<b>24</b>
<b>III.1. PROPRIETES OPTIQUES DES MOLECULES CHIRALES.....</b>	<b>24</b>
III.1.1. PRINCIPE DU POLARIMETRE .....	24
III.1.2. ENANTIOMERES ET POUVOIRS ROTATOIRES .....	24
III.1.3. EXERCICES .....	25
<b>III.2. ATTRIBUTION DE LA CONFIGURATION ABSOLUE.....</b>	<b>26</b>
III.2.1. REGLES DE CAHN, INGOLD, PRELOG .....	26
III.2.2. CONFIGURATION D, L DES ACIDES AMINES .....	26
III.2.3. SERIE D ET L DES SUCRES .....	26
III.2.4. MUTAROTATION DU GLUCOSE .....	26
III.2.5. EXERCICE .....	26
<b>III.3. CONFORMATION DES MOLECULES .....</b>	<b>27</b>
III.3.1. MOLECULES ACYCLIQUES : CONFORMATION DU BUTANE .....	27
III.3.2. CAS DES MOLECULES CYCLIQUES .....	28
III.3.2.1. Equilibre conformationnel du cyclohexane.....	28
III.3.2.2. Cas des hétérocycles (voir cours du 1 <sup>er</sup> semestre) .....	29
<b>IV. METHODES D'ANALYSE .....</b>	<b>30</b>
<b>IV.1. LA RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE .....</b>	<b>30</b>
IV.1.1. PRINCIPE .....	30
IV.1.2. DEPLACEMENT CHIMIQUE .....	31
IV.1.3. COUPLAGE SPIN SPIN : MULTIPLICITE D'UN SIGNAL.....	32
IV.1.4. EXEMPLES .....	33
<b>IV.2. LA SPECTROMETRIE DE MASSE .....</b>	<b>35</b>
IV.2.1. PRINCIPE .....	35
IV.2.2. EXEMPLE .....	35
<b>IV.3. EXERCICES .....</b>	<b>36</b>

<b>V. LES HALOGENURES.....</b>	<b>38</b>
<b>V.1. METHODES DE PREPARATION .....</b>	<b>38</b>
V.1.1. PAR HALOGENATION RADICALAIRE D'HYDROCARBURES SATURES.....	38
V.1.2. PAR ADDITION D'HYDRACIDE SUR UNE OLEFINE.....	38
V.1.3. PAR ADDITION D'UN HALOGENE SUR UNE OLEFINE (TRANS ADDITION).....	40
V.1.4. PAR REACTION DES ALCOOLS AVEC HX, PX <sub>3</sub> , PCL <sub>5</sub> OU SOCL <sub>2</sub> (L'HALOGENATION CONDUIT LA PLUPART DU TEMPS A L'INVERSION DE LA CONFIGURATION).....	41
V.1.5. PAR DESAMINATION NITREUSE (REACTION DE SANDMEYER).....	42
V.1.6. PAR HALOGENATION DES AROMATIQUES LORS D'UNE SUBSTITUTION ELECTROPHILE AROMATIQUE (S <sub>E</sub> AR) EN PRESENCE D'UN ACIDE DE LEWIS (FEBr <sub>3</sub> , FeCl <sub>3</sub> , AlCl <sub>3</sub> ).....	43
<b>V.2. SUBSTITUTION ET ELIMINATION.....</b>	<b>44</b>
V.2.1. AVANT PROPOS.....	44
V.2.2. SUBSTITUTION NUCLEOPHILE.....	44
V.2.3. ELIMINATION.....	45
V.2.3.1. L'élimination en position α d'un halogénure.....	45
V.2.3.2. L'élimination en position β d'un halogénure (elle conduit à la formation d'alcènes, voire d'alcynes dans le cas d'une double élimination).....	46
V.2.3.3. Double élimination.....	47
<b>V.3. REACTION DIRECTE DES HALOGENURES AVEC LES METAUX.....</b>	<b>48</b>
V.3.1. COUPLAGE D'ULLMANN (REACTION DE COUPLAGE).....	48
V.3.2. REACTION DE WURTZ (1817-1884) (REACTION DE COUPLAGE).....	48
<b>VI. LES ORGANOMETALLIQUES.....</b>	<b>49</b>
<b>VI.1. REACTIFS DE GRIGNARD (V. GRIGNARD 1871-1935, PRIX NOBEL 1912).....</b>	<b>49</b>
<b>VI.2. REACTION EN TANT QUE BASE OU NUCLEOPHILE.....</b>	<b>49</b>
VI.2.1. REACTION DES MAGNESIENS AVEC LE CO <sub>2</sub> (CARBONATATION).....	50
VI.2.2. REACTION DES MAGNESIENS AVEC LES ALDEHYDES ET CETONES.....	50
VI.2.3. REACTION DES MAGNESIENS AVEC LES ESTERS.....	50
VI.2.4. REACTION D'UN MAGNESIEN AVEC LE DIMETHYLFORMAMIDE.....	51
VI.2.5. REACTION DES MAGNESIENS AVEC LES NITRILES.....	51
<b>VII. LES ALCANES, LES ALCENES, LES ALCYNES.....</b>	<b>52</b>
<b>VII.1. PREPARATION DES ALCANES.....</b>	<b>52</b>
VII.1.1. PAR HYDROGENATION DES ALCENES (Ni DE RANEY, Pd/C, Pt, Rh).....	52
VII.1.2. PAR HYDROGENATION DES ALCYNES (Ni, Pd, Pt).....	52
VII.1.3. PAR L'INTERMEDIAIRE D'UN ORGANOMAGNESIEN.....	52
VII.1.4. PAR REACTION DE WURTZ (1817-1884) (REACTION DE COUPLAGE).....	52
VII.1.5. PAR REDUCTION D'UN ALDEHYDE OU D'UNE CETONE (CLEMMENSEN).....	52
VII.1.6. PAR DECARBOXYLATION DES ACIDES CARBOXYLIQUES.....	52
<b>VII.2. PREPARATION DES ALCENES.....</b>	<b>53</b>
VII.2.1. PAR HYDROGENATION OU REDUCTION DES ALCYNES.....	53
VII.2.2. PAR DESHYDRATATION DES ALCOOLS.....	53
VII.2.3. PAR DESHYDROHALOGENATION.....	53
<b>VII.3. PREPARATION DES ALCYNES.....</b>	<b>54</b>
VII.3.1. PAR DESHYDROHALOGENATION.....	54
VII.3.2. PAR DOUBLE DESHYDROHALOGENATION.....	54
VII.3.3. PAR ALKYLATION DE L'ACETYLENE OU D'UN ALCYNE VRAI.....	54
<b>VIII. LES HYDROCARBURES AROMATIQUES.....</b>	<b>55</b>
<b>VIII.1. INTRODUCTION.....</b>	<b>55</b>
<b>VIII.2. HYDROGENATION.....</b>	<b>55</b>
<b>VIII.3. OXYDATION.....</b>	<b>56</b>
<b>VIII.4. SUBSTITUTION ELECTROPHILE AROMATIQUE.....</b>	<b>57</b>
VIII.4.1. CARBONATATION (REACTION DE KOLBE).....	61
<b>VIII.5. SUBSTITUTION NUCLEOPHILE EN SERIE AROMATIQUE.....</b>	<b>61</b>
VIII.5.1. DESAMINATION NITREUSE (REACTION DE SANDMEYER) (CF PARTIE V.1.5 P. 42).....	61
VIII.5.2. SUBSTITUTION NUCLEOPHILE PAR ELIMINATION PUIS ADDITION.....	61

**IX. ALCOOLS, ETHERS .....63****IX.1. PROPRIETES ACIDES DES ALCOOLS .....63****IX.2. METHODES DE PREPARATION DES ALCOOLS.....63**

IX.2.1. HYDRATATION DES ALCENES CATALYSEE PAR LES ACIDES (RESPECT DE LA REGLE DE MARKOVNIKOV).....63

IX.2.2. HYDROBORATION DES ALCENES (PRODUIT ANTI MARKOVNIKOV) .....63

IX.2.3. DIHYDROXYLATION CIS PAR  $KMnO_4$  OU  $OsO_4 / H_2O_2$  .....64

IX.2.4. EPOXYDATION PUIS HYDROLYSE BASIQUE (DIHYDROXYLATION TRANS) .....64

IX.2.5. SAPONIFICATION DES ESTERS .....65

IX.2.6. REDUCTION DES FONCTIONS CARBONYLEES .....65

IX.2.6.1. Par hydrogénation des cétones ou aldéhydes .....65

IX.2.6.2. Par réduction avec les hydrures ( $LiAlH_4$  ou  $NaBH_4$ ).....65

IX.2.7. ACTION D'UN ORGANOMAGNESIEN SUR UN ALDEHYDE, UNE CETONE OU UN ESTER .....66

IX.2.8. ACTION D'UN MAGNESIEN SUR UN EPOXYDE.....66

**IX.3. METHODE DE PREPARATION DES ETHERS .....66**

IX.3.1. SYNTHESE DE WILLIAMSON (= SUBSTITUTION NUCLEOPHILE) .....66

IX.3.2. DESHYDRATATION DES ALCOOLS .....67

**IX.4. REACTIVITE DES ALCOOLS .....67**IX.4.1. PREPARATION DES HALOGENURES PAR REACTION AVEC  $PX_3$ ,  $PCl_5$  OU  $SOCl_2$  (AU DEPART D'ALCOOLS, D'ACIDES CARBOXYLIQUES) .....67IX.4.2. PREPARATION DES HALOGENURES PAR REACTION ENTRE HX ET UN ALCENE..... **ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.**

IX.4.3. ESTERIFICATION.....67

IX.4.3.1. A partir des acides carboxyliques.....67

IX.4.3.2. A partir des chlorures d'acides .....67

IX.4.3.3. A partir des anhydrides d'acides .....68

IX.4.4. DESHYDRATATION DES ALCOOLS EN ALCENES (COURS SUR LES ELIMINATIONS  $E_1/E_2$ ) .....68

IX.4.5. OXYDATION DES ALCOOLS EN ALDEHYDE, ACIDE OU CETONE .....68

IX.4.6. COUPURE DES DIOLS PAR  $Pb(OAc)_4$ .....69**X. ALDEHYDES ET CETONES.....70****X.1. METHODES DE PREPARATION DES CETONES.....70**

X.1.1. PAR REACTION D'UN MAGNESIEN SUR UN NITRILE .....70

X.1.2. PAR ACYLATION .....70

X.1.3. PAR OZONOLYSE DES ALCENES .....70

X.1.4. PAR OXYDATION DES ALCOOLS ( $K_2Cr_2O_7$ ,  $CrO_3$  OU  $MnO_2$ ) .....70

X.1.5. PAR HYDRATATION D'ALCYNES SELON MARKOVNIKOV .....70

**X.2. METHODES DE PREPARATION DES ALDEHYDES.....71**X.2.1. PAR OXYDATION DOUCE D'ALCOOLS PRIMAIRES AVEC  $CrO_3$ , PYRIDINE OU  $MnO_2$  .....71X.2.2. PAR OZONOLYSE ( $O_3$  PUIS  $Zn/H_2O$ ) .....71

X.2.3. PAR HYDROGENATION D'UN CHLORURE D'ACIDE (REDUCTION DE ROSENMUND) .....71

X.2.4. PAR REDUCTION D'ESTERS, D'AMIDES OU DE NITRILES PAR LE DIBAL .....71

**X.3. REACTIVITE DES CETONES ET ALDEHYDES .....72**

X.3.1. HYDROGENATION D'UNE CETONE OU D'UN ALDEHYDE (VOIR LES ALCOOLS IX.2.6.1) .....72

X.3.2. ADDITION D'ALCOOL .....72

X.3.3. ADDITION DES AMINES PRIMAIRES OU DE L'HYDRAZINE .....73

X.3.4. REACTION AVEC LES YLURES DU PHOSPHORE (REACTION DE WITTIG).....73

X.3.5. REACTIONS AVEC LES MAGNESIENS .....74

X.3.6. OXYDATION DES ALDEHYDES EN ACIDES .....74

**X.4. REACTIVITE DES CETONES ET ALDEHYDES EN POSITION  $\alpha$  .....74**

X.4.1. EQUILIBRE CETO-ENOLIQUE FAVORISE PAR CATALYSE ACIDE OU BASIQUE .....74

X.4.2. ALKYLATION DES ENOLATES .....74

X.4.3. HALOGENATION EN  $\alpha$  .....75

X.4.4. CONDENSATION ALDOLIQUE (= ALDOLISATION) .....76

<b>XI. ACIDES ET DERIVES.....</b>	<b>77</b>
<b>XI.1. METHODES DE PREPARATION DES ACIDES .....</b>	<b>77</b>
XI.1.1. PAR SAPONIFICATION D'ESTERS (VOIR CHAPITRE DES ALCOOLS IX.2.5).....	77
XI.1.2. PAR HYDROLYSE DE NITRILES OU D'AMIDES.....	77
XI.1.3. PAR REACTION IODOFORME (VOIR REACTIVITE DES CETONES X.4.3).....	77
XI.1.4. PAR OXYDATION .....	77
XI.1.4.1. De la chaîne latérale d'un aromatique avec $\text{KMnO}_4$ ou $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .....	77
XI.1.4.2. D'alcools primaires ou d'aldéhydes par $\text{CrO}_3$ en milieu acide .....	78
XI.1.5. PAR CARBONATATION DE MAGNESIENS .....	78
XI.1.6. PAR SYNTHÈSE MALONIQUE.....	78
XI.1.7. PAR CONDENSATION DE CLAISEN.....	78
<b>XI.2. REACTIVITE DES ACIDES CARBOXYLIQUES ET DE SES DERIVES .....</b>	<b>79</b>
XI.2.1. PREPARATION DES CHLORURES D'ACIDES .....	79
XI.2.2. PREPARATION DES ANHYDRIDES D'ACIDES .....	79
XI.2.3. REDUCTION PAR LES HYDRURES.....	79

# I. LES REGLES DE NOMENCLATURE

Devant le foisonnement de noms triviaux, l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC) a développé un système de nomenclature depuis 1957 qui conserve pour des raisons de commodité un certain nombre de noms triviaux.

La connaissance du nom d'un composé est indispensable pour accéder à la littérature chimique. Pour établir un nom de composé en nomenclature IUPAC (norme française), il faut consulter "Les règles de nomenclature pour la chimie organique" éditées par la Société Chimique de France, en tenant compte des recommandations de Mai-Juin 1998 (Actualités Chimiques N° 63). On peut également consulter le Handbook of Chemistry and Physics, les Techniques de l'Ingénieur (traité K), et suivre régulièrement les mises au point de nomenclature dans Pure & Applied Chemistry.

## I.1. REGLES DE NOMENCLATURE DE L'IUPAC

Le nom d'une molécule organique, selon la nomenclature IUPAC, se compose de 4 parties :

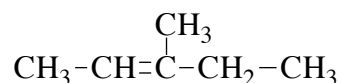
<b>PREFIXE(S)</b> (Substituants et fonctions non prioritaires)	<b>CHAÎNE PRINCIPALE</b>	<b>SUFFIXE D'INSATURATION(S)</b>	<b>SUFFIXE DE LA FONCTION PRINCIPALE</b>
--	--------------------------	----------------------------------	--

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

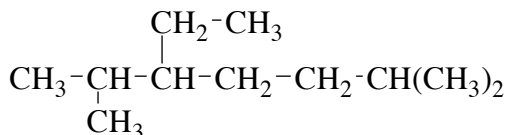
## Les 10 règles IUPAC



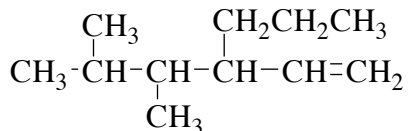
2-méthylbutane



3-méthylpent-2-ène



3-éthyl-2,6-diméthylheptane

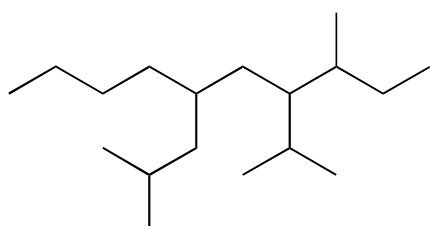


4,5-diméthyl-3-(1-propyl)hex-1-ène

### Alcanes à chaînes ramifiées

- 1) L'hydrocarbure prend le nom de la plus longue chaîne présente dans la molécule (= la chaîne principale).
- 2) On numérote cette chaîne à partir de l'extrémité la plus proche des ramifications.  
Le sens de la numérotation est choisi de façon à obtenir l'ensemble de plus bas indice.
- 3) S'il existe plusieurs enchaînements de même longueur, on choisit comme chaîne principale, celle qui comporte le plus grand nombre de ramifications.
- 4) Lorsque les indices de numérotation sont les mêmes dans les deux sens, on attribue l'indice le plus petit au premier nommé.
- 5) On range les substituants par ordre alphabétique avant le nom de l'hydrocarbure.  
Chaque substituant est précédé du numéro du carbone qui le porte.  
La voyelle terminale des noms des substituants est supprimée.  
Lorsqu'une molécule contient plusieurs substituants identiques, alors on fait précéder le nom de celui-ci par un préfixe multiplicatif tel que di-, tri-, tétra-, ... Ces préfixes multiplicatifs ne sont pas pris en compte dans l'arrangement alphabétique.  
Pour certains substituants ramifiés, on ajoute *sec-*, *tert-*, *iso-* ou *néo-* (*sec-* et *tert-* ne comptent pas dans l'ordre alphabétique, par contre *iso-* et *néo-* comptent).

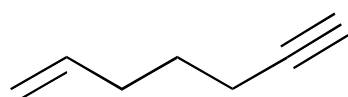
Application : nommer l'hydrocarbure suivant

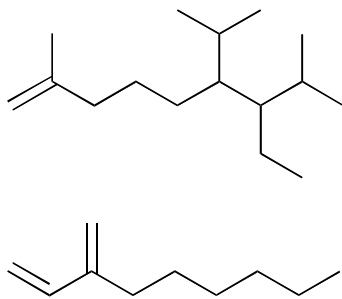


### Alcènes et alcynes

- 6) La chaîne principale est celle qui contient le plus de liaisons multiples et ce n'est pas forcément la plus longue.
- 7) On numérote la chaîne de manière à donner à ces liaisons les plus bas indices. En cas d'ambiguïté, le priorité est donnée à la double liaison.

Application : nommer les composés insaturés suivants

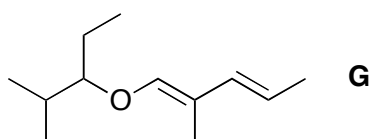
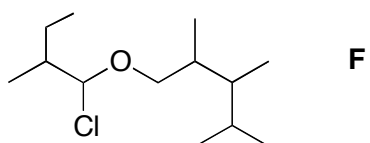
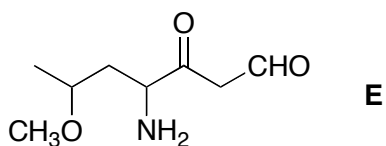
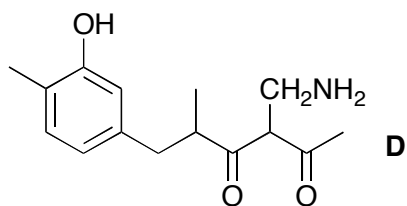
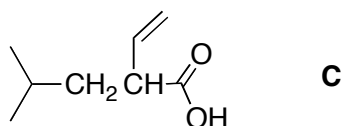
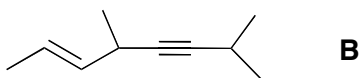
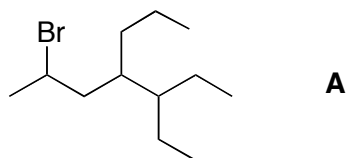




### Fonctions simples et multiples

- 8) La chaîne principale est celle qui possède, à la fois la fonction prioritaire et le plus de groupements fonctionnels. Elle prend le nom de l'hydrocarbure.
- 9) La chaîne principale est suivie du suffixe de la fonction prioritaire. Les autres ramifications et fonctions sont nommées en préfixe. On numérote cette chaîne principale de manière à attribuer à la fonction prioritaire le plus petit indice possible.

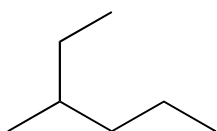
Exercice : nommer les composés suivants



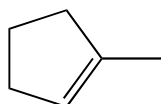


## Nomenclature 1

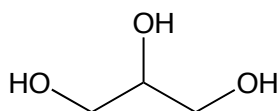
Parmi les molécules suivantes, quelles sont celles dont le nom ne correspond pas à la nomenclature IUPAC ?



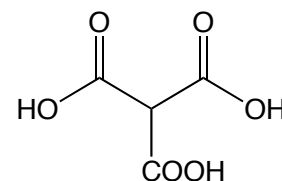
2-éthylpentane



2-méthylcyclopent-1-ène



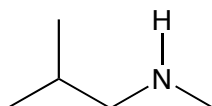
trihydroxypropane



2-carboxybutanedioïque

## Nomenclature 2

Quel est le nom de l'amine suivante ?



- N*-méthyl-2-méthylpropylamine  
 *N*-méthylisobutylamine  
 méthylisopropylamine

- N*-isobutylméthylamine  
 1,4-diméthylpentanamine

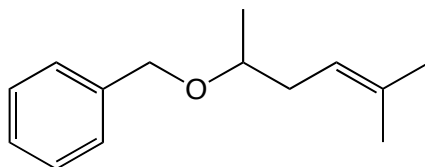
## Nomenclature 3

Quel(s) est (sont) parmi les noms suivants celui (ceux) qui correspondent à  $\text{CF}_3\text{COOH}$  ?

- acide fluorhydrique  
 acide trifluoroéthanoïque  
 acide fluoroacétique  
 acide 2,2,2-trifluoroéthanoïque  
 acide trifluoroacétique

## Nomenclature 4

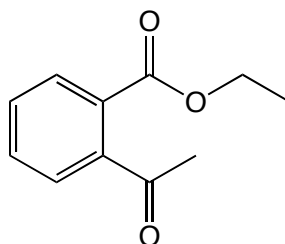
Nommer le composé suivant selon la nomenclature IUPAC.



- 5-benzyloxy-2-méthylhex-2-ène  
 2-méthyl-5-benzyloxyhex-2-ène  
 2-benzyloxy-5-méthylhex-4-ène  
 oxyde de benzyle et de (1,4-diméthylpent-3-ènyle)  
 éther de benzyle et de pentényle

## Nomenclature 5

Nommer le composé suivant selon la nomenclature IUPAC.



- acétylbenzoate d'éthyle  
 *o*-acétylbenzoate d'éthyle  
 *o*-éthanoate de benzophénone  
 2-(éthoxycarbonyl)benzophénone  
 1-acétyl-2-(éthoxycarbonyl)benzène

### I.1.1. Hydrocarbures

On utilise les terminaisons **-ane**, **-ène** et **-yne** pour désigner respectivement un hydrocarbure saturé, un alcène ou un alcyne.

Dans le cas des **hydrocarbures saturés**, on prend la **chaîne carbonée la plus longue** comme structure fondamentale et celle-ci prend le nom de l'hydrocarbure correspondant.

Lorsqu'il s'agit d'un **alcane linéaire**, la nomenclature est précédée d'un *n*- (en italique) pour signifier qu'il est "normal". Lorsque l'**hydrocarbure saturé** est **cyclique**, on place le préfixe **cyclo** devant le nom de la chaîne carbonée correspondante (ex : cyclopropane).

Dans le cas d'une molécule fonctionnalisée ou substituée, la structure du squelette carboné étant identifiée, les substituants et leur position sont indiqués dans l'ordre alphabétique et entre-coupsés de tirets devant le nom de la molécule. Les valeurs les plus petites seront utilisées pour la numérotation.

Lorsque le nom d'une molécule se termine par celui d'un groupement alkyle, le suffixe prend alors un e (ex : acétate d'éthyle).

nbre C	Alcanes		Substituants		
1	Méthane	CH <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> -	méthyl	Me
2	Ethane	CH <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -	éthyl	Et
3	Propane	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	<i>n</i> -propyl	Pr
			(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH-	isopropyl	<i>i</i> -Pr
4	<i>n</i> -Butane	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	<i>n</i> -butyl	Bu
			(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH-CH <sub>2</sub> -	isobutyl	<i>i</i> -Bu
			(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C-	<i>tert</i> -butyl	<i>t</i> -Bu
5	<i>n</i> -Pentane	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -	<i>n</i> -pentyl	
	Néopentane	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C-CH <sub>3</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C-CH <sub>2</sub> -	néopentyl	
6	<i>n</i> -Hexane	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -CH <sub>2</sub> -	<i>n</i> -hexyl	
7	<i>n</i> -Heptane	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -CH <sub>2</sub> -	<i>n</i> -heptyl	
8	<i>n</i> -Octane	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> -CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> -CH <sub>2</sub> -	<i>n</i> -octyl	
9	<i>n</i> -Nonane	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> -CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> -CH <sub>2</sub> -	<i>n</i> -nonyl	
10	<i>n</i> -Décane	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> -CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> -CH <sub>2</sub> -	<i>n</i> -décyl	

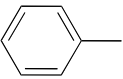
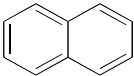
Pour les **hydrocarbures insaturés**, le nom du squelette carboné est choisi de façon à y inclure autant de liaisons multiples que possible. Les atomes de carbone sont numérotés de telle sorte que les numéros des positions des liaisons multiples soient aussi petits que possible. Les substituants sont nommés par ordre alphabétique en mettant le numéro devant avec un tiret (voir exemples).

Le terme **oléfine** est utilisé pour parler d'un hydrocarbure insaturé porteur d'une double liaison.

#### Autres substituants

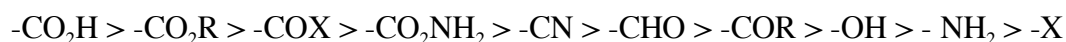
Ethène, Ethylène	CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> =CH-	vinyl	
Propène	CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub> -	allyl	All

#### Substituants aromatiques

Benzène	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -	phényl	Ph
Toluène		CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	tolyl	Tol
		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH <sub>2</sub> -	benzyl	Bn
Naphtalène		C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> -	naphtyl	Np
		Aromatique	aryl	Ar

## I.1.2. Nomenclature des composés fonctionnalisés

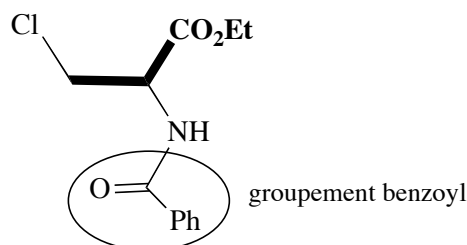
La structure fondamentale correspond à la chaîne carbonée la plus longue contenant le groupement fonctionnel ou la fonction principale. La fonction principale est désignée par un **suffixe**. Si plusieurs fonctions sont présentes, on attribue l'ordre de préséance :



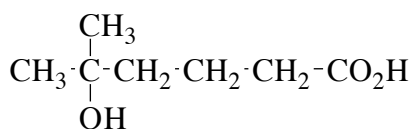
Les autres groupements sont considérés comme des substituants et désignés par un **préfixe**. Ils sont introduits au début du nom et précédés de leur numéro lié par un tiret. Tous les substituants et leur numéro se rapportant à un groupement donné, doivent être liés entre eux par un tiret. Des **préfixes multiplicatifs** (di, tri, tétra, ...) sont ajoutés si nécessaire mais **ils n'affectent pas l'ordre alphabétique des substituants** (ex : 3-éthyl-2,2-diméthylpentan-3-ol).

Lorsqu'un groupement est lui-même porteur de substituants, son nom est établi indépendamment en comptant la chaîne carbonée à partir de la ramification (préfixe yl). Le nom de ce groupement est ensuite inclut dans la nomenclature finale en le mettant entre parenthèses et, s'il en possède déjà, entre crochets.

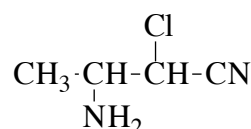
Exemple : [2-(N-benzoyl)amino-3-chloro]propanoate d'éthyle



Exemples :



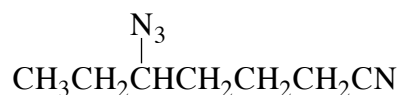
acide 5-hydroxy-5-méthylhexanoïque



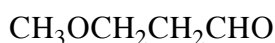
3-amino-2-chlorobutyronitrile



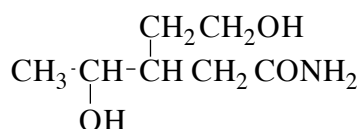
6,8-dioxooctanoate d'éthyle



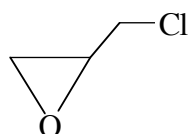
5-azidoheptanitrile



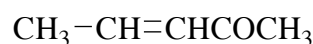
3-méthoxypropanal



4-hydroxy-3-(2-hydroxyéthyl)pentanamide

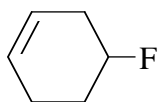


3-chloro-1,2-époxypropane  
(ou chlorométhylloxirane)

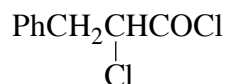


pent-3-én-2-one

Dans un des derniers exemples, on observe que la numérotation s'effectue à partir de la fonction principale en bout de chaîne (ici, un époxyde), ou de manière à ce que la localisation de celle-ci soit donnée par le numéro le plus faible, c'est-à-dire 1,2.



4-fluoro-cyclohexène

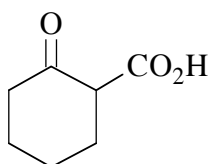


chlorure de 2-chloro-3-phénylpropanoyle

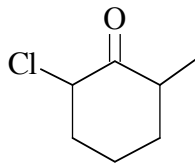
### I.1.3. Nomenclature de composés comportant des cycles

On utilise fréquemment les nom triviaux des cycles familiers comme base des noms des structures fondamentales (toluène, anisole, cyclohexanone, ...).

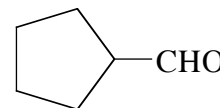
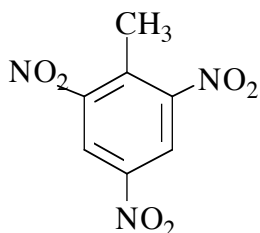
Exemples :



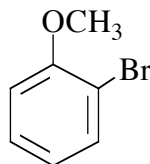
acide 2-oxocyclohexanecarboxylique



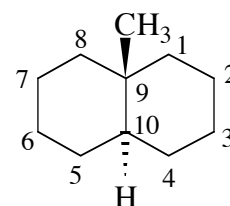
2-chloro-6-méthylcyclohexanone

cyclopentanecarbaldéhyde  
( ou formylcyclopentane )

2,4,6-trinitrotoluène (TNT)



2-bromoanisole

9-méthyl-*trans*-décaline

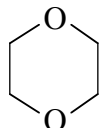
Noms d'hétérocycles courants :



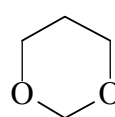
oxirane



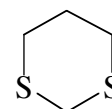
oxétane

oxolane  
(tétrahydrofurane)

dioxane



dioxolane



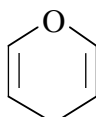
1,3-dithiane



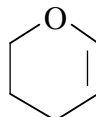
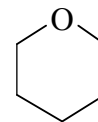
furane



thiophène



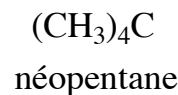
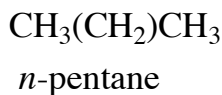
pyrane

dihydropyran (DHP) tétrahydropyran (THP)  
(oxane)

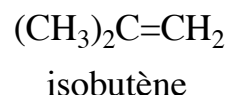
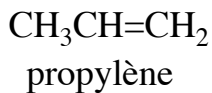
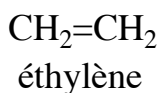
## I.2. NOMS TRIVIAUX

### I.2.1. Hydrocarbures

Les hydrocarbures saturés à faible poids moléculaire donnent lieu à l'usage de préfixes *n*- (normal), *iso*- et *néo*- comme pour :

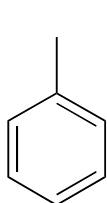


Pour les alcènes, les premiers termes sont très souvent appelés :

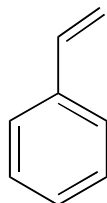


De même, les alcènes monosubstitués sont souvent désignés comme composés vinyliques (ex :  $\text{CH}_2=\text{CHCl}$  ou chlorure de vinyle) et les dérivés du type  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{X}$  comme composés allyliques.

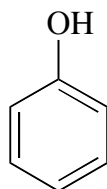
Autres noms courants :



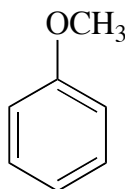
toluène



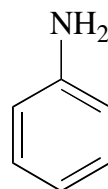
styrène



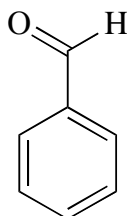
phénol



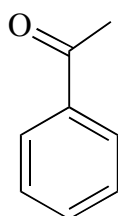
anisole



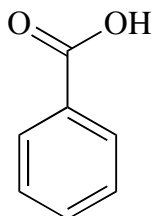
aniline



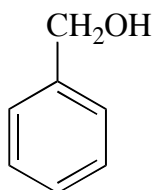
benzaldéhyde



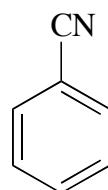
acétophénone



acide  
benzoïque



alcool  
benzylique



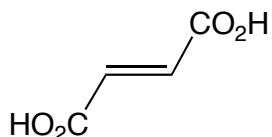
benzonitrile

### I.2.2. Composés fonctionnels

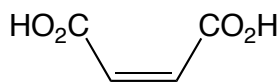
\* De nombreux acides carboxyliques ont également des noms triviaux :

Exemples :

acide	formique	$\text{H}-\text{CO}_2\text{H}$
"	acétique	$\text{CH}_3-\text{CO}_2\text{H}$
"	glycolique	$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$
"	propionique	$\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$
"	lactique	$\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-\text{CO}_2\text{H}$
"	acrylique	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}_2\text{H}$
"	benzoïque	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}_2\text{H}$
"	cinnamique	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}_2\text{H}$
"	pivalique	$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CO}_2\text{H}$
"	phénylacétique	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$

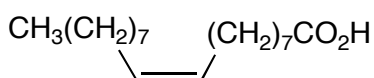


acide fumarique

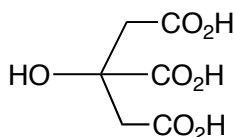


acide maléique

acide	valérique	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{-CO}_2\text{H}$
"	caproïque (hexanoïque)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{-CO}_2\text{H}$
"	caprylique (octanoïque)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{-CO}_2\text{H}$
"	caprique (décanoïque)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{-CO}_2\text{H}$
"	laurique (dodécanoïque)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{-CO}_2\text{H}$
"	myristique (tétradécanoïque)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{-CO}_2\text{H}$
"	palmitique (hexadécanoïque)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{-CO}_2\text{H}$
"	stéarique (octadécanoïque)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{-CO}_2\text{H}$
"	oléique ( <i>cis</i> -octadéc-9-énoïque)	

polyacides carboxyliques :

acide	oxalique	$\text{HO}_2\text{C-CO}_2\text{H}$
"	malonique	$\text{HO}_2\text{C-CH}_2\text{-CO}_2\text{H}$
"	succinique	$\text{HO}_2\text{C-CH}_2\text{CH}_2\text{-CO}_2\text{H}$
"	adipique	$\text{HO}_2\text{C-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-CO}_2\text{H}$
"	citrique	



\* Certains aldéhydes, les amides et les nitriles ont des noms triviaux dérivés de ceux des acides correspondants, comme :

acétaldéhyde	$\text{CH}_3\text{-CHO}$
pivaldéhyde	$(\text{CH}_3)_3\text{C-CHO}$
acroléine	$\text{CH}_2=\text{CH-CHO}$
acrylonitrile	$\text{CH}_2=\text{CH-CN}$
phénylacétamide	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{-CONH}_2$

\* Quelque fois, le nom d'une cétone est donné en nommant les groupements liés au carbonyle et en ajoutant le mot cétone :

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_3$	$\text{CH}_2=\text{CHCOCH}_3$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3$
méthyléthylcétone	méthylvinylcétone (MVK)	diéthylcétone

\* Les alcools sont souvent nommés selon deux systèmes :

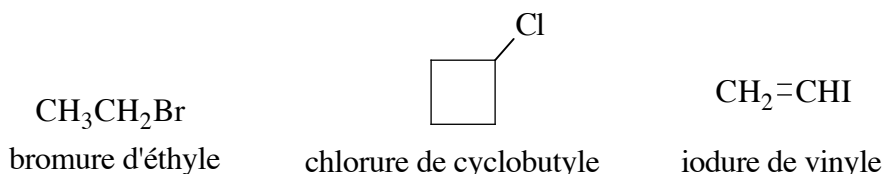
a) comme des alcools dérivés d'hydrocarbures

$\text{CH}_3\text{OH}$	$(\text{CH}_3)_3\text{COH}$
alcool méthylique	alcool tertiobutylique

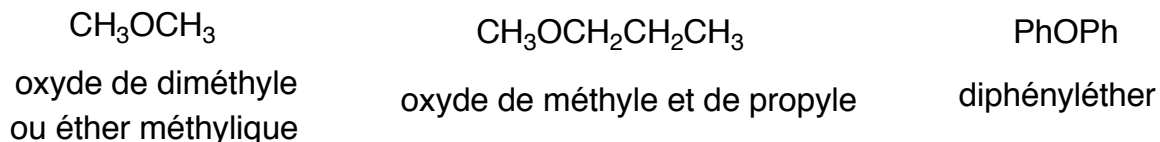
b) ou comme des carbinols substitués, c'est-à-dire dérivés du méthanol

$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{COH}$	$\text{CH}_2=\text{CHCH}(\text{OH})\text{CH}_3$
triphénylcarbinol	méthylvinylcarbinol

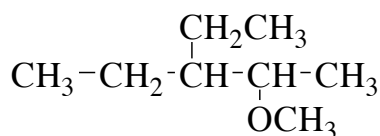
\* Les halogénures simples se nomment halogénure d'alkyle :



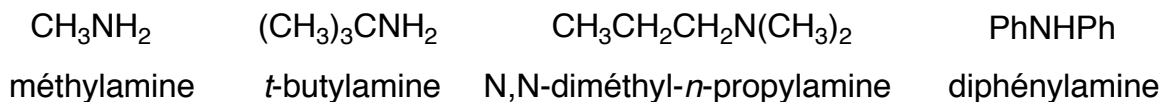
\* Les éthers peuvent, quelque fois, être désignés comme des oxydes d'alkyle ou d'aryle :



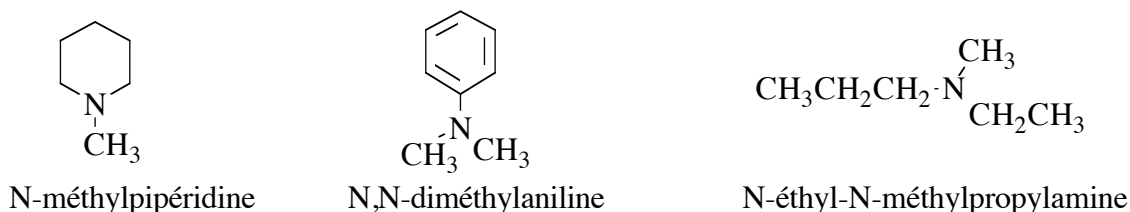
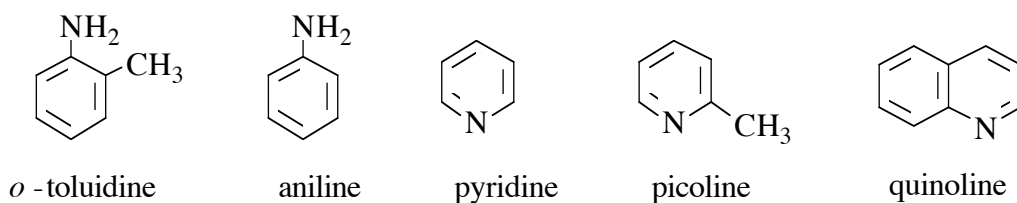
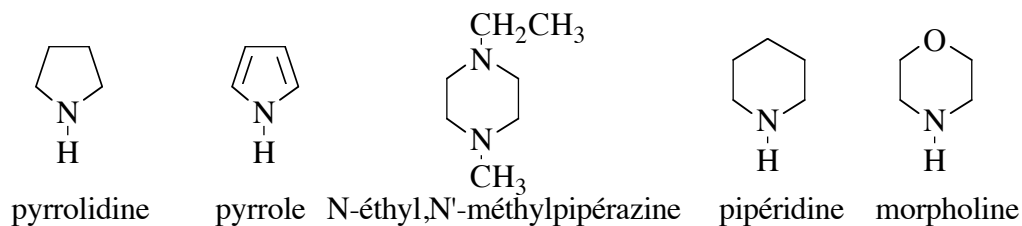
Mais le composé suivant sera nommé 3-éthyl-2-méthoxypentane selon la nomenclature IUPAC.

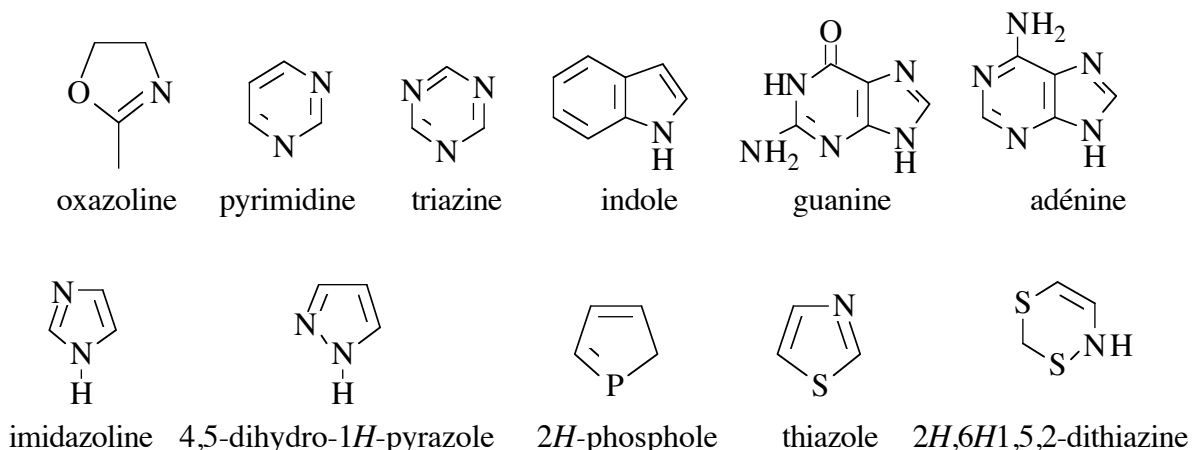
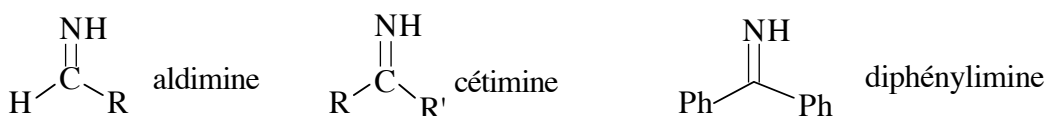


\* Les amines : leur nom est obtenu en ajoutant aux noms de groupements alkyle ou aryle le suffixe amine

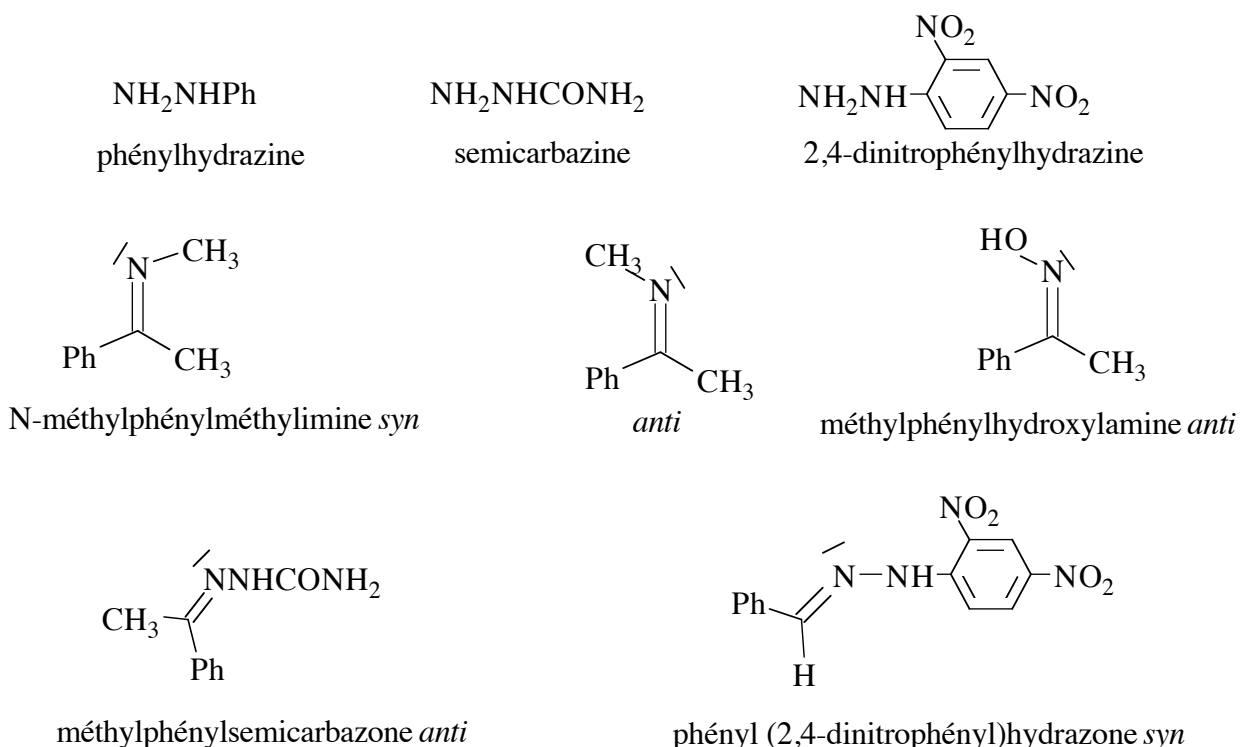


On peut aussi choisir comme nom fondamental celui de l'amine primaire comportant la chaîne la plus longue ou un nom trivial (pyrrolidine, morpholine, aniline, ...). Les substitutions sur l'azote sont alors notées *N*-alkyle, ... Dans le cas où une deuxième fonction amine est présente dans la molécule, on indiquera par *N'* le substituant sur ce second atome d'azote.



\* Les autres hétérocycles :\* Les imines : les analogues azotés des aldéhydes et des cétones

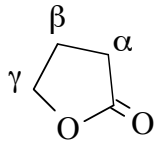
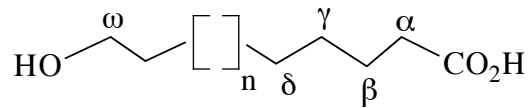
\* Les hydrazones et les oximes :  $R_2C=N-NH_2$  et  $R_2C=N-OH$ , où R peut être un groupe alkyle, aryle ou H, sont des hydrazones et des oximes dérivant de l'hydrazine ( $NH_2-NH_2$ ) et de l'hydroxylamine ( $NH_2OH$ ) respectivement. La stéréochimie des imines et oximes fait référence à la position de la paire non liante de l'azote (syn ou anti) par rapport au groupement le plus important porté par la double liaison.



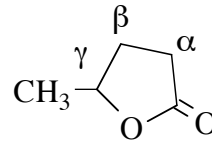
\* Les lactones : des esters cycliques d'acides  $\omega$ -hydroxycarboxyliques qui ont une structure de 1-oxacycloalcan-2-one. Traditionnellement, la taille du cycle est désignée par la lettre grecque correspondant au nombre d'atomes de carbone derrière le carbonyle. Elles sont nommées comme des hétérocycles ou à l'aide de la terminaison olactone.



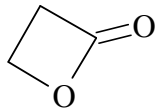
positionnement le long d'une chaîne



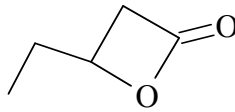
Tétrahydrofuran-2-one ou butano-4-lactone  
ou  $\gamma$ -butyrolactone



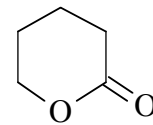
5-méthyloxacyclopentan-2-one ou pentano-4-lactone  
ou  $\gamma$ -valérolactone



$\beta$ -propiolactone

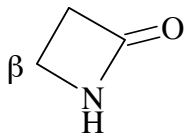


$\beta$ -valérolactone

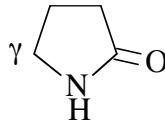


$\delta$ -valérolactone

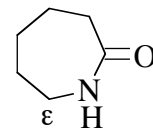
\* Les lactames : des amides cycliques intramoléculaires d'acides aminocarboxyliques ayant la structure d'une 1-azacycloalcan-2-one. Ils sont nommés comme des composés hétérocycliques ou en ajoutant lactame respectivement au nom de l'hydrocarbure possédant le même nombre d'atomes de carbone.



$\beta$ -propiolactame



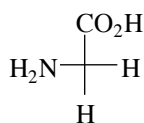
pyrrolidine-2-one ou butano-4-lactame  
ou  $\gamma$ -butyrolactame



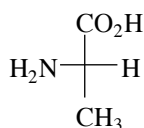
$\epsilon$ -caprolactame

\* Les  $\alpha$ -acides aminés (ou  $\alpha$ -amino-acides) sont une famille de produits naturels extrêmement importante, car ceux-ci sont les "briques élémentaires" constitutives des peptides et des protéines. Chimiquement, les peptides sont les amides ou polyamides formés par condensation des acides aminés entre eux, avec formation des liaisons peptidiques CONH. Deux amino-acides forment un dipeptide, trois un tripeptide, huit un octapeptide, ... Si y a moins de dix amino-acides unis les uns aux autres, on parle d'oligopeptides, tandis qu'au delà de dix on parle de polypeptides. Lorsque plusieurs centaines d'acides aminés sont liés entre eux, ces macropeptides sont appelés protéines.

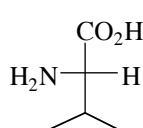
Les vingt acides  $\alpha$ -aminés naturels les plus courants ont reçu des appellations courantes et un code à trois lettres (proposés initialement par Brand et Edsall), ou encore à une lettre qui découle de la forme abrégée de ces noms.



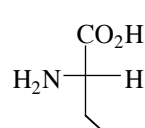
Glycine (Gly, G)



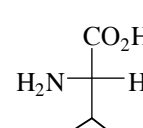
Alanine (Ala, A)



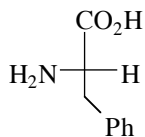
Valine (Val, V)



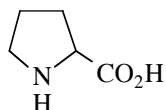
Leucine (Leu, L)



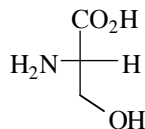
Isoleucine (Ile, I)



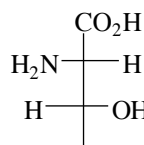
Phénylalanine (Phe, F)



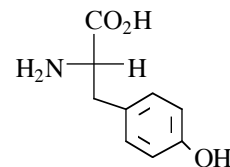
Proline (Pro, P)



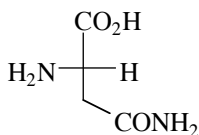
Sérine (Ser, S)



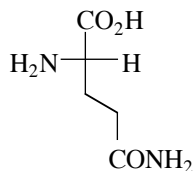
Thréonine (Thr, T)



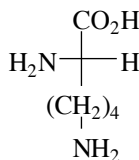
Tyrosine (Tyr, Y)



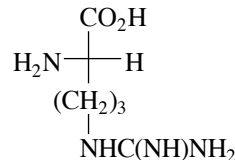
Asparagine (Asn, N)



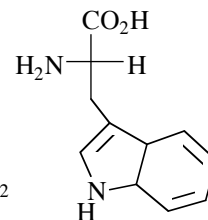
Glutamine (Gln, Q)



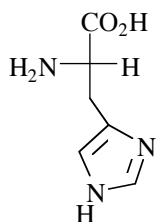
Lysine (Lys, K)



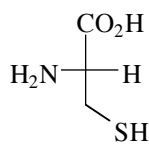
Arginine (Arg, R)



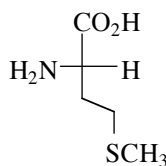
Tryptophane (Trp, W)



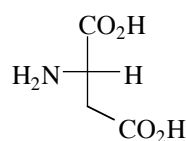
Histidine (His, H)



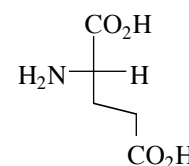
Cystéine (Cys, C)



Méthionine (Met, M)



Acide aspartique (Asp, D)

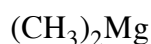


Acide glutamique (Glu, E)

\* Les organométalliques : des composés à liaison carbone-métal dénommés en énonçant les groupes ou atomes d'hydrogène dans l'ordre alphabétique, puis le nom du métal. Lorsqu'un substituant est porteur d'un centre métallique, le composé est nommé en donnant les noms des coordinats organiques et inorganiques devant le nom du métal modifié par la terminaison io.



iodure de méthylmagnésium



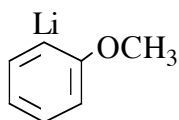
diméthylmagnésium



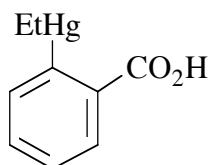
diéthylzinc



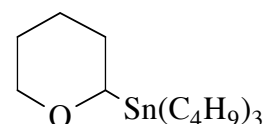
diméthylcuprate de lithium



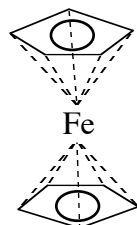
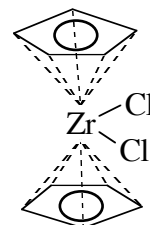
o -anisyllithium



acide 2-éthylmercuribenzoïque



2-tributylstanniopyrane

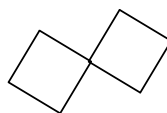
Ferrocène  
ou bis(cyclopentadiényl)fer

dichlorure de bis(cyclopentadiényl) zirconium

\* Les hydrocarbures spiraniques :

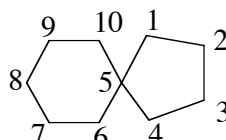


spiro [3,4 ] octane

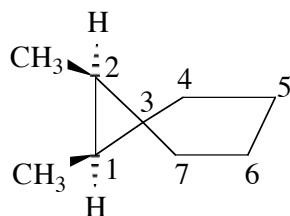


spiro [3,3 ] heptane

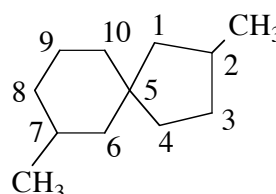
Les composés monospiraniques constitués par seulement deux cycles aliphatiques sont nommés en plaçant le préfixe “spiro“ devant le nom de l’alcane non ramifié contenant le même nombre total d’atomes de carbone. Le nombre d’atomes de carbone liés au carbone spiranique (carbone quaternaire) dans chaque cycle est indiqué par des chiffres rangés en ordre croissant dans des crochets placés entre le préfixe “spiro“ et le nom de l’hydrocarbure.



Les atomes de carbone d’un hydrocarbure monospiranique sont numérotés à partir d’un atome cyclique voisin de l’atome spiranique en numérotant d’abord le plus petit cycle (si une telle distinction est possible), puis l’atome spiranique et enfin le second cycle.

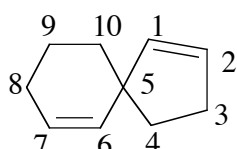


1,2-diméthyl spiro [2,4]heptane



2,7-diméthyl spiro [4,5] décane

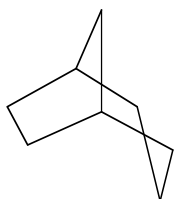
Quand il y a des liaisons multiples ou des substituants, la numérotation est conservée, mais le sens de parcours des cycles est choisi de manière à donner aux doubles et triples liaisons, ou aux substituants, des indices aussi bas que possible :



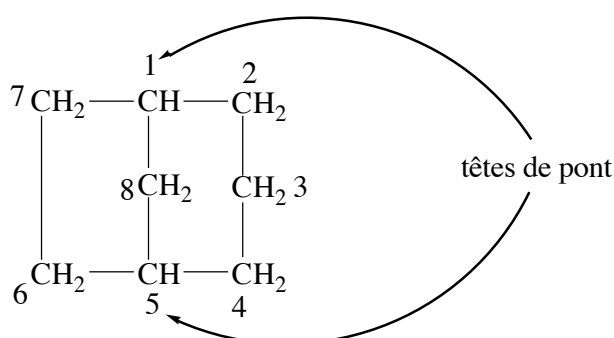
spiro [4,5] déca-1,6-diène

\* Les hydrocarbures pontés :

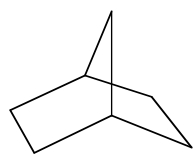
Les composés bicycliques ayant en commun au moins deux atomes de carbone, portent le nom de l’hydrocarbure saturé acyclique correspondant, précédé du préfixe “bicyclo“. Le nombre d’atomes de carbone de chacun des trois ponts reliant les deux atomes de carbone tertiaires sont indiqués entre crochets par ordre décroissant.



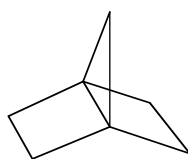
bicyclo[3.2.1]octane



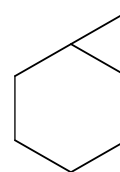
Le système est numéroté en commençant par l'une des têtes de pont et en comptant le long de la branche la plus longue qui conduit à l'autre tête de pont, puis sur l'autre branche ramenant à l'atome de départ. Enfin, la branche la plus courte est numérotée.



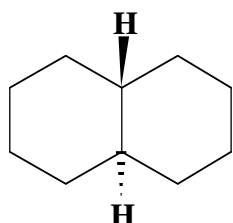
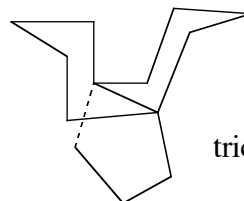
bicyclo[2.2.1]heptane



tricyclo[2.2.1]heptane

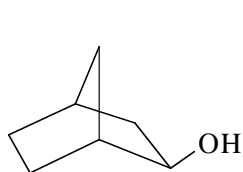
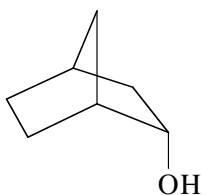
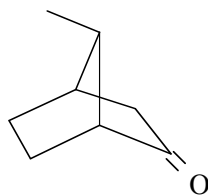
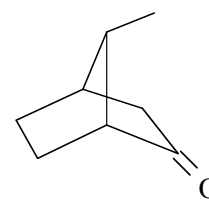


bicyclo[4.1.0]heptane

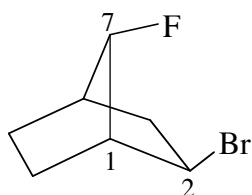
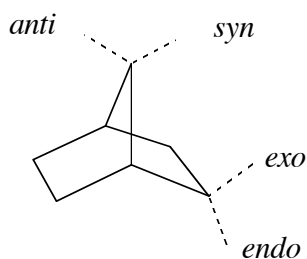
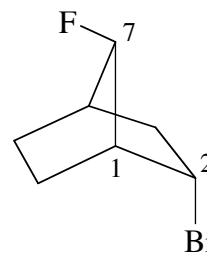
*trans*-décaline (bicyclo[4.4.0]décane)

tricyclo[4.4.3]tridécane

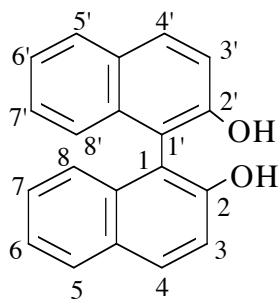
Lorsqu'un composé bicyclique est porteur d'un substituant, cela peut donner lieu à la formation d'isomères géométriques qui sont nommés *endo* ou *exo*, selon que le substituant est du côté du plus grand ou du plus petit pont. Dans ce dernier cas, le cycle étant plus ouvert, on considère que le substituant pointe vers l'extérieur. Lorsque les deux cycles sont de même longueur, l'isomère *endo* sera celui qui aura le substituant du côté d'un groupe fonctionnel (s'il y en a un, bien sûr).

*exo*-2-norbornéol*endo*-2-norbornéol*exo*-7-Méthyl-norcamphre*endo*-7-Méthyl-norcamphre

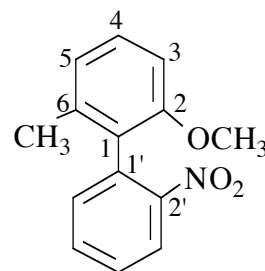
Dans le cas où un deuxième substituant se trouve sur un autre pont, il sera décrit comme *syn* ou *anti* selon sa position relative par rapport au substituant ayant le plus petit numéro.

2-*exo* - bromo-7-*syn* -fluoro-bicyclo[2.2.1]heptane2-*endo*- bromo-7-*anti* -fluoro-bicyclo[2.2.1]heptane

\* Composés bisaryliques : la position des substituants des deux noyaux aromatiques diffère en mettant des "prime" à la numérotation.



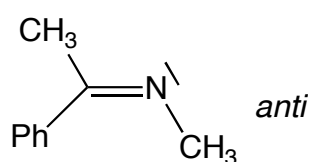
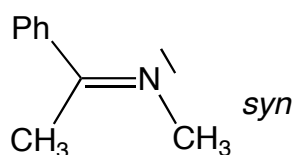
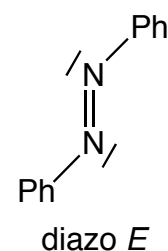
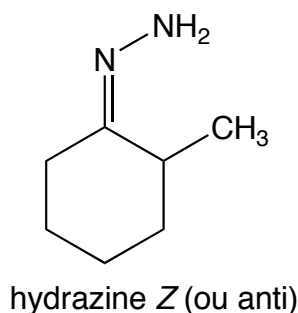
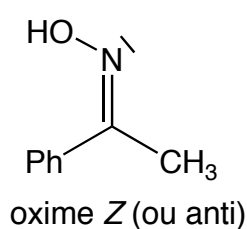
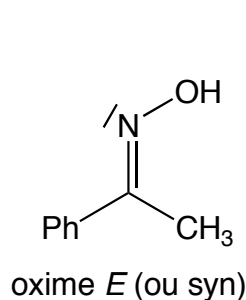
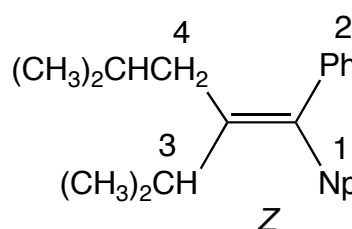
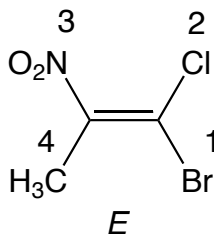
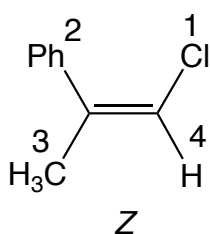
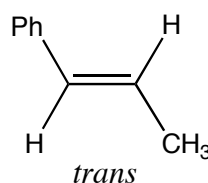
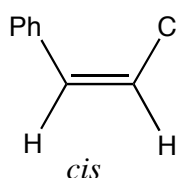
2, 2'-Dihydroxy-1,1'-binaphtyle



2-méthoxy-6-méthyl-2'-nitrobiphényle

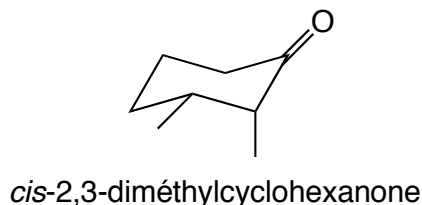
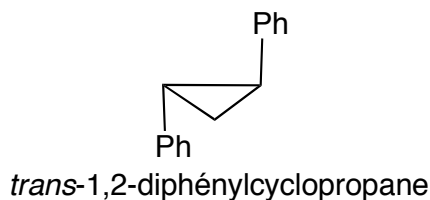
\* Composés présentant une isomérisation géométrique *cis*, *trans* - *E*, *Z* - *syn*, *anti* :

Les isomères géométriques sont nommés *cis* ou *trans* (ou *Z*, *E*) selon la position relative des groupements les plus importants en diagonale ou du même côté de la double liaison. Le poids relatif des groupements est défini selon les règles de Cahn, Ingold, Prélog. Dans le cas des oximes, hydrazines, diazo, l'isomérisation géométrique est souvent définie par rapport à la paire non liante de l'azote. Lorsque celle-ci est du même côté que le groupement le plus important (au sens Cahn, Ingold, Prélog), on parle alors d'isomère *syn*. Dans le cas contraire, on parle d'isomère *anti*.

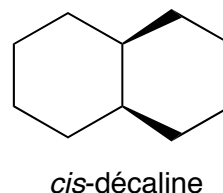
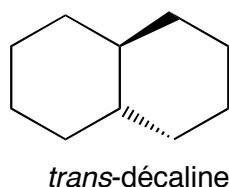


\* Isomères géométriques dans les composés cycliques : *cis*, *trans*, *endo* et *exo*

Les composés cycliques ayant deux substituants sur des atomes de carbone différents forment des stéréoisomères qui sont nommés *cis*, *trans* selon leur position relative vis à vis du plan moyen du cycle.

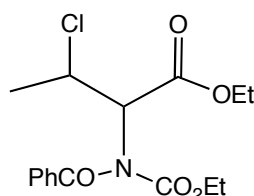


Lorsque des cycles sont accolés par des atomes de carbone adjacents, la stéréochimie de leur jonction peut être *cis* ou *trans* comme dans le cas de la décaline :

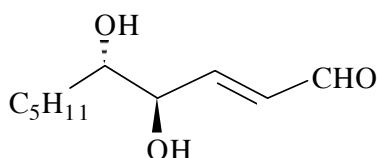


### \* Composés chiraux

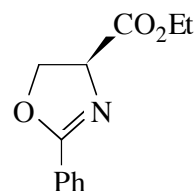
Le nom des composés chiraux est donné avec la configuration absolue (*S* ou *R*) et le signe du pouvoir rotatoire qui sont mis devant, entre parenthèses, intercalés avec des tirets. Si le composé est racémique, le symbole ( $\pm$ ) est mis devant le nom avec un tiret. Une configuration relative *érythro*, *thréo* ou *méso*, est signalée par son écriture en italique devant le nom du composé.



*érythro*-( $\pm$ )-[2-(*N*-benzoyl-*N*-éthoxycarbonyl)amino-3-chloro]butanoate d'éthyle

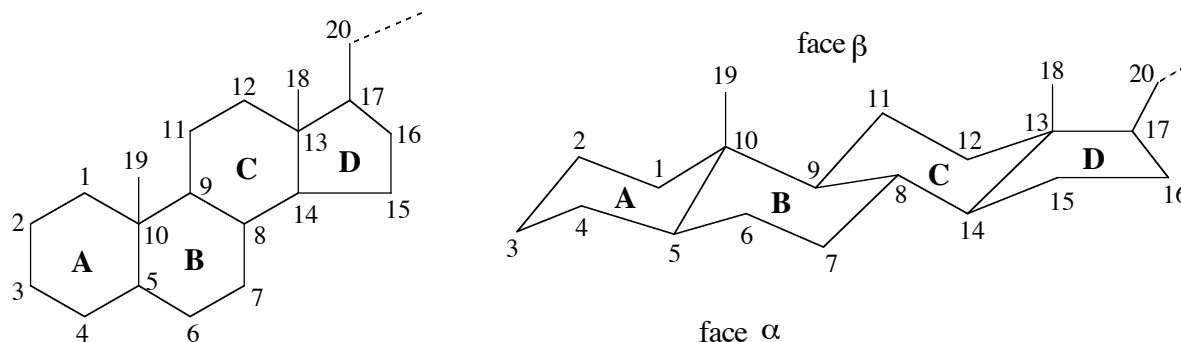


(*E*, 4*R*, 5*S*)-(-)- 4, 5-Dihydroxydéc-2-éanal

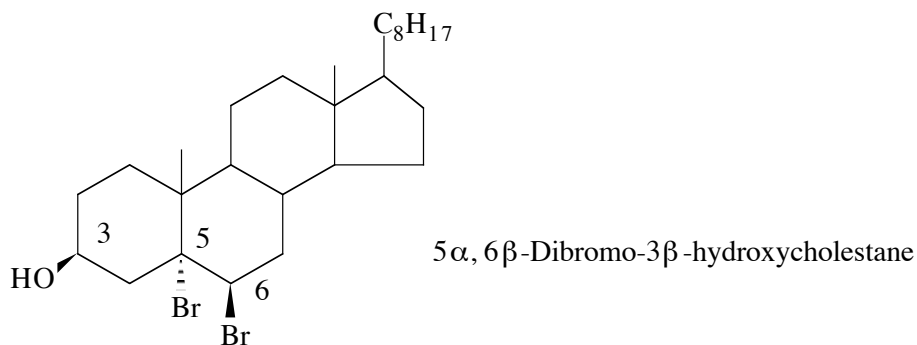


(*S*)-(+)-2-Phényl-4-carboéthoxy-2-oxazoline

\* Les stéroïdes : de nombreux composés naturels souvent d'intérêt biologique font partie de la famille des diterpènes qui possède le squelette carboné en C<sub>20</sub> ci-dessous. Les différents cycles sont nommés A, B, C et D et la numérotation de 1 à 20 respecte l'ordre indiqué.



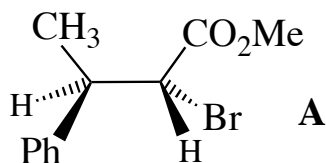
La stéréochimie d'un substituant de ces composés est indiquée dans la nomenclature par  $\alpha$  ou  $\beta$ , selon la face du squelette carboné à partir de laquelle il pointe, c'est-à-dire vers le haut pour  $\beta$  ou vers le bas pour  $\alpha$ .



### I.3. EXERCICES

**Exercice** (examen L2 SV S4 du 14/12/2004)

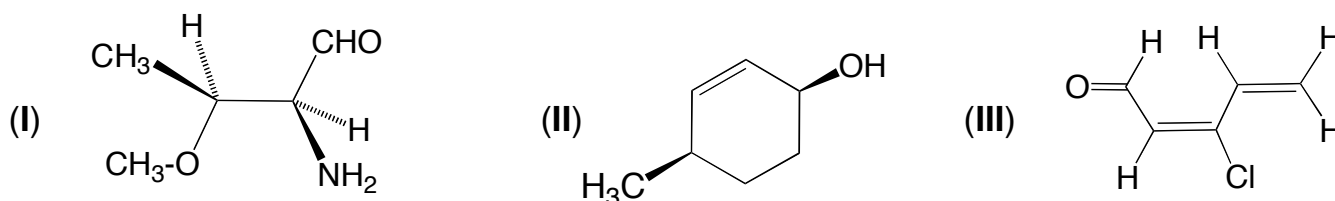
Donner la nomenclature et la stéréochimie de **A** selon les règles de l'IUPAC.



**Exercice** (examen L2 SV CC du 28/11/2009)

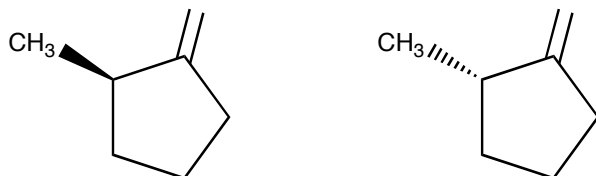
Soit la représentation dans l'espace des composés **I**, **II** et **III**.

Préciser sur les vues ci-dessous la configuration absolue de tous les atomes de carbone asymétrique (**I**, **II**) ainsi que la configuration des doubles liaisons pour les composés **II** et **III**.



**Exercice** (examen L2 SV S4 du 14/12/2005)

Donner la configuration absolue du composé ci-dessous :



## II. EFFETS ELECTRONIQUES DES MOLECULES ORGANIQUES

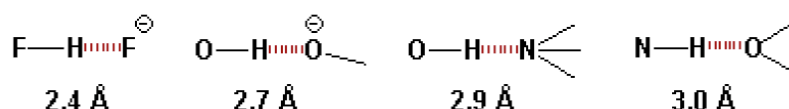
### II.1. LIAISON HYDROGENE

#### II.1.1. Liaisons hydrogène intermoléculaires

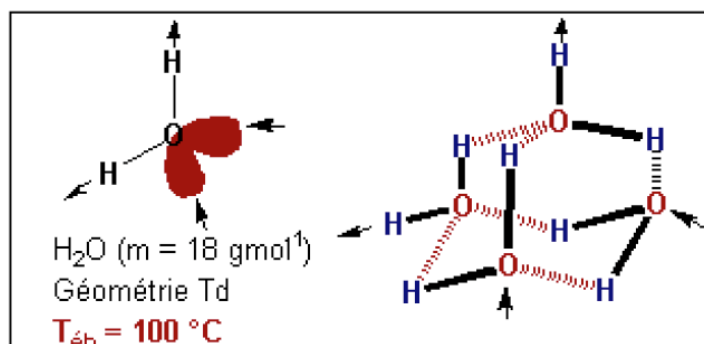
Lorsqu'un hydrogène porté par un atome électronégatif X (liaison H-X fortement polarisée) est localisé à proximité (à une certaine distance) d'un autre atome électronégatif, il s'établit une interaction qualifiée par liaison hydrogène (= liaison H).



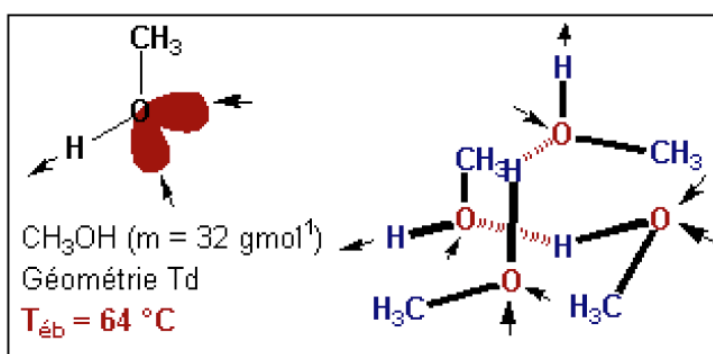
La liaison hydrogène est définie par la distance entre les atomes D et A, ainsi que par l'angle DHA.



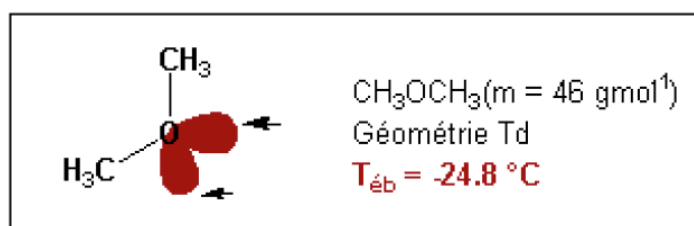
Cas de l'eau : deux fois donneur et deux fois accepteur de liaisons hydrogène



Cas du méthanol : une fois donneur et deux fois accepteur de liaisons hydrogène



Cas du diméthyléther: deux fois accepteur de liaisons hydrogène



L'association intermoléculaire par liaison hydrogène conduit à la formation de réseaux de liaisons hydrogène. Ceci affecte le passage à l'état gazeux et se traduit au niveau de la température d'ébullition de ces liquides. Lorsque le nombre de liaisons hydrogène augmente, l'énergie nécessaire pour dissocier les molécules augmente ( $T_{\text{éb}}$  augmente).



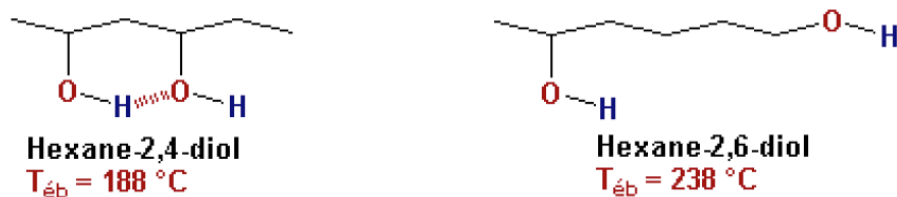
## II.1.2. Liaisons hydrogène intramoléculaires

Lorsque dans une molécule un donneur ou un accepteur de liaisons H se trouvent à proximité, il se forme une liaison H intramoléculaire. Ceci conduit à la rigidification de la molécule et à la stabilisation d'une conformation. La formation de liaison hydrogène intramoléculaire peut également avoir des conséquences sur les caractéristiques physiques et chimiques.

### II.1.2.1. Caractéristiques physiques : la température d'ébullition

Pour l'**hexane-2,4-diol**, il y a formation de liaisons H intramoléculaires. L'existence de celle-ci réduit la possibilité de formation de liaisons H intermoléculaires (température d'ébullition plus basse).

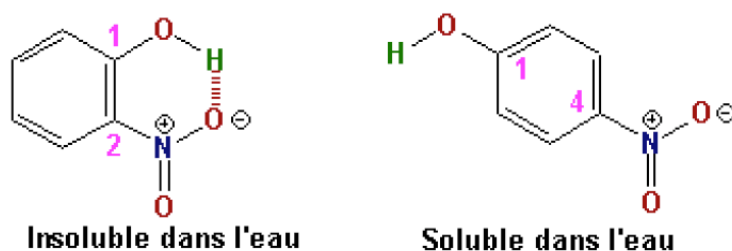
Pour l'**hexane-2,6-diol**, à cause de la distance séparant les groupes OH, il n'y a pas formation de liaisons H intramoléculaires. L'absence de liaisons H intramoléculaires augmente la possibilité de formation de liaisons H intermoléculaires (température d'ébullition plus haute).



### II.1.2.2. Caractéristiques physiques : la solubilité

Pour le **2-nitrophénol**, la formation de liaisons H intramoléculaires réduit la possibilité de formations de liaisons H intermoléculaires avec l'eau (insoluble).

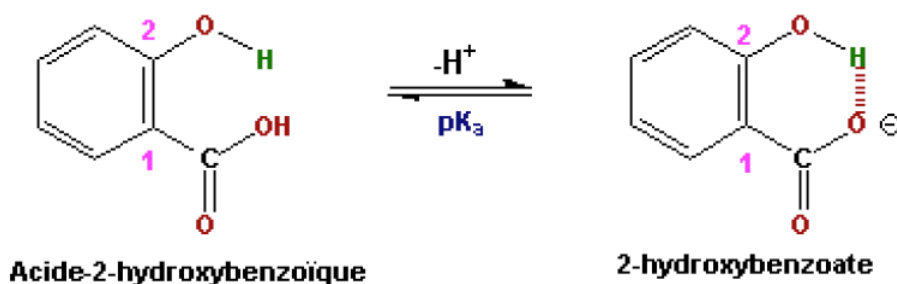
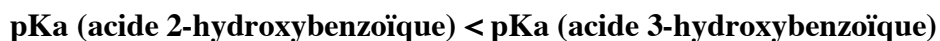
Pour le **4-nitrophénol**, à cause de la distance, il n'y a pas formation de liaisons H intramoléculaires. Cette absence de liaisons H intramoléculaires augmente la possibilité de formation de liaisons H intermoléculaires avec l'eau (soluble).



### II.1.2.3. Caractéristiques physiques : l'acidité

Pour l'**acide 2-hydroxybenzoïque**, il y a formations de liaisons H intramoléculaires. L'existence de celle-ci stabilise l'anion 2-hydroxy-benzoate (base conjuguée) formé par le départ du proton.

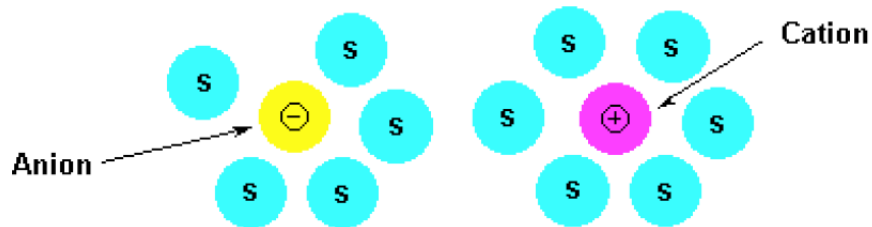
Pour l'**acide 3-hydroxybenzoïque**, à cause de la distance, il n'y a pas formation de liaisons H intramoléculaires entre le OH et le carboxylate. La base conjuguée n'est pas stabilisée par établissement de liaisons intramoléculaires.



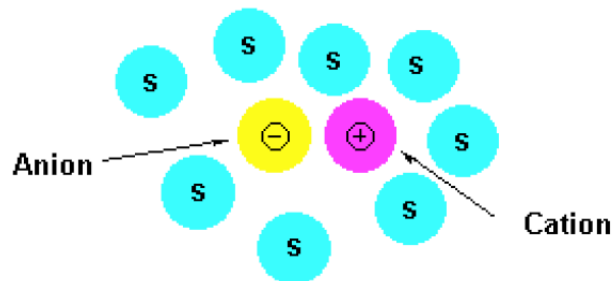
## II.2. LA SOLVATATION

\* **Plus un composé est polaire**, plus il sera insoluble dans les solvants apolaires et plus il sera soluble dans les solvants polaires.

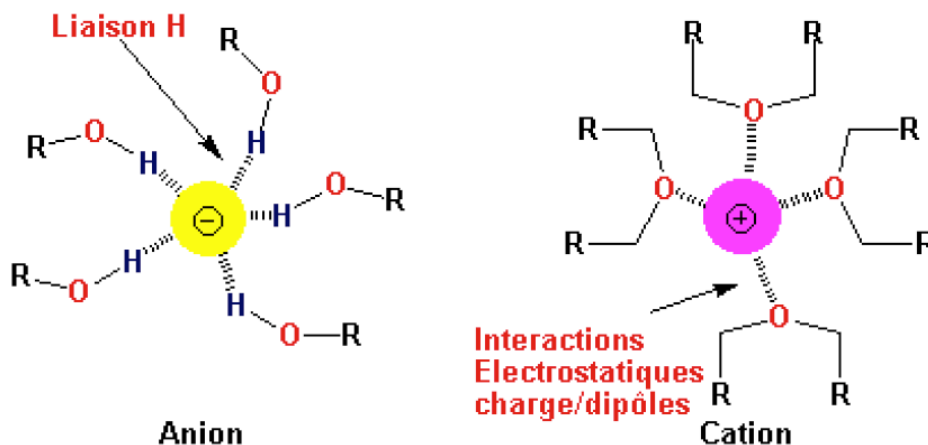
\* **Plus un solvant est polaire**, plus il possède un pouvoir dissociant. En solvatant les espèces chargées, il conduit à une séparation des charges (paires d'ions séparés).



\* **Plus un solvant est apolaire**, moins il possède un pouvoir dissociant (pas de séparation des charges). Les espèces chargées forment une paire d'ions intimes (associée).



Exemples de solvation d'anions par un alcool (à gauche) et de cations par un éther (à droite) :



## II.3. POLARITE DES SOLVANTS USUELS

$\mu$  : moment dipolaire ;  $\epsilon$  : constante diélectrique

Il existe deux grandes classes de solvants :

- **Les solvants aprotiques** : dans ces solvants, tous les hydrogènes sont liés à des atomes de carbone.
- **Les solvants protiques** : certains atomes d'hydrogène sont liés à un hétéroatome tels que O, N donc ces solvants possèdent des hydrogènes polarisés ou "acides".

Il existe deux autres paramètres très importants :

- **La constante diélectrique** ( $\epsilon$ ) : elle indique la capacité d'un solvant à séparer les charges.
- **Le moment dipolaire** ( $\mu$ ) : il dépend de la distance qui sépare deux charges.

**Solvants aprotiques apolaires ( $\epsilon$  et  $\mu$  faibles)**

Ce sont des solvants incapables de faire des liaisons hydrogène.

Ils sont donc peu ionisants et peu solvatants. Les composés R-X qui s'y dissolvent peuvent former des paires d'ions que l'on appelle agrégats ( $R^+$ ,  $X^-$ ).

**Solvants aprotiques polaires ( $\epsilon$  et  $\mu$  élevés)**

Ce sont en général des solvants très solvatants. On les utilise lorsqu'il s'agit de mettre en réaction des composés organiques peu polaires avec des réactifs polaires ou qui doivent engendrer des nucléophiles anioniques. Ces solvants solvatent peu les anions, mais solvatent très bien les cations.

**Solvants protiques ( $\epsilon$  élevé)**

Ces solvants sont capables de former des liaisons hydrogène ou de protoner les anions. Ils sont très ionisants.

Le tableau ci-dessous classe les différents solvants en fonction de leur constante diélectrique et de leur moment dipolaire. Le moment dipolaire est exprimé en **Debye**.

Solvants aprotiques			Solvants protiques		
Solvants aprotiques apolaires			Solvants	$\epsilon$	$\mu$
Solvants	$\epsilon$	$\mu$	acide acétique*	6,15	1,68
pentane	1,80	0	éthanol*	24,5	1,74
n-hexane	1,88	0	méthanol*	32,7	1,71
CCl <sub>4</sub>	2,24	0	eau	78,4	1,80
benzène	2,28	0			
Solvants aprotiques polaires					
Solvants	$\epsilon$	$\mu$			
toluène	2,38	0,43			
CHCl <sub>3</sub>	4,81	1,15			
Et <sub>2</sub> O	4,34	1,30			
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	8,93	1,55			
pyridine*	12,4	2,37			
acétone*	20,7	2,86			
acétonitrile*	37,5	3,45			

\* solubles dans l'eau

**La constante diélectrique** est un exemple important : elle constitue une mesure de l'aptitude du produit à accroître la capacité du condensateur. Elle dépend à la fois du **moment dipolaire** et de sa **polarisabilité**. **La polarisabilité** est liée à la facilité de déformation d'un nuage électronique au contact d'une autre molécule.

Par conséquent, **la constante diélectrique** est un bon indicateur de l'aptitude du solvant à s'adapter à la séparation des charges.

**Exercice** (examen L2 SV S4 du 15/12/2004)

Classer les solvants suivants en fonction de leur polarité : Et<sub>2</sub>O, CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>, benzène, CCl<sub>4</sub>. Indiquer le ou les solvant(s) protique(s).

Rappel des électronégativités de quelques éléments :

H 2,20 < C 2,55 < N 3,04 < O 3,44

I 2,66 < Br 2,96 < Cl 3,16 < F 3,98

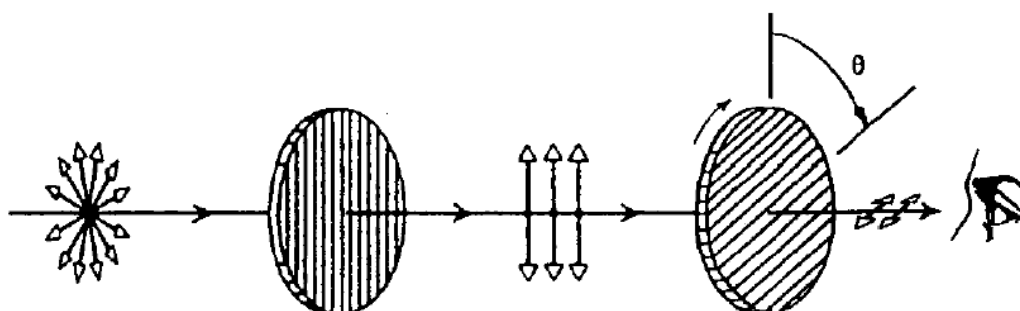
### III. STEREOCHIMIE

#### III.1. PROPRIETES OPTIQUES DES MOLECULES CHIRALES

##### III.1.1. Principe du polarimètre

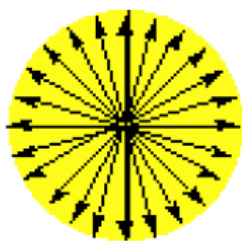
Les polarimètres permettent de mesurer le pouvoir rotatoire d'une substance optiquement active. Ces substances ont le pouvoir de faire tourner le plan de polarisation d'une lumière monochromatique vers la gauche (substances **lévogyres**) ou vers la droite (substances **dextrogyres**). On dit qu'elles sont optiquement actives.

Le polarimètre de Laurent fonctionne avec une lampe au sodium. Après avoir traversé la lentille d'entrée et le polariseur, la lumière polarisée plane traverse le tube polarimétrique. En sortie, la lumière parvient sur l'analyseur qui peut tourner et dont l'angle est mesuré sur une large graduation circulaire.



##### III.1.2. Enantiomères et pouvoirs rotatoires

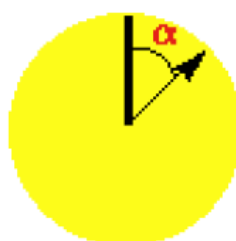
Deux énantiomères possèdent des propriétés chimiques et physiques identiques à l'exception de leur pouvoir rotatoire : une molécule chirale peut faire tourner le plan de polarisation de la lumière polarisée. Deux énantiomères possèdent des pouvoirs rotatoires opposés. Pour les distinguer, on précise leurs propriétés par (+) pour dextrogyre et (-) pour lévogyre.



Lumière non polarisée



Lumière polarisée



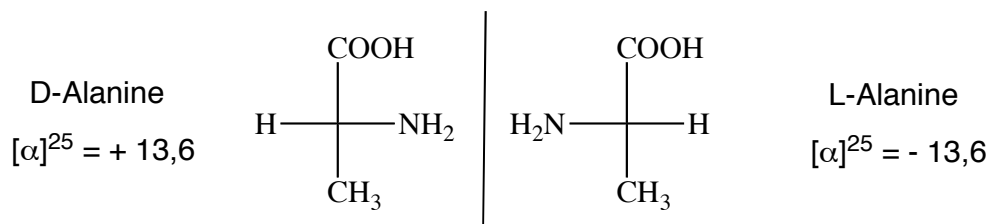
Déviation à droite

*Molécule dextrogyre (+)*

Déviation à gauche

*Molécule dextrogyre (-)*

Un mélange équimolaire des énantiomères (D) et (L) n'a pas de pouvoir rotatoire. C'est un mélange racémique.



Remarque : un composé **meso** est **achirale** d'où  $[\alpha]^{20} = 0$

**Calcul du pouvoir rotatoire spécifique** d'un composé en solution s'obtient à partir du pouvoir rotatoire lu ( $\alpha_{lu}$ ) sur l'appareil et qui est fonction de la longueur de la cuve ( $l$  en dm), de la longueur d'onde, de la concentration ( $m$  en mg dans  $V$  en mL), du solvant et de la température.

$$[\alpha]_D^{T(^{\circ}C)} = \frac{V \cdot \alpha_{lu}}{l \cdot m} \quad \text{où } m \text{ (mg) - } V \text{ (mL) - } l \text{ (dm)}$$

Le pouvoir rotatoire spécifique des composés est en général compris entre  $\pm 5$  et  $\pm 150$ , mais peut valoir 0 ou prendre des valeurs de plusieurs milliers.

Calcul du pouvoir rotatoire spécifique dans le cas d'un liquide pur :

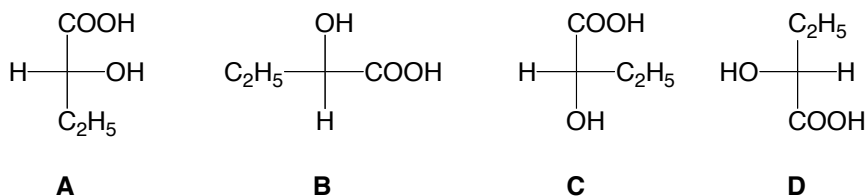
$$[\alpha]_D^{T^{\circ}C} = \frac{\alpha_{lu}}{l \cdot d}$$

en dm      ←      l. d      ←      densité

### III.1.3. Exercices

**Exercice** (examen L2 SV S4 CC modifié du 30/03/2007)

Un hydroxyacide est représenté en projection de la façon suivante :



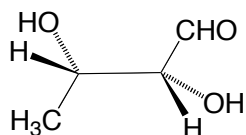
Indiquer quelles sont les projections de Fischer :  A  B  C  D

Indiquer si les affirmations ci-dessous sont exactes. Justifier vos réponses.

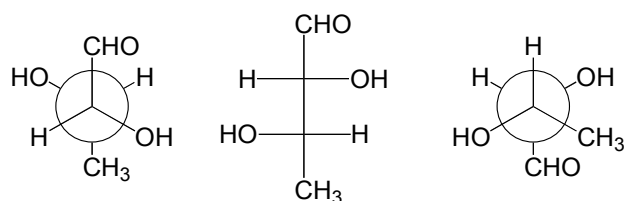
- A et D représentent la même molécule.
- A et C sont diastéréoisomères.
- A et C sont énantiomères.
- B et C ont le même pouvoir rotatoire.

**Exercice** (examen L2 SV S4 CC modifié du 03/04/2008)

Soit la molécule A :



Parmi les représentations suivantes, lesquelles correspondent à A ? Entourer la bonne réponse.



oui - non

oui - non

oui - non

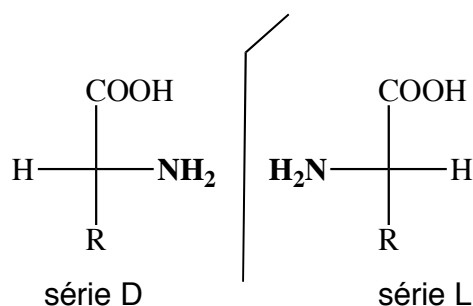
## III.2. ATTRIBUTION DE LA CONFIGURATION ABSOLUE

### III.2.1. Règles de Cahn, Ingold, Prélog

(voir cours du 1<sup>er</sup> semestre)

### III.2.2. Configuration D, L des acides aminés

Dans le cas des acides  $\alpha$ -aminés, on peut attribuer la configuration absolue du carbone  $\alpha$  en nomenclature *R,S*, mais il est courant de les rattacher à la **série D ou L**, selon qu'en **projection de Fischer**, le groupement  $\text{NH}_2$  apparaisse sur la droite ou sur la gauche.



### III.2.3. Série D et L des sucres

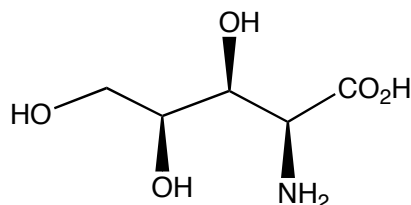
(voir cours du 1<sup>er</sup> semestre)

### III.2.4. Mutarotation du glucose

(voir cours du 1<sup>er</sup> semestre)

### III.2.5. Exercice

L'acide polyoxamique est un produit naturel ayant des propriétés antifongiques.



Donner la configuration absolue de chacun des atomes de carbone.

Le représenter en projection de Fischer.

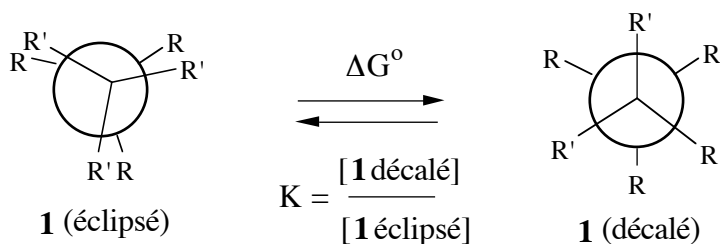
Cet acide aminé a la configuration L ou D ?

### III.3. CONFORMATION DES MOLECULES

La forme des molécules est déterminée par la rotation possible des groupements les uns par rapport aux autres du fait de la rotation possible autour des liaisons simples. **Les différentes formes que peuvent prendre une molécule sont appelées conformations.**

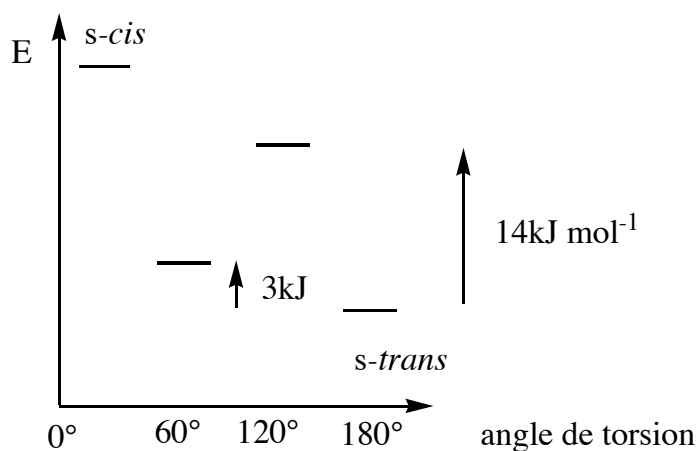
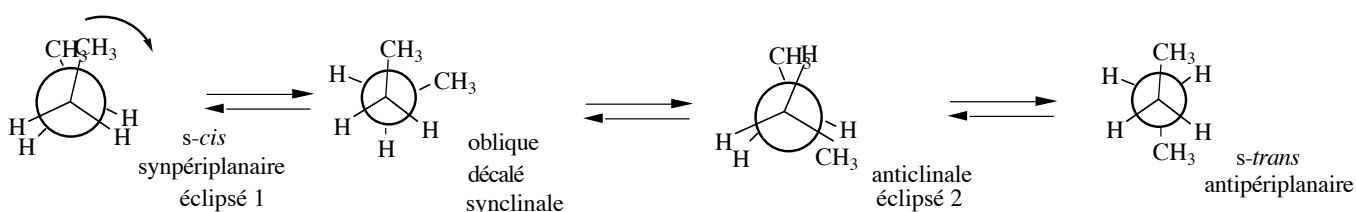
Beaucoup de molécules présentent une tension due à leur géométrie imparfaite. Par conséquent, une molécule adoptera à l'équilibre la conformation correspondante à la plus faible énergie. Si la différence d'énergie entre les conformères est  $\Delta G^0$ , on peut déterminer, à une température donnée, le pourcentage de chacun des conformères par la relation dérivée de l'équation de Van't Hoff :

$$\Delta G^0 = - RT \log K$$



$\Delta G^0$ à 22°C	K	% 1 décalé	% 1 éclipsé
- 3 kJ (-0,72 kcal)	3,4	77%	23%
- 12 kJ (-2,87 kcal)	133,6	99%	1%

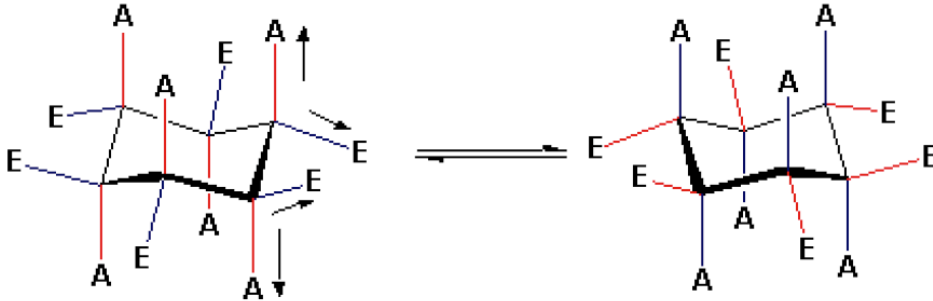
#### III.3.1. Molécules acycliques : conformation du butane



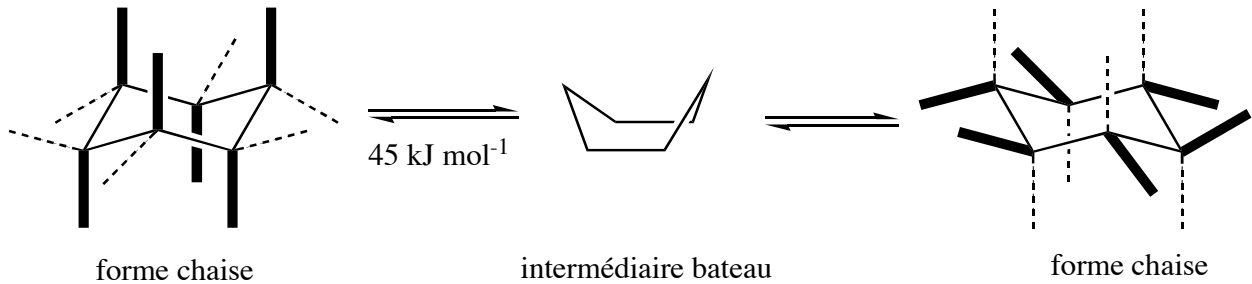
### III.3.2. Cas des molécules cycliques

#### III.3.2.1. Equilibre conformationnel du cyclohexane

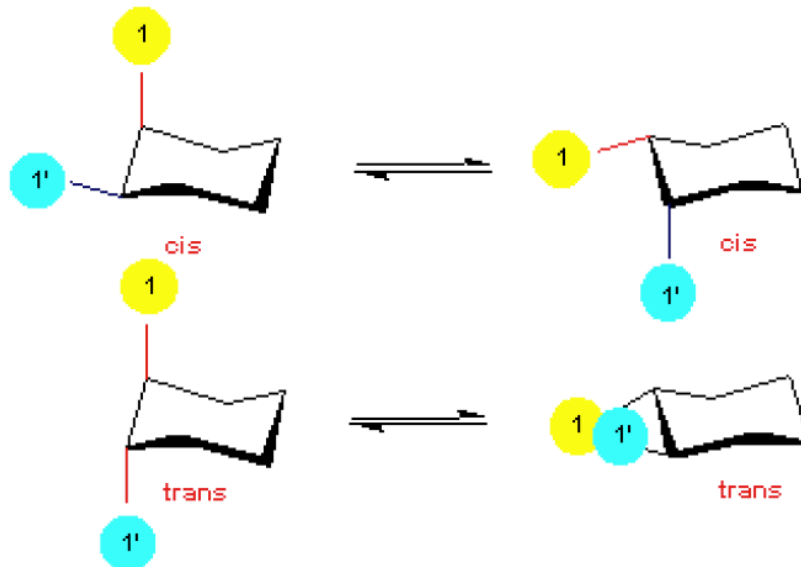
Le cyclohexane adopte deux conformations : chaise (la plus stable) et bateau (la moins stable). Pour la conformation chaise (6 liaisons axiales et 6 liaisons équatoriales), les liaisons C-C voisines sont décalées, alors que pour la conformation bateau, elles sont éclipsées.



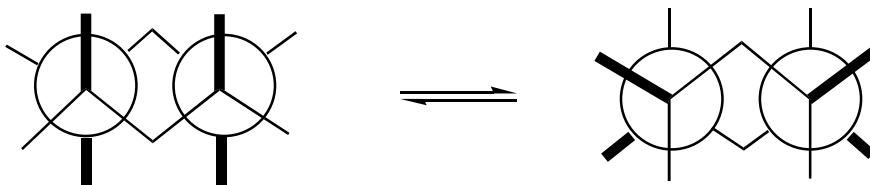
L'équilibre entre les deux conformations chaises est rapide. A 25°C, le temps de demi-vie d'un conformère du cyclohexane est de  $1,3 \cdot 10^{-5}$  sec, tandis qu'à -120°C, il est de 23 min.



Isomérisie cis-trans :

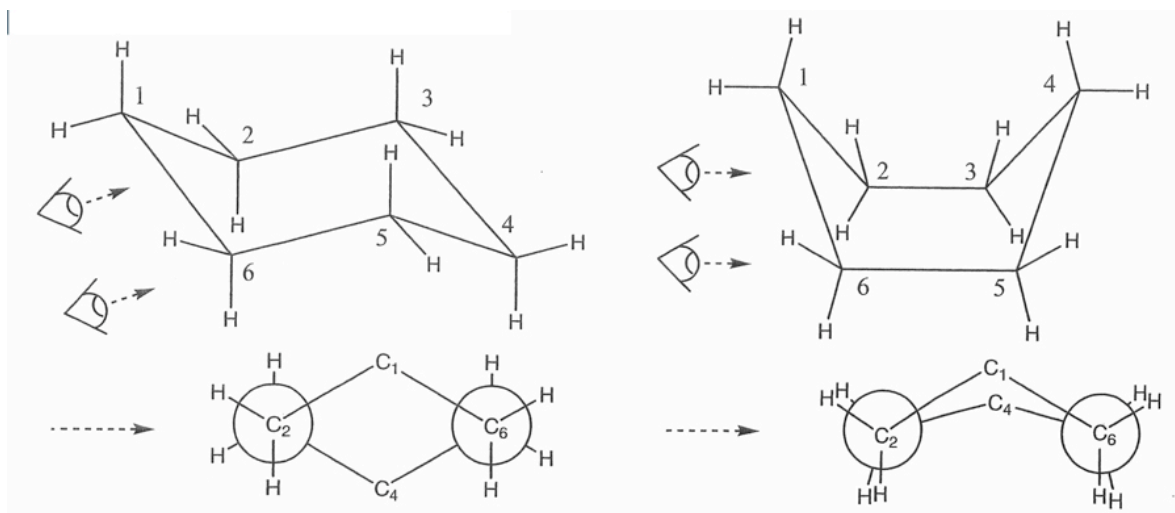


Représentation de l'équilibre conformationnel du cyclohexane en projection de Newman :

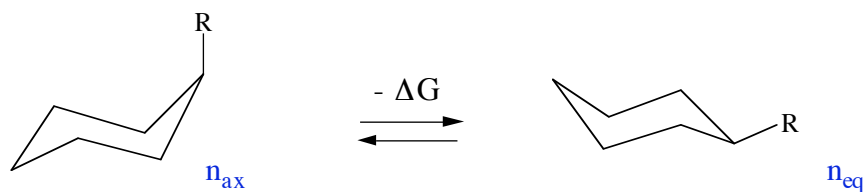




## Représentation des conformations du cyclohexane en projection de Newman :



## Cas d'un cyclohexane substitué :

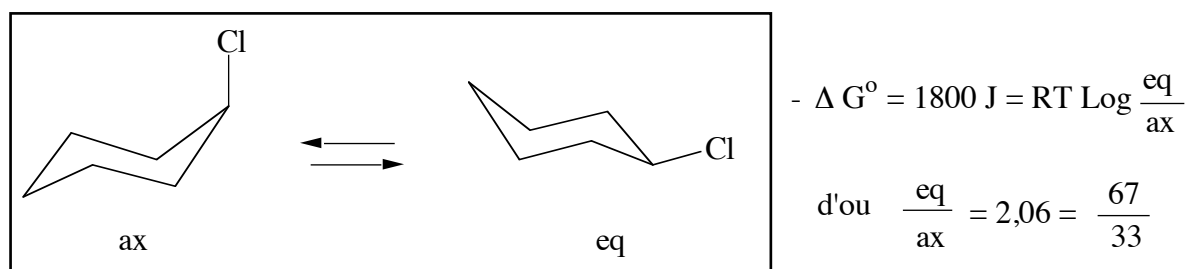


$$n_{eq} = n_{ax} e^{-\frac{\Delta G^{\circ}}{RT}} \quad \text{ou} \quad -\Delta G^{\circ} = RT \text{Log} \frac{n_{eq}}{n_{ax}}$$

Les différences d'énergie  $-\Delta G^{\circ}$  entre conformères du cyclohexane ayant un substituant en position axiale ou équatoriale, sont indiquées dans le tableau suivant :

Substituant R	$-\Delta G^{\circ}$	Substituant R	$-\Delta G^{\circ}$
-F	0,63	CO <sub>2</sub> H	5,64
-CN	0,71	NH <sub>2</sub>	5,85
-Cl	1,80	CH <sub>3</sub>	7,10
-Br	2,09	Ph	8,78
-OCH <sub>3</sub>	2,51	<i>t</i> -Butyl	20,48

## Applications :



## III.3.2.2. Cas des hétérocycles (voir cours du 1<sup>er</sup> semestre)

## IV. METHODES D'ANALYSE

### IV.1. LA RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE

#### IV.1.1. Principe

La **Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)** est une méthode d'analyse basée, tout comme l'UV et l'IR, sur la spectroscopie d'absorption.

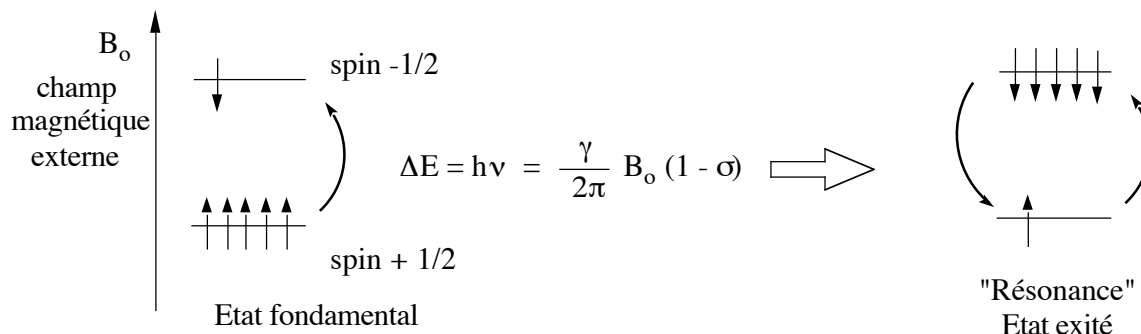
La puissance de la RMN pour l'identification de substances organiques est très grande, car bien souvent l'analyse élémentaire et le spectre de RMN proton  $^1\text{H}$  suffisent pour identifier un composé de structure relativement simple. L'interprétation des spectres de RMN du proton  $^1\text{H}$  est parfois plus simple que celle des spectres UV ou IR.

L'absorption RMN repose un changement d'orientation du **spin nucléaire**, porté par les noyaux de certains isotopes, comme les proton  $^1\text{H}$ , carbone  $^{13}\text{C}$ , fluor  $^{19}\text{F}$  ou phosphore  $^{31}\text{P}$ . On ne s'intéressera ici qu'à la RMN  $^1\text{H}$ .

Le spin nucléaire de l'hydrogène  $^1\text{H}$  est un champ magnétique engendré par le proton en rotation sur lui même et, tel un solénoïde, le noyau se comporte alors comme aimant avec un pôle Nord et un pôle Sud.

Le nombre de spin du proton  $^1\text{H}$  prend les valeurs + ou  $- 1/2$ .

Placés dans un champ magnétique externe  $B_0$  très puissant (10000 Gauss et plus), les spins nucléaires prennent deux **orientations opposées** par rapport à ce champ.



A ces deux orientations correspondent deux niveaux énergétiques différents. L'énergie  $\Delta E$  nécessaire pour passer du niveau énergétique le plus bas au niveau de plus haute énergie, dépend de  $B_0$ . Cette transition peut être provoquée par l'absorption d'un rayonnement électromagnétique de fréquence  $\nu$  donnée par la relation :

$$\Delta E = h\nu = \gamma / 2\pi \cdot h \cdot B_0(1 - \sigma)$$

$h$  constante de Planck

$B_0$  champ magnétique appliqué

$\nu$  fréquence de la radiation électromagnétique capable de provoquer la transition entre les deux états énergétiques

$\gamma$  constante gyromagnétique caractéristique du noyau considéré

$\sigma$  constante d'écran dépendant de l'environnement du proton

**Quand le proton est soumis à la radiation de fréquence  $\nu$ , le spin nucléaire entre en "résonance".**

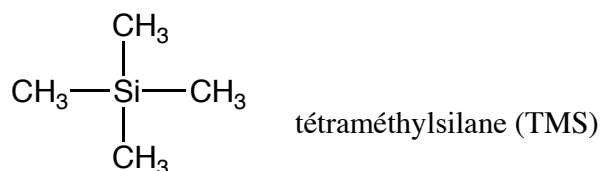
Comme chaque proton H, ou groupe de protons identiques, a sa propre constante d'écran  $\sigma$ , cela donnera dans chaque cas une fréquence d'absorption  $\nu$  qui se traduira sur le spectre par un signal caractéristique. Les spectres RMN sont des spectres d'absorption qui se présentent sous forme de **signaux** caractérisés par la fréquence en Hz, mais plus couramment par le déplacement chimique en ppm.

**L'intensité de chaque signal, mesurée par son intégration, est proportionnelle au nombre de protons correspondants.**

Les spectres RMN des composés liquides ou des solides étant enregistrés en solution, le solvant utilisé est deutéré ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ...), pour éviter la superposition de signaux dus à celui-ci.

#### IV.1.2. Déplacement chimique

Afin d'éviter l'utilisation de très grands nombres pour caractériser les fréquences de signaux RMN, par exemple  $420 \cdot 10^6$  Hz, on caractérise le signal par son déplacement chimique  $\delta$  exprimé en ppm par rapport au TMS. Celui-ci est utilisé comme référence interne lors de l'enregistrement du spectre, et donne un signal à  $\delta = 0$  ppm.



Par conséquent le déplacement chimique se définit par rapport aux fréquences du signal et du TMS, par la relation suivante:

$$\delta_{\text{ppm}} = \frac{\nu_x - \nu_{\text{TMS}}}{\nu_{\text{TMS}}} \times 10^6$$

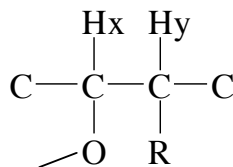
#### Valeurs des déplacements chimiques $\delta$ de différents protons par rapport au TMS

groupement	$\delta$ ppm	groupement	$\delta$ ppm
$(\text{CH}_3)_4\text{Si}$	0	OH alcool	1 à 5
CH-C-C	1,9 à 2,1	OH phénol	4 à 8
CH-C-Cl	1,5	Ar-NH <sub>2</sub>	3,5 à 5
CH-C=C	1,6 à 2	R-NH <sub>2</sub>	3 à 5
CH-C=O	2 à 2,4	-CO-CH <sub>2</sub> -CO-	3,4
CH-S	2,2 à 2,8	CH-O	3,4 à 3,7
C=C-H	2,3 à 2,9	CH=C	4,5 à 5,6
CH-Ph	2,4	CH aromatique	6,9 à 7,9
CH- N	2,5 à 2,7	R CHO	9,4 à 10
CH-Cl	3	R-CO <sub>2</sub> H	9 à 12

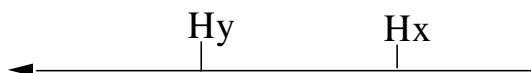
### IV.1.3. Couplage spin spin : multiplicité d'un signal

La forme d'un signal de résonance va dépendre du nombre de protons portés par les atomes voisins, et donner un signal comportant un ou plusieurs pics.

Si on enregistre le spectre d'un composé ayant 2 protons  $H_x$  et  $H_y$  ( $\sigma_x \neq \sigma_y$ ) non équivalents du type :



le spectre obtenu n'est pas sous la forme de 2 signaux (singulets) :



mais  $H_y$  et  $H_x$  sont couplés entre eux et donnent chacun 2 signaux dédoublés (on dit alors 2 doublets) :



**Le couplage  $^3J$**  se fait à travers les électrons de liaison et se mesure en Hz. Cette valeur  $^3J$  se retrouve dans chacun des signaux de  $H_x$  et  $H_y$ . Le 3 en exposant de  $J$  signifie que le couplage franchit 3 liaisons. Le phénomène de couplage spin-spin s'explique parce que le proton  $H_x$  "voisin" peut avoir son spin nucléaire orienté soit parallèlement ( $-1/2$ ), soit en opposition ( $+1/2$ ). Dans le premier cas, le moment nucléaire de  $H_x$  tendra à renforcer le champ appliqué au niveau du proton  $H_y$ , et dans le second cas il tendra à le diminuer, d'où l'apparition d'un doublet pour un même signal.

Les couplages les plus couramment rencontrés se font à travers 2 ou 3 liaisons ( $^2J$ ,  $^3J$ ) tandis que  $^4J$  est peu souvent observable  $< 3$  Hz.

**Finalement, si un proton  $H_y$  a  $n$  "voisins" identiques entre eux, il donnera un signal de multiplicité  $n+1$ .**

$n = 0$  signal en singulet ;  $n = 1$  signal en doublet ;  $n = 2$  signal en triplet ;  $n = 3$  signal en quadruplet, ...

**Les intensités relatives** de chacune des raies du signal sont données par le triangle de Pascal :

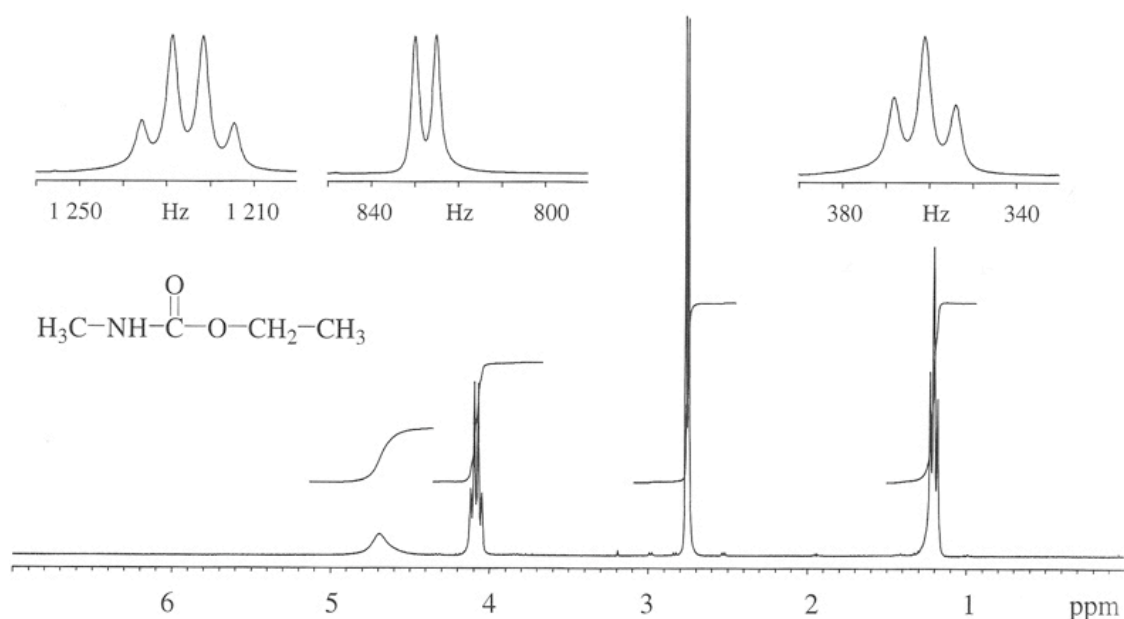
$n = 0$		1				singulet
$n = 1$		1	1			doublet d'intensités 1 : 1
$n = 2$		1	2	1		triplet d'intensités 1 : 2 : 1
$n = 3$	1	3	3	1		quadruplet d'intensités 1 : 3 : 3 : 1
$n = 4$	1	4	6	4	1	pentuplet d'intensités 1 : 4 : 6 : 4 : 1

Valeur de quelques constantes de couplage ( $J$  en Hz)

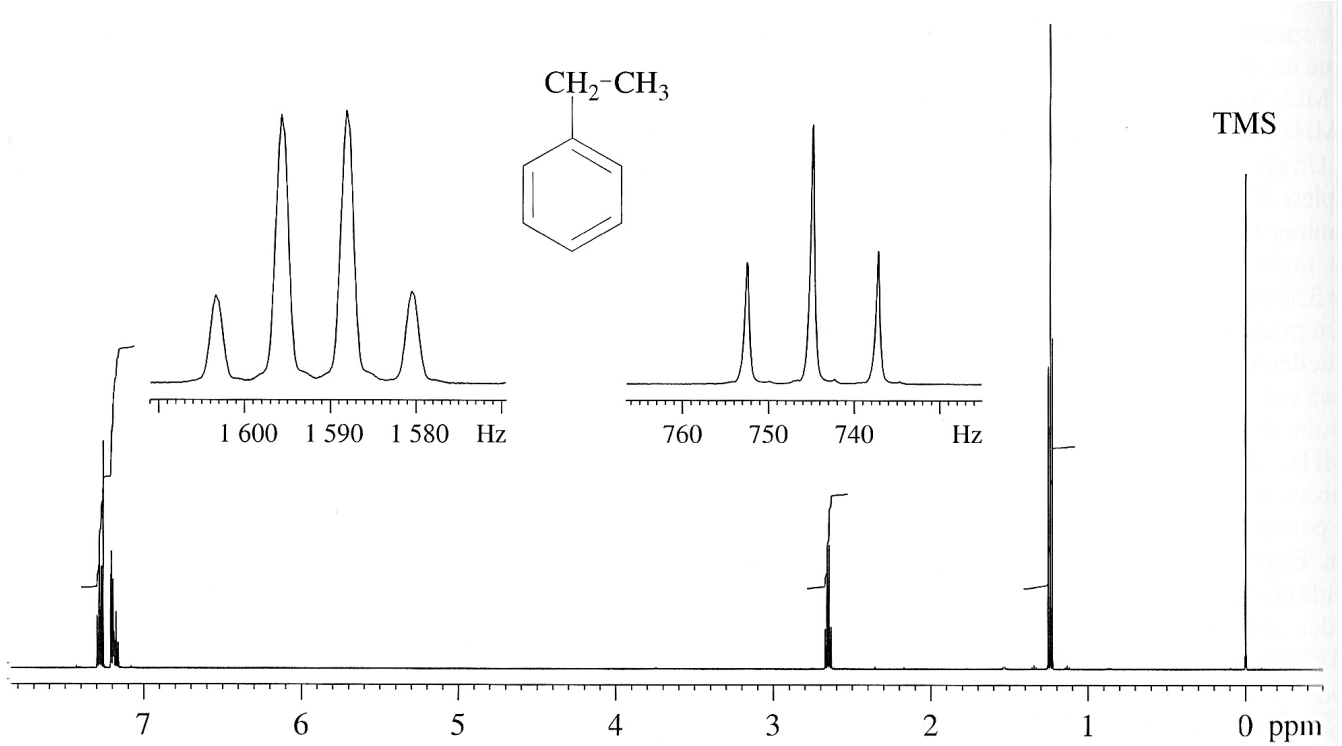
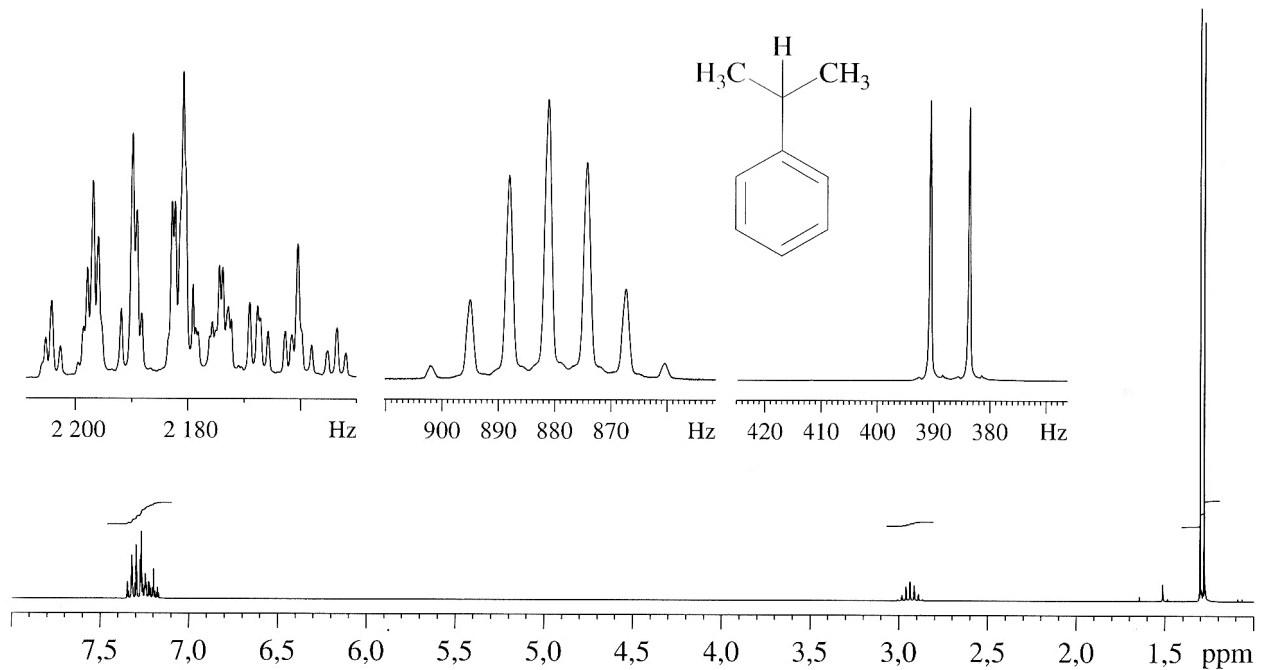
Système	$J$ en Hz	Système	$J$ en Hz
	$^3J = 5 \text{ à } 6 \text{ Hz}$		$^3J = 10 \text{ à } 13 \text{ Hz}$
	non équivalent $^2J = 12 \text{ à } 15 \text{ Hz}$		$^4J = 2 \text{ à } 3 \text{ Hz}$
	<i>trans</i> $^3J = 12 \text{ à } 18 \text{ Hz}$		$^3J$ ortho 6 à 9 Hz
	gémérés $^2J = 0 \text{ à } 3 \text{ Hz}$		$^4J$ meta 1 à 3 Hz
	<i>cis</i> $^3J = 7 \text{ à } 11 \text{ Hz}$		$^5J$ para 0 à 1 Hz
			$^3J_{H2-H3}$ 5 à 6 Hz $^3J_{H3-H4}$ 7 à 9 Hz $^4J_{H2-H4}$ 1 à 2 Hz $^4J_{H3-H5}$ 1 à 2 Hz $^5J_{H2-H5}$ 0 à 1 Hz $^4J_{H2-H6}$ 0 à 1 Hz
			$^3J_{H1-H2}$ 2 à 3 Hz $^4J_{H1-H3}$ 2 à 3 Hz $^3J_{H2-H3}$ 2 à 3 Hz $^3J_{H3-H4}$ 3 à 4 Hz $^4J_{H2-H4}$ 1 à 2 Hz $^4J_{H2-H5}$ 1,5 à 2,5 Hz

## IV.1.4. Exemples

*N*-méthylcarbamate d'éthyle dans  $\text{CDCl}_3$  à 300 MHz



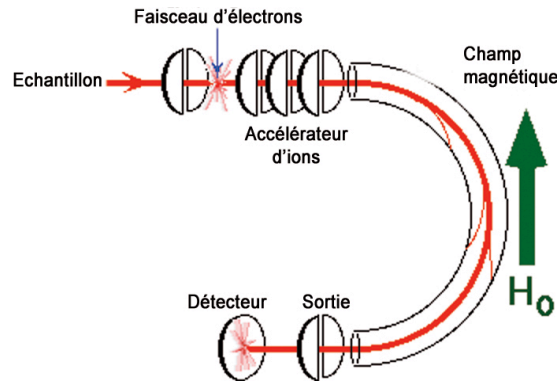
Question : comment peut-on vérifier que le pic large à 4,7 ppm correspond au proton NH ?

Ethylbenzène dans  $\text{CDCl}_3$  à 600 MHzCumène (isopropylbenzène) dans  $\text{CDCl}_3$  à 300 MHz

## IV.2. LA SPECTROMETRIE DE MASSE

### IV.2.1. Principe

La spectrométrie de masse consiste à volatiliser l'échantillon à analyser dans une chambre d'introduction sous vide poussé ( $10^{-7}$  Torr), puis à ioniser les molécules en phase gazeuse par bombardement électronique de 70 kV. Dans ces conditions, les molécules se brisent plus ou moins, et les différents ions positifs formés sont ensuite accélérés par un potentiel avant d'être déviés par un champ magnétique.



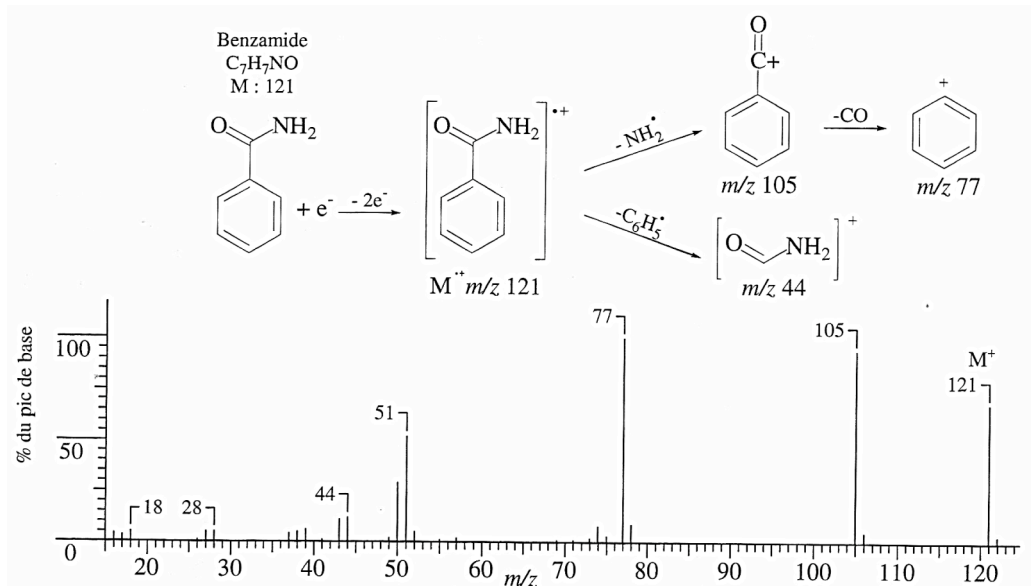
La séparation des ions s'effectue selon leur masse. La relation suivante donne la masse  $m$  des ions en fonction du rayon de la trajectoire et du champ magnétique :

$$\frac{m}{z} = \frac{B^2 r^2}{2V}$$

$B$  champ magnétique  
 $r$  rayon de la trajectoire  
 $V$  potentiel d'accélération  
 $z$  = charge de l'ion (+1)

### IV.2.2. Exemple

Spectre de masse IE (impact électronique) de la benzamide avec le schéma de fragmentation qui explique la présence des ions importants

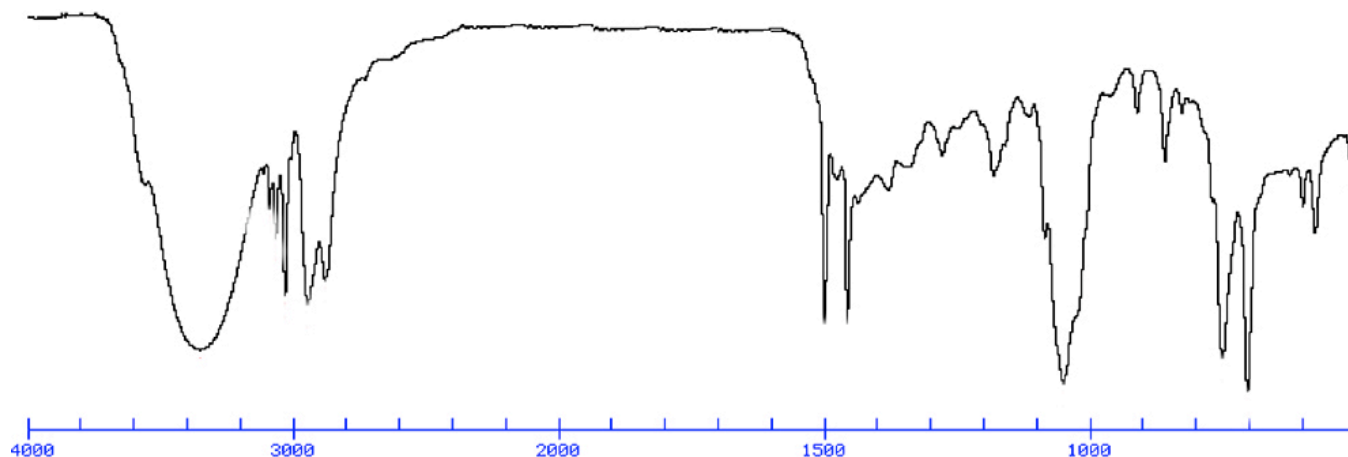


### IV.3. EXERCICES

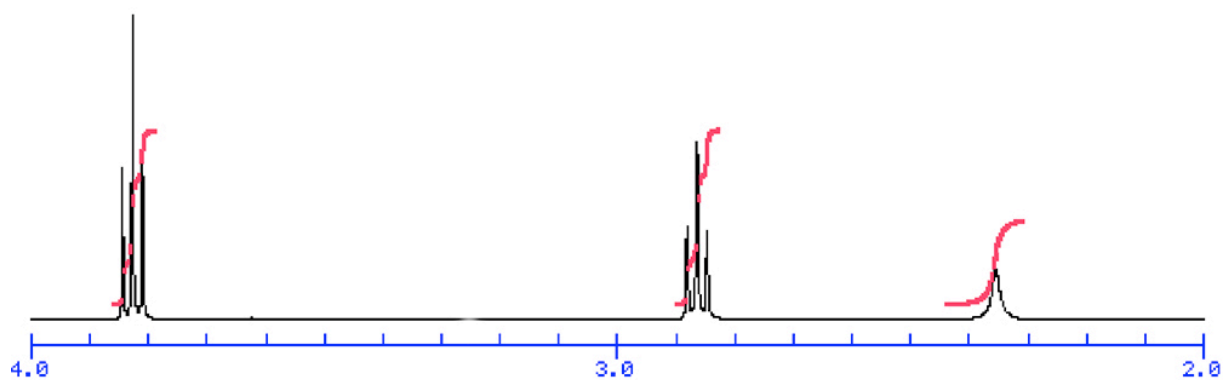
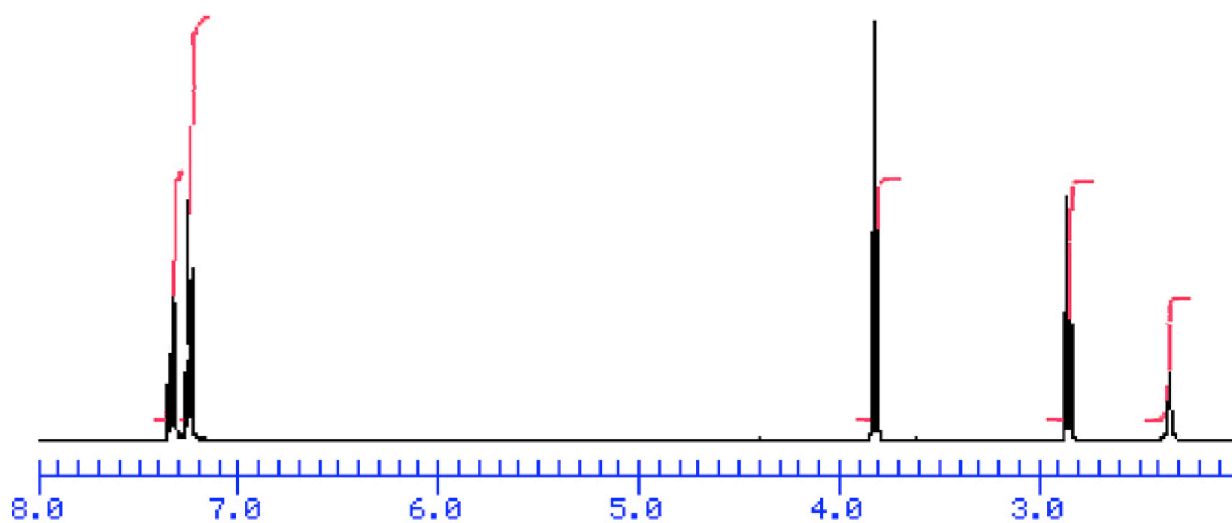
**Exercice** (examen L2 SV S4 CC du 30/03/2007)

L'acide polyoxamique est un produit naturel ayant des propriétés antifongiques.

Donner la structure et le nom du composé de formule brute  $C_8H_{10}O$  caractérisé par les spectres infrarouge et RMN  $^1H$  suivants :



Spectre infrarouge



RMN  $^1H$  dans  $CDCl_3$  (spectre complet + un agrandissement de 2-4 ppm)



Identifier dans le spectre infrarouge la(les) bande(s) caractéristique(s) et interpréter le spectre RMN  $^1\text{H}$  (déplacement chimique, multiplicité (uniquement pour les signaux situés entre 2-3 ppm), intensité des signaux).

**Exercice** (examen L2 SV S4 CC du 04/05/2006)

Parmi la liste des composés suivants :

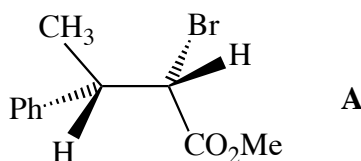
- 3-phénylbutan-2-one
- 2,4-diméthoxybenzaldéhyde
- p*-éthoxybenzaldéhyde
- m*-éthoxybenzaldéhyde

quel est celui qui correspond au spectre RMN  $^1\text{H}$  dont les signaux sont indiqués dans le tableau ci-dessous et dont le spectre infrarouge présente une bande caractéristique à  $1695\text{ cm}^{-1}$  ? Justifier votre réponse en donnant notamment les formules semi-développées des composés listés ci-dessus.

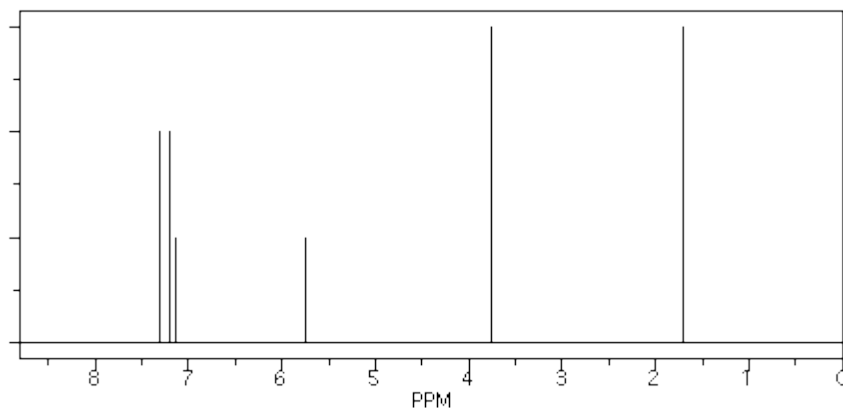
*Spectre RMN  $^1\text{H}$  du composé inconnu*

$\delta$ (ppm)	Intensité	Allure
1,4	3 H	triplet
4,1	2 H	quadruplet
6,9	2 H	doublet
7,8	2 H	doublet
9,8	1 H	singulet

**Exercice** (examen L2 SV S4 du 15/12/2004)



- Représenter le conformère en projection de Newman selon les liaisons C(2)-C(3).
- On traite le composé **A** par une solution concentrée de soude dans le méthanol. On obtient un composé **B** de composition centésimale C 75,00%, H 6,82%, O 18,18% et dont le spectre de masse donne un pic moléculaire à 176. Le spectre RMN  $^1\text{H}$  de **B** est donné ci-dessous.



En outre, la cinétique de cette réaction dépend des concentrations de **A** et de la soude.

- a) Retrouver la structure du composé **B** et justifier sa formation en donnant le mécanisme.
- b) Donner le type de réaction (substitution, addition, élimination, condensation, isomérisation) et justifier la cinétique.
- c) Donner le nom du composé **B** et sa stéréochimie en nomenclature IUPAC. Interpréter le spectre RMN.

## V. LES HALOGENURES

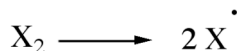
### V.1. METHODES DE PREPARATION

#### V.1.1. Par halogénéation radicalaire d'hydrocarbures saturés

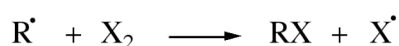
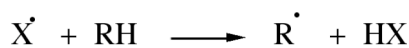
Il s'agit d'une réaction du substitution (remplacement d'un H par un halogène).

**Réactivité** : cette réaction se fait soit **thermiquement** à haute température ( $\Delta$ ), soit **photochimiquement** sous irradiation ( $h\nu$ ) ou encore en utilisant un **activateur radicalaire** (= amorceur, initiateur).

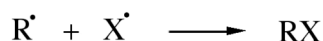
Initiation:



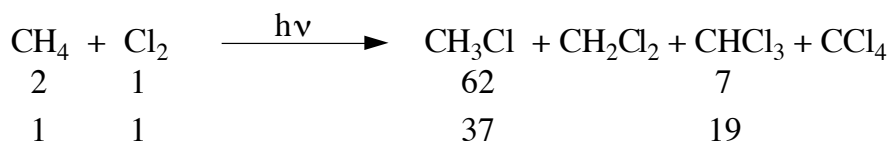
Propagation:



Terminaison:



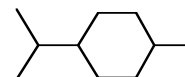
Dans le cas du chlore, les réactions sont moins sélectives que pour le brome, et la proportion des produits va dépendre du rapport substrat/ $Cl_2$ . Il n'est pas possible de contrôler la réaction.



#### Exercice

La monobromation du menthane est réalisée par voie photochimique.

La vitesse d'attaque des H tertiaires est 20 fois supérieure à celle des H secondaires, et 1700 fois supérieure à celle des H primaires.



- Donner le mécanisme de la réaction.
- Représenter tous les produits de monobromation pouvant se former.
- Indiquer les produits majoritaires formés en tenant compte des vitesses relatives d'attaque des atomes d'hydrogène.

#### Exercice

Quel est le produit de monochloration de l'éthylbenzène ? Justifier votre réponse.

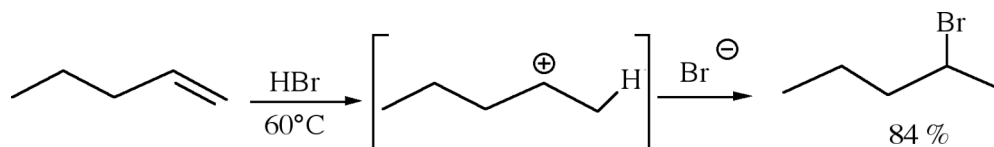
#### V.1.2. Par addition d'hydracide sur une oléfine

##### La règle de Markownikov

En 1869, Markownikov (chimiste russe) énonce à partir d'observations que lors de l'addition de HX sur une double liaison dissymétrique, l'hydrogène (en réalité le proton) se fixe sur le carbone le moins substitué (ou le plus hydrogéné).

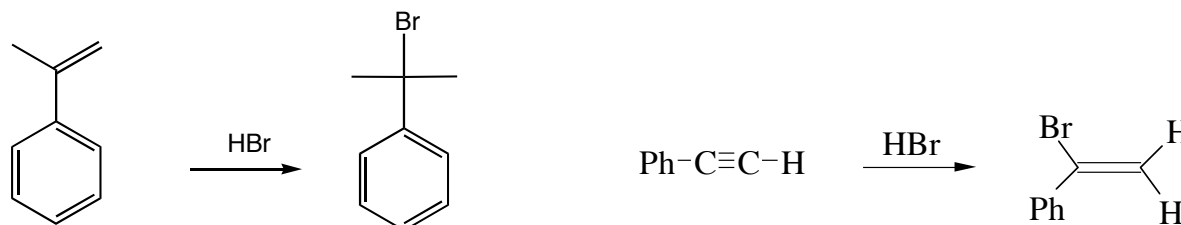
##### Explication moderne

L'orientation se fait durant la première étape qui est cinétiquement déterminante, car l'étape la plus lente. Dans ce cas, il s'agit de la formation du carbocation. Ainsi, le carbocation majoritairement formé est le plus stable et donne le produit principal de la réaction.

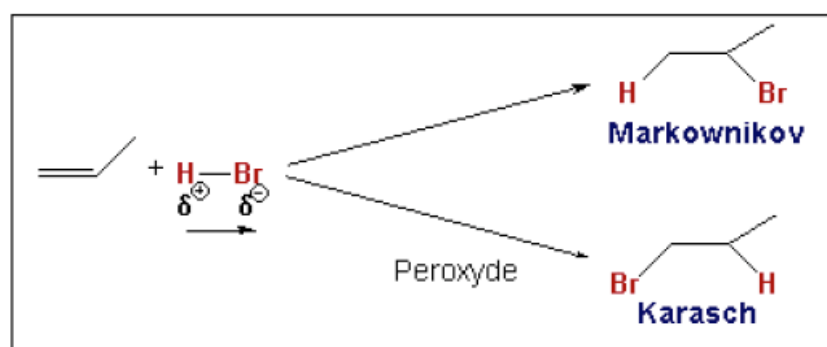


*carbocation le plus stable*

Exemples :



Dans le cas où l'addition d'addition d'hydracide HX est réalisée par voie radicalaire, la régiosélectivité est inverse et conduit au dérivé bromé sur le carbone le moins substitué. On dit alors que l'addition est **anti-Markovnikov** ou que l'on a un **effet Karash**.

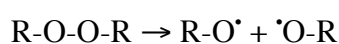


### *Effet Karasch*

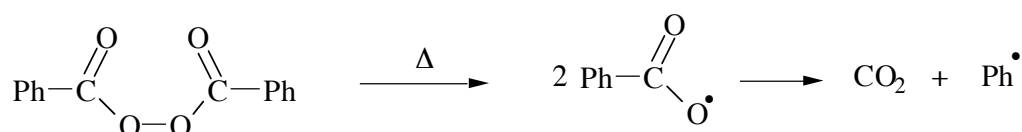
Ce type d'addition s'obtient par **voie photochimique (hv)** ou en utilisant un **initiateur de radicaux**.

#### Exemple d'initiateurs

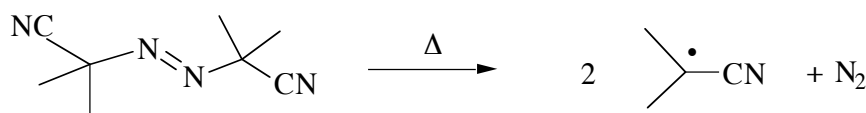
- **peroxyde**



- **peroxyde de benzoyle**

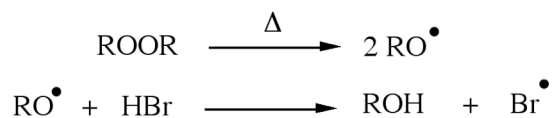


- **azoisobutyronitrile (AIBN)**

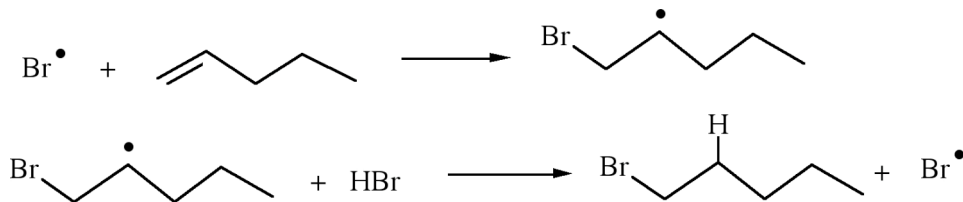


## Mécanisme de la réaction en utilisant un peroxyde comme initiateur de radicaux

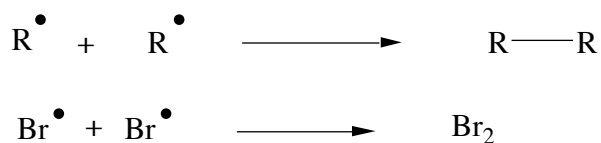
Initiation :



Propagation :

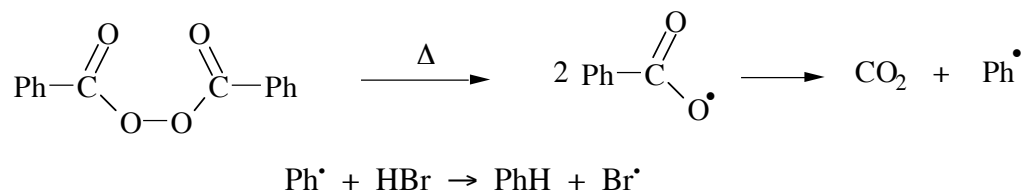


Terminaison :



## Mécanisme de la réaction en utilisant le peroxyde de benzoyle comme initiateur de radicaux

Initiation :



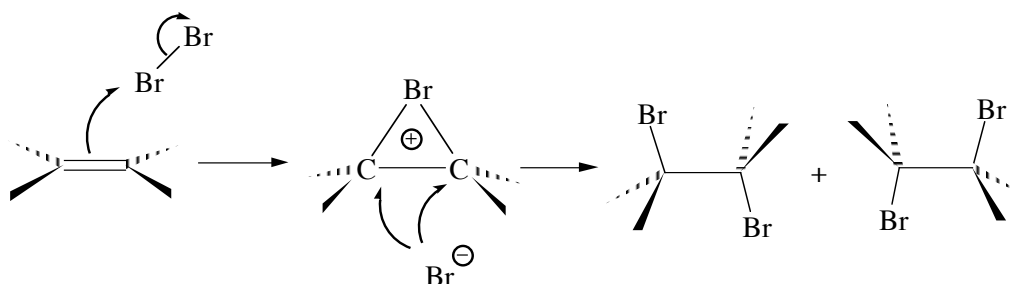
Propagation : idem

Terminaison : idem

### V.1.3. Par addition d'un halogène sur une oléfine (trans addition)

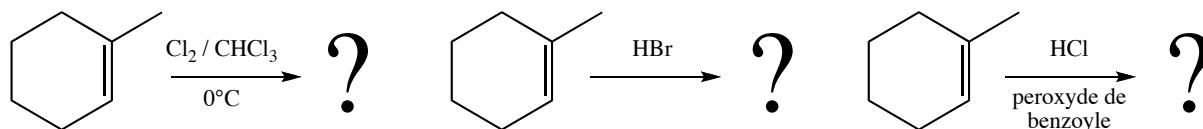


Mécanisme d'addition trans



**Exercice**

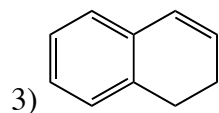
Détailler le mécanisme des réactions suivantes.

**Exercice**

Quels sont le(s) produit(s) d'addition du dichlore avec les trois composés suivants ?

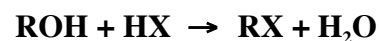
1) (*E*)-but-2-ène

2) (*Z*)-but-2-ène

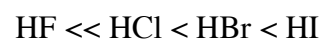
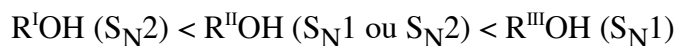
**V.1.4. Par réaction des alcools avec HX, PX<sub>3</sub>, PCl<sub>5</sub> ou SOCl<sub>2</sub>**

(l'halogénéation conduit la plupart du temps à l'inversion de la configuration)

- à partir d'un hydracide

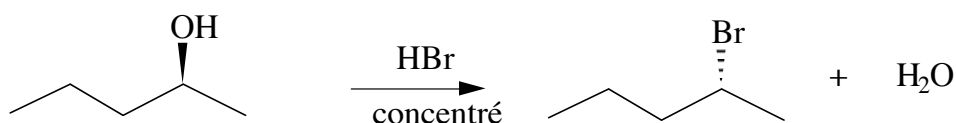


En fonction de la classe de l'alcool et de la nature de l'hydracide, la réaction est plus ou moins lente et plus ou moins limitée :



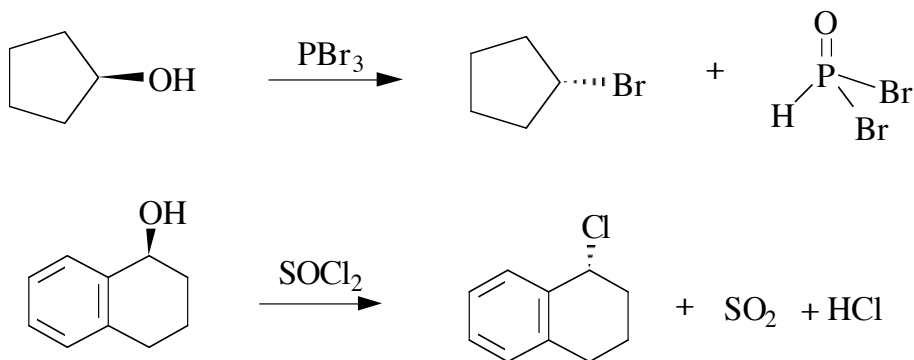
avec "<" = "réagit moins vite et de façon plus limitée que"

Exemple de réaction pour un alcool secondaire



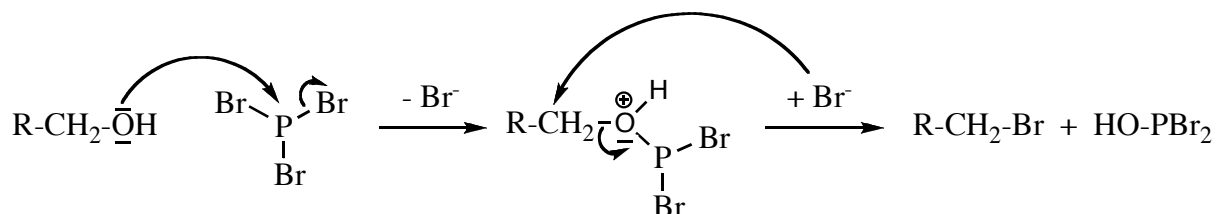
▪ à partir de  $PX_3$ ,  $PCl_5$  ou  $SOCl_2$

$ROH \rightarrow RX$



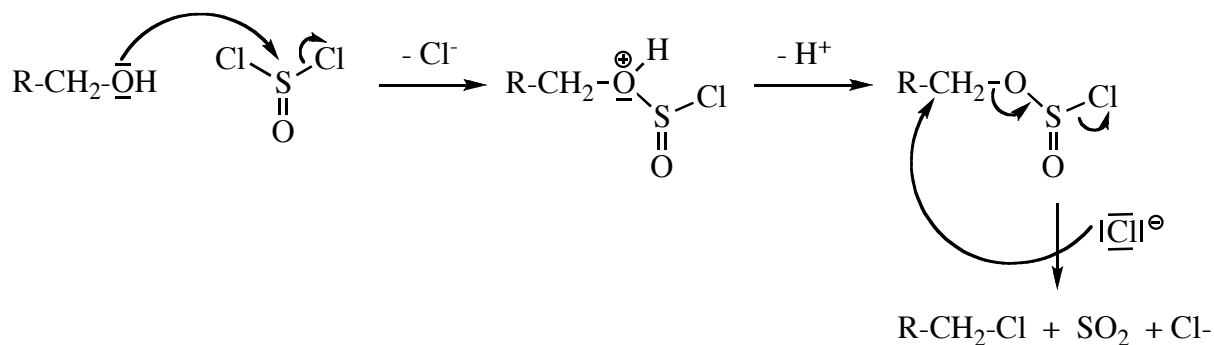
### Mécanisme de la réaction en utilisant $PX_3$

C'est un mécanisme en deux étapes. Dans la seconde étape, l'ion  $X^-$  formé au cours de la première étape agit comme nucléophile, aidé par  $HOPBr_2$  qui est un excellent groupe partant.



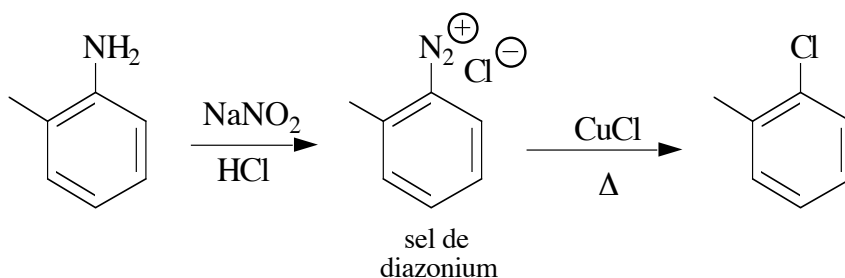
### Mécanisme de la réaction en utilisant $SOCl_2$

C'est un mécanisme en deux étapes. Dans la troisième étape, l'ion  $X^-$  formé au cours de la première étape agit comme nucléophile, aidé par  $SO_2$  qui est un excellent groupe partant.

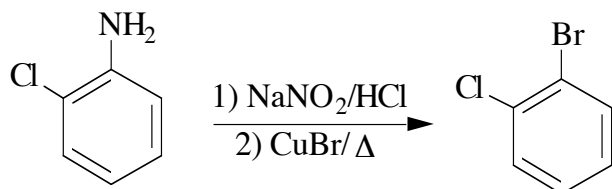


## V.1.5. Par désamination nitreuse (Réaction de Sandmeyer)

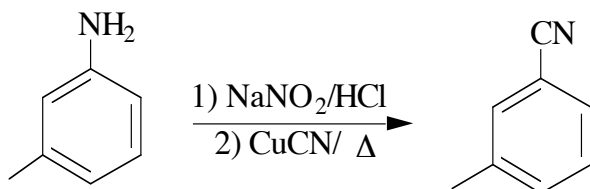
▪ Nucléophile : chlorure ( $Cl^-$ ) (action de  $CuCl$ )



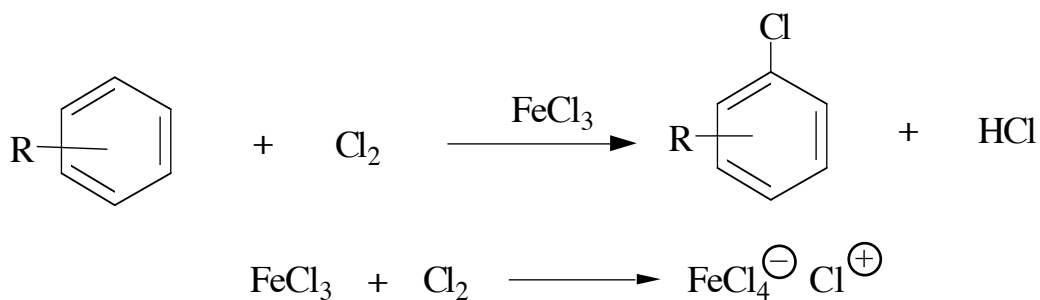
- Nucléophile = bromure ( $\text{Br}^-$ ) (action de  $\text{CuBr}$ )



- Nucléophile = cyanure ( $\text{CuCN}$ )



### V.1.6. Par halogénéation des aromatiques lors d'une substitution électrophile aromatique ( $\text{S}_{\text{E}}\text{Ar}$ ) en présence d'un acide de Lewis ( $\text{FeBr}_3$ , $\text{FeCl}_3$ , $\text{AlCl}_3$ )



Mécanisme de la réaction

---

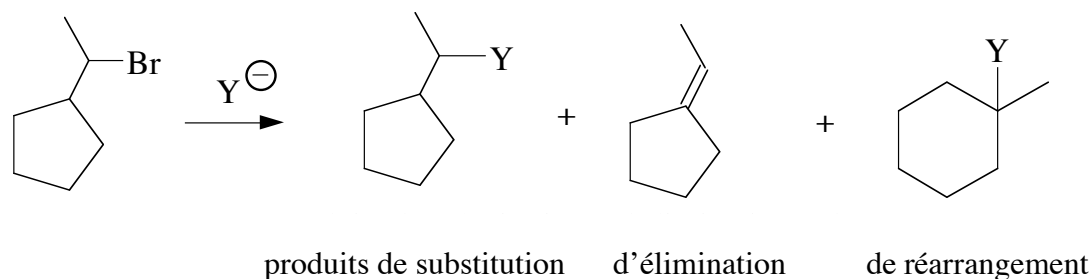
## V.2. SUBSTITUTION ET ELIMINATION

### V.2.1. Avant propos

- Les **halogénures** sont des réactifs **électrophiles** qui peuvent conduire à des **organométalliques**, des réactifs **nucléophiles** dans ce cas.

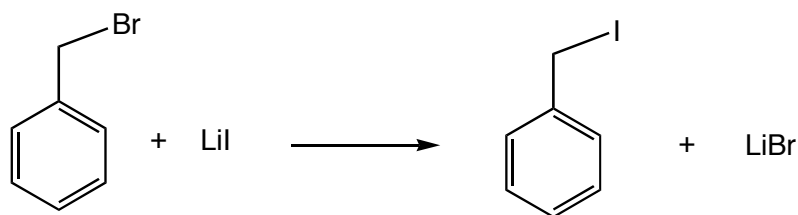


- Lors de la substitution d'un halogénure, il peut y avoir compétition entre **la substitution**, **l'élimination** ou **le réarrangement** du squelette carboné.



### V.2.2. Substitution nucléophile

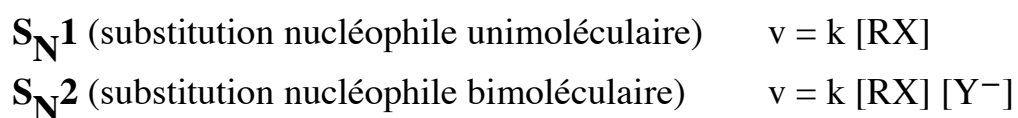
- Nucléophile = iodure ( $\text{I}^-$ )



- Nucléophile = cyanure ( $\text{CN}^-$ )

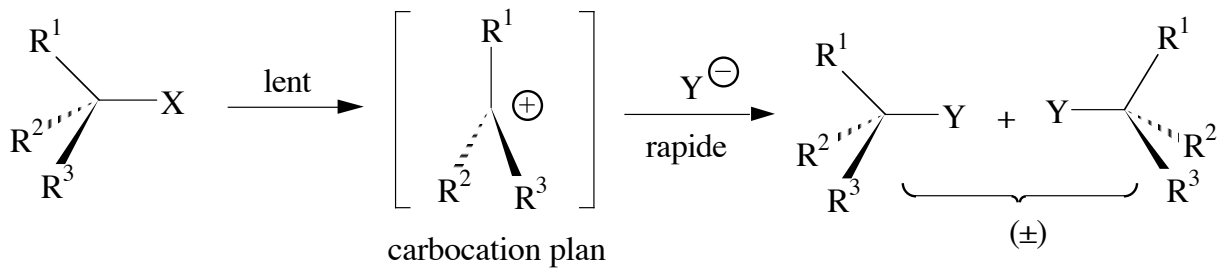


\* **Mécanisme** : La substitution nucléophile des halogénures (ou d'autres groupements partants) s'effectue selon deux mécanismes :





- **S<sub>N</sub>1** : dans ce cas la vitesse de réaction est d'ordre 1 :  $v = k [RX]$



Ce mécanisme entraîne **la racémisation** du composé si le produit de départ est énantiomériquement pur. De plus, il n'y a pas de S<sub>N</sub>1 avec les halogénures vinyliques (CH<sub>2</sub>=CHX, ...) ou aromatiques (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>X, ...).

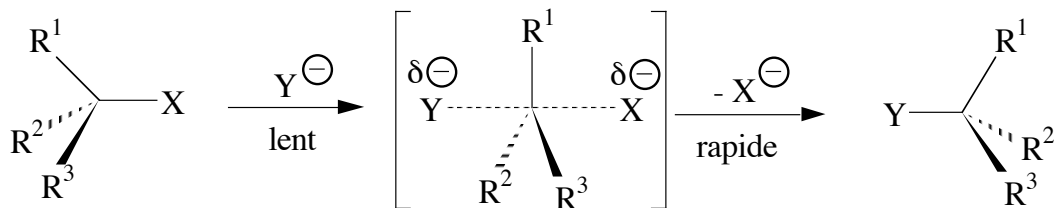
Ce mécanisme est favorisé par :

- la formation d'un **carbocation stabilisé** (tertiaire, benzylique, allylique)
- un **très bon groupe partant** (ou nucléofuge) : TsO<sup>⊖</sup> > I<sup>⊖</sup> > Br<sup>⊖</sup> > H<sub>2</sub>O > Cl<sup>⊖</sup>
- un **solvant polaire protique** (EtOH, H<sub>2</sub>O)

Remarque

TsO<sup>⊖</sup> ou *p*-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>2</sub>-O<sup>⊖</sup>

- **S<sub>N</sub>2** : dans ce cas la vitesse de réaction est d'ordre 2 :  $v = k [RX] [Y^-]$



La stéréochimie du S<sub>N</sub>2 se produit avec une **inversion de configuration**.

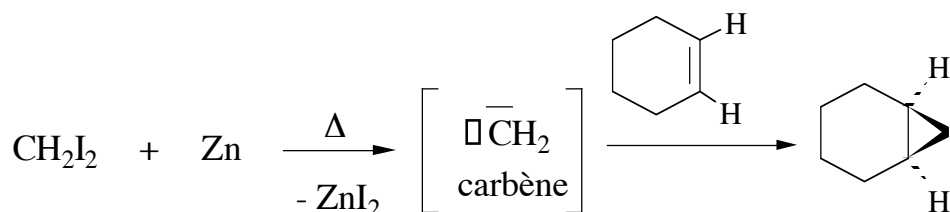
Ce mécanisme est favorisé par :

- les substrats ne conduisant **pas** à des **carbocations stabilisés**
- un **très bon nucléophile** : PhS<sup>⊖</sup> > I<sup>⊖</sup> > Et<sub>3</sub>N > EtO<sup>⊖</sup> > Br<sup>⊖</sup> > Cl<sup>⊖</sup> > CH<sub>3</sub>OH
- un **solvant polaire aprotique** (acétone, acétonitrile, ...)

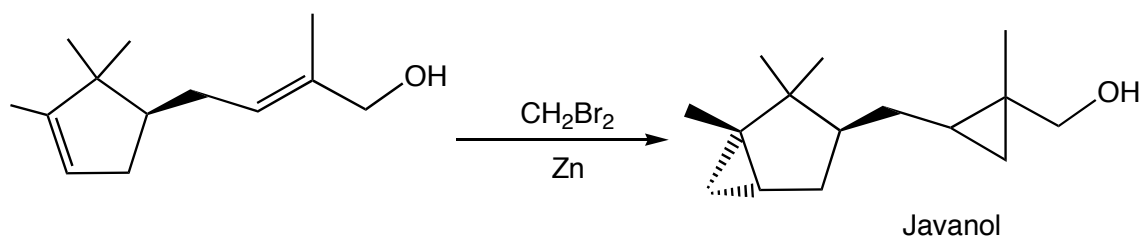
## V.2.3. Elimination

### V.2.3.1. L'élimination en position α d'un halogénure

Elle entraîne la formation d'un **carbène CR<sub>2</sub>** qui s'additionne sur les oléfines pour donner le cyclopropane correspondant :

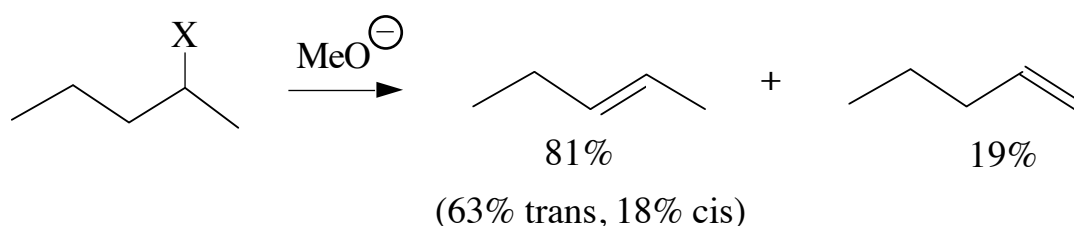


Exemple : préparation du Javanol (odeur du bois de Santal)

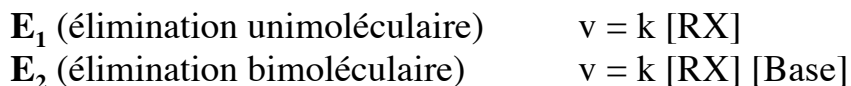


### V.2.3.2. L'élimination en position $\beta$ d'un halogénure (elle conduit à la formation d'alcènes, voire d'alcynes dans le cas d'une double élimination)

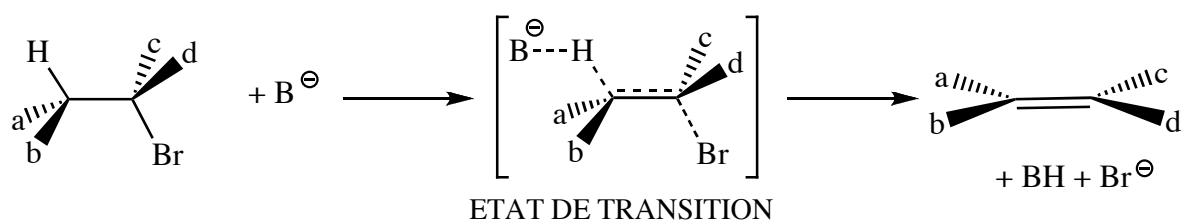
En général l'élimination  $\beta$  est sous contrôle thermodynamique et conduit à l'alcène le plus substitué, selon la **règle de Zaitsev** (parfois écrit Saytzeff ou Saytsev).



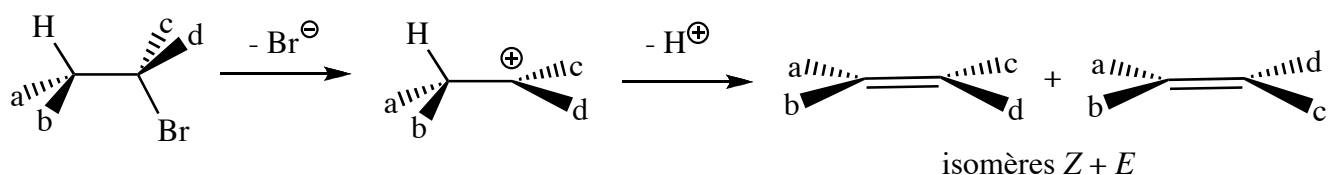
Les réactions d'élimination procèdent selon deux mécanismes :



-  $E_2$  : la vitesse de l'élimination est d'ordre 2 :  $v = k [RX] [Base]$   
**Elimination anti : attaque concertée de la base et le départ du nucléofuge**



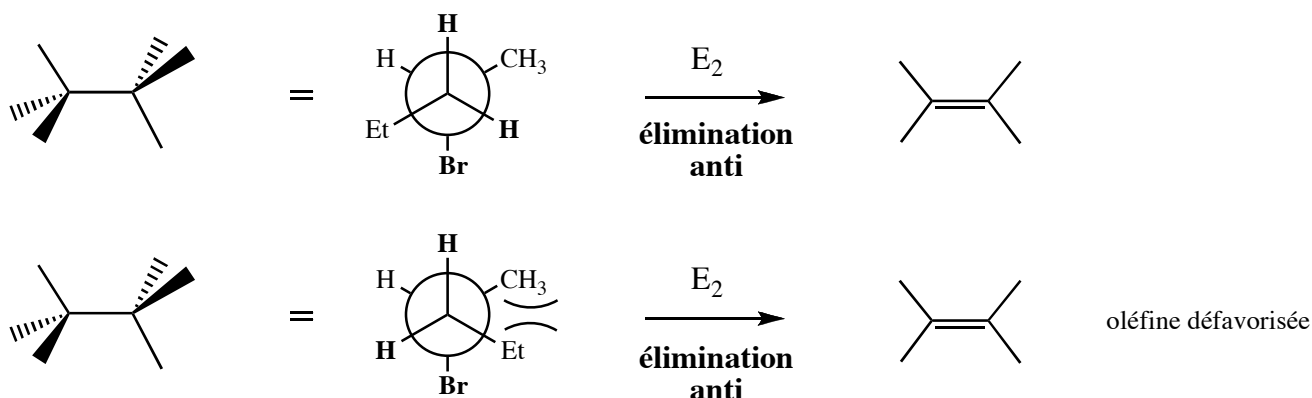
-  $E_1$  : la vitesse de l'élimination est d'ordre 1 :  $v = k [RX]$   
**La réaction ne dépend pas de la base.**



- **E2** : la vitesse de l'élimination est d'ordre 2 :

$$v = k [\text{RX}] [\text{Base}]$$

**exemple** (à compléter)

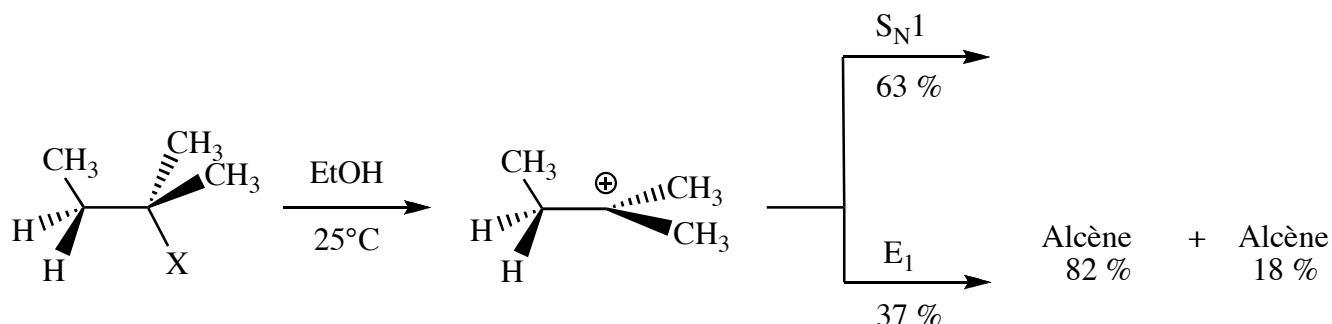


Ce mécanisme est favorisé par des groupements partants moyens (par exemple Cl), et des halogénures primaires  $\text{RCH}_2\text{X}$  ou secondaires  $\text{RR}'\text{CHX}$  (il ne faut pas qu'il y ait formation d'un carbocation).

- **E1** : la vitesse de l'élimination est d'ordre 1 :

$$v = k [\text{RX}]$$

**exemple** (à compléter)



La réaction est favorisée par les halogénures tertiaires ou les halogénures conduisant à des carbocations stabilisés, des bases faibles, de très bons groupes partants.

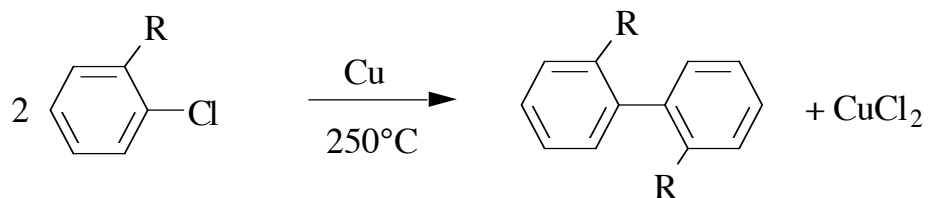
### V.2.3.3. Double élimination



Mécanisme de la double élimination

### V.3. REACTION DIRECTE DES HALOGENURES AVEC LES METAUX

#### V.3.1. Couplage d'Ullmann (réaction de couplage)



#### V.3.2. Réaction de Wurtz (1817-1884) (réaction de couplage)

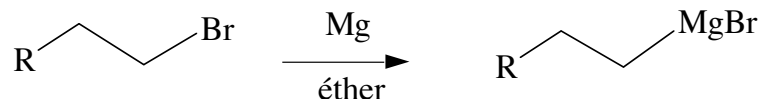


## VI. LES ORGANOMETALLIQUES

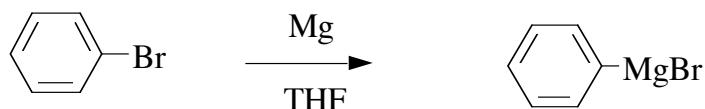
### VI.1. REACTIFS DE GRIGNARD

#### (V. GRIGNARD 1871-1935, PRIX NOBEL 1912)

La préparation d'un magnésien se fait par réaction de magnésium dans l'éther avec un halogénure aliphatique, sachant que les iodures réagissent le plus vite ( $RI > RBr > RCl$ ) :



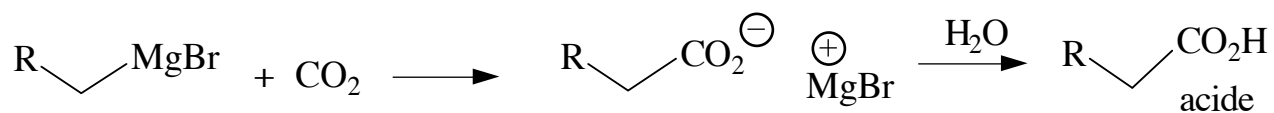
Dans le cas des halogénures aromatiques, la préparation des magnésiens est un peu plus délicate. Elle se fait dans l'éther, mais le THF est souvent un meilleur solvant ( $ArI > ArBr \gg ArCl$ ).



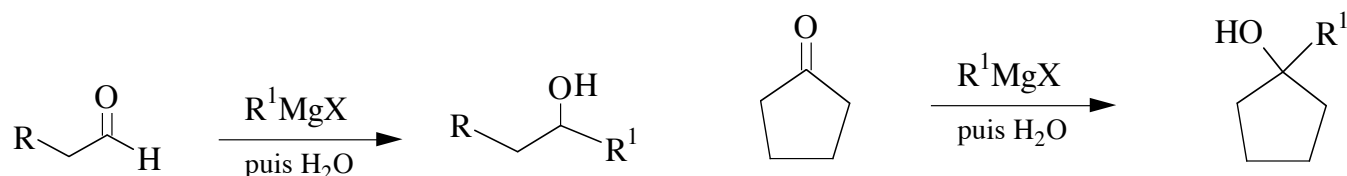
### VI.2. REACTION EN TANT QUE BASE OU NUCLEOPHILE

R-Mg-X +	H <sub>2</sub> O	→	
	R'OH		
	HX		
	R'X		
	CO <sub>2</sub>		
	R'CHO (aldéhyde)		
	R'COR'' (cétone)		
	R'COOR'' (ester)		
	HCONMe <sub>2</sub> (amide)		
	R'CN (nitrile)		

### VI.2.1. Réaction des magnésiens avec le CO<sub>2</sub> (carbonatation)



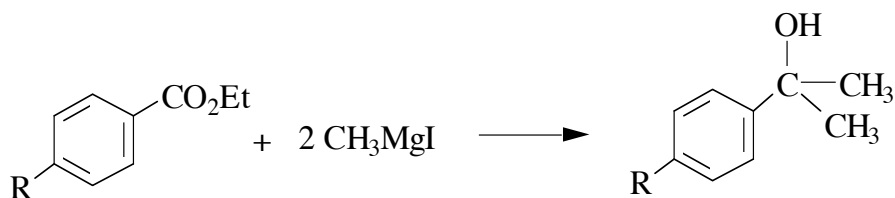
### VI.2.2. Réaction des magnésiens avec les aldéhydes et cétones



Mécanisme de l'addition pour RCOR' (R' = H ou alkyl) + CH<sub>3</sub>MgX

---

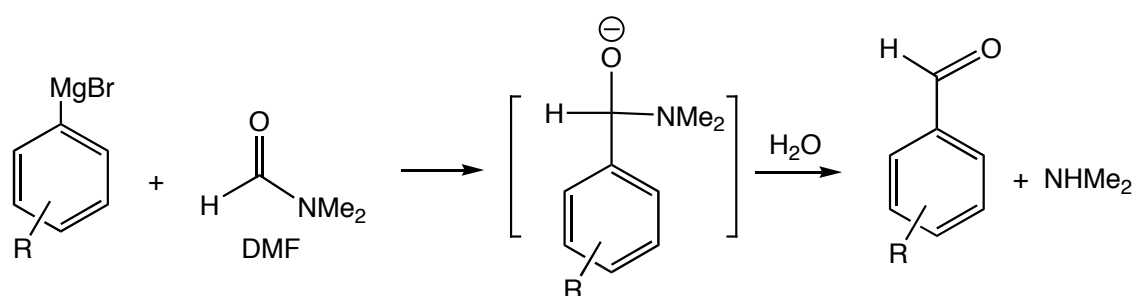
### VI.2.3. Réaction des magnésiens avec les esters



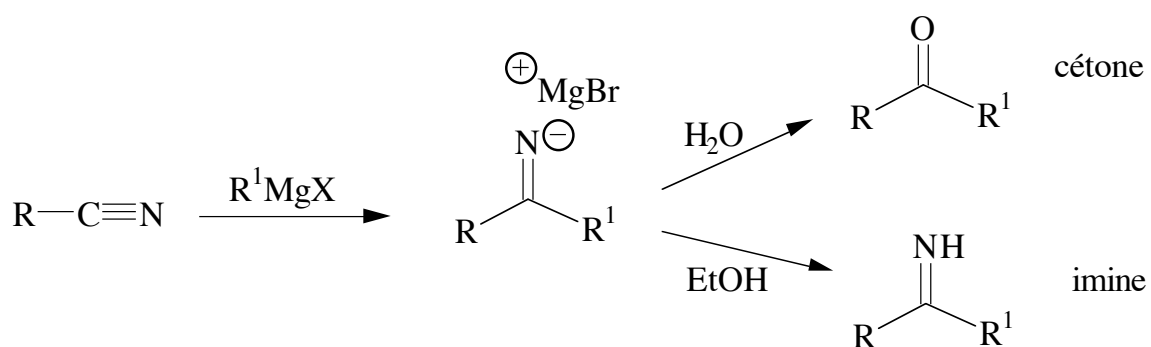
Mécanisme de la double addition pour RCOOEt + CH<sub>3</sub>MgX

---

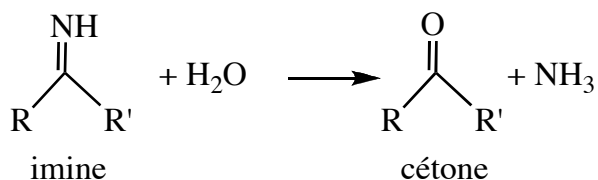
### VI.2.4. Réaction d'un magnésien avec le diméthylformamide



### VI.2.5. Réaction des magnésiens avec les nitriles



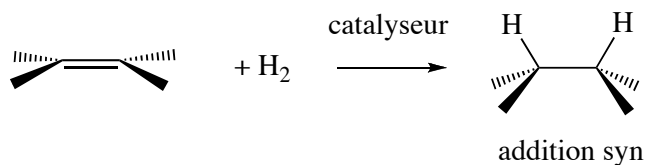
On obtient un sel d'imine comme intermédiaire. Ce sel peut être isolé par protonation avec un alcool pour former l'imine correspondante. Dans le cas où la réaction est hydrolysée (= addition d'eau), l'imine s'hydrolyse (= réagit avec l'eau) et conduit à la cétone correspondante.



## VII. LES ALCANES, LES ALCENES, LES ALCYNES

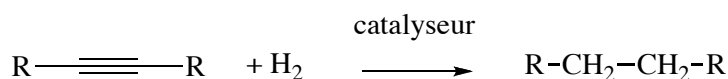
### VII.1. PREPARATION DES ALCANES

#### VII.1.1. par hydrogénation des alcènes (Ni de Raney, Pd/C, Pt, Rh)

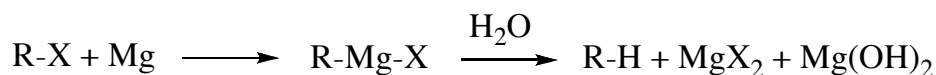


Ni de Raney : Ni finement divisé préparé à partir d'un alliage Ni-Al

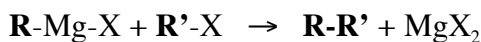
#### VII.1.2. par hydrogénation des alcynes (Ni, Pd, Pt)



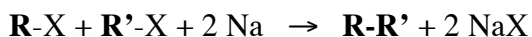
#### VII.1.3. par l'intermédiaire d'un organomagnésien



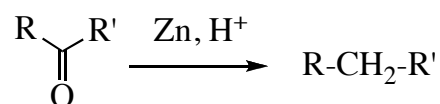
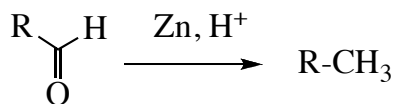
ou encore



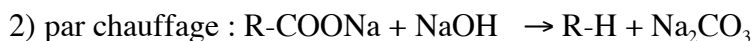
#### VII.1.4. par réaction de Wurtz (1817-1884) (réaction de couplage)



#### VII.1.5. par réduction d'un aldéhyde ou d'une cétone (Clemmensen)



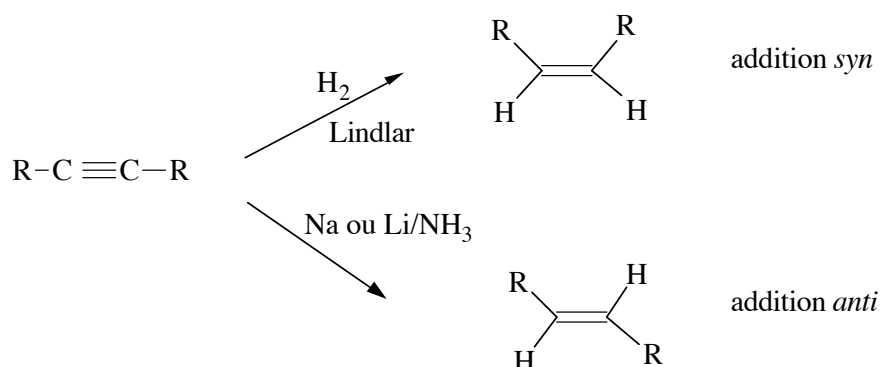
#### VII.1.6. par décarboxylation des acides carboxyliques



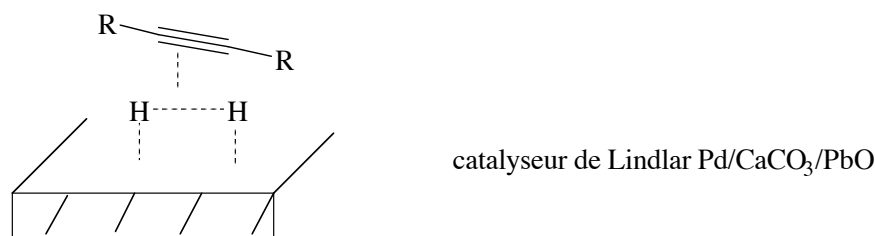


## VII.2. PREPARATION DES ALCENES

### VII.2.1. par hydrogénation ou réduction des alcynes

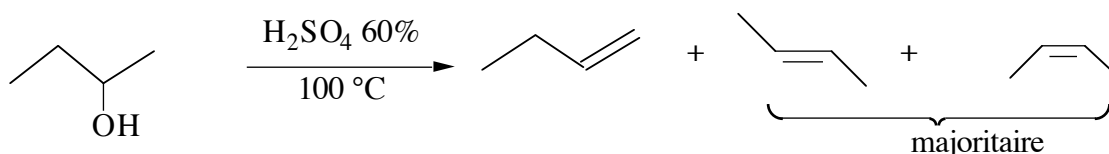


#### Mécanismes d'hydrogénation *syn*



### VII.2.2. par déshydratation des alcools

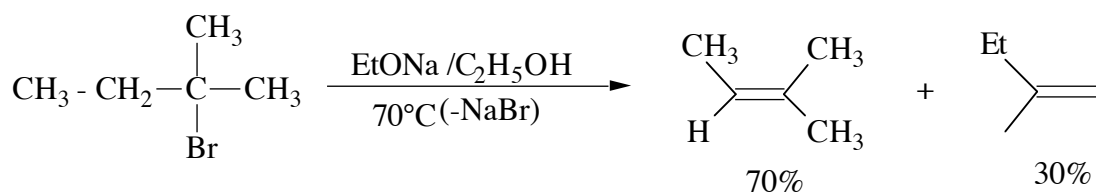
La déshydratation est une élimination ionique qui conduit souvent à l'oléfine la plus substituée par un **mécanisme E<sub>1</sub>** faisant intervenir un carbocation. On dit que l'élimination obéit à la **règle de Saytzeff**.



(cf partie sur les éliminations E<sub>1</sub> et E<sub>2</sub> - partie V.2.3.2 p. 46)

### VII.2.3. par déshydrohalogénéation

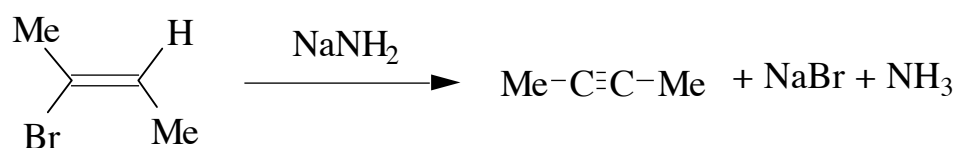
La déshydrohalogénéation des halogénoalcane se produit en présence d'une base forte. C'est une réaction d'élimination qui suit la règle de **Saytzeff**.



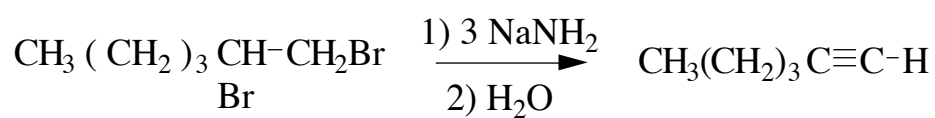
(cf partie sur les éliminations E<sub>1</sub> et E<sub>2</sub> - partie V.2.3.2 p. 46)

## VII.3. PREPARATION DES ALCYNES

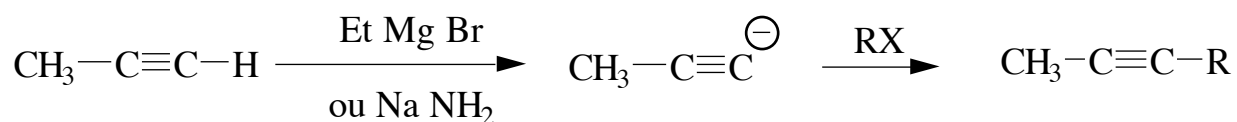
### VII.3.1. par déshydrohalogénéation



### VII.3.2. par double déshydrohalogénéation

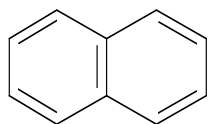


### VII.3.3. par alkylation de l'acétylène ou d'un alcyne vrai

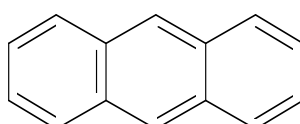


## VIII. LES HYDROCARBURES AROMATIQUES

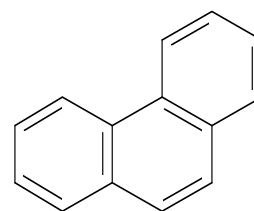
### VIII.1. INTRODUCTION



naphthalène



anthracène



phénanthrène

#### Le cycle benzénique

Les six liaisons C-C ne sont ni simples (1,54 Å), ni doubles (1,35 Å) mais, du point de vue de la distance, intermédiaires (1,46 Å). Les six liaisons sont toutes identiques et le benzène est un hexagone parfait.

#### Caractères physiques

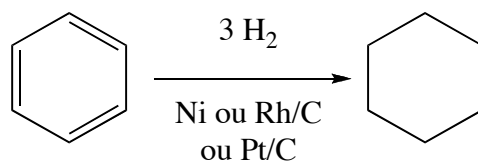
Les arènes peuvent être liquides (benzène, toluène, ...) ou solides (naphthalène, anthracène, ...).

#### Réactivité

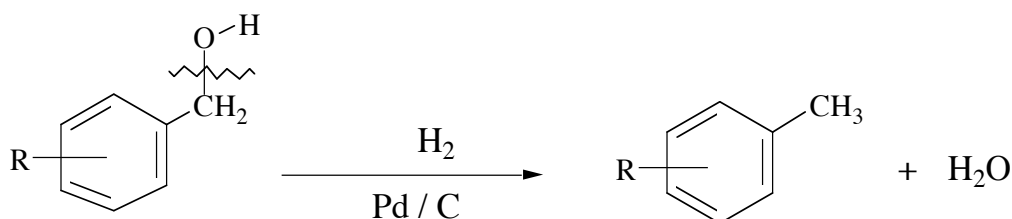
Les trois liaisons C=C sont délocalisées sur l'ensemble de la molécule (aromaticité). Cette délocalisation conduit à une stabilité du système (énergie de résonance) et confère à cette classe de molécules une réactivité relativement faible. **Toute réaction qui détruit l'aromaticité est donc défavorable.**

### VIII.2. HYDROGENATION

L'hydrogénation complète des arènes ne peut être réalisée qu'en présence d'un catalyseur efficace, sous une pression élevée d'hydrogène et à haute température.



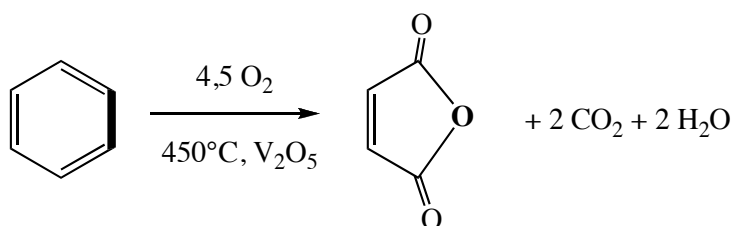
L'hydrogénation des amines ou des alcools benzyliques (ou leurs dérivés) conduit à une coupure de la liaison C-hétéroatome. Cette propriété est très utilisée en synthèse peptidique où le **benzyl** (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-CH<sub>2</sub>-) sert de **groupe protecteur** des OH ou NH<sub>2</sub>.



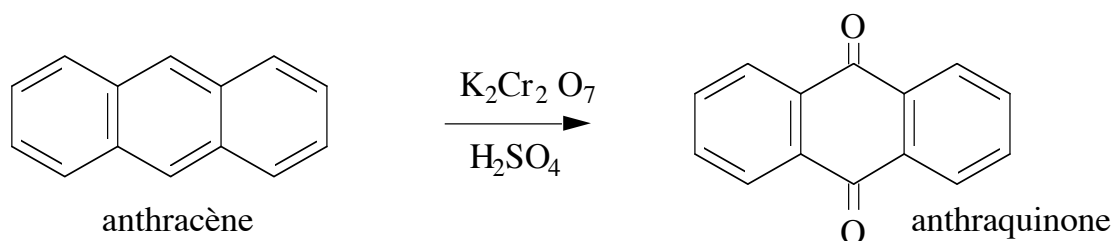
### VIII.3. OXYDATION

Mis à part la combustion, **le cycle benzénique est très résistant à l'oxydation**. Ainsi, les oxydants habituels tels que  $\text{KMnO}_4$  ou  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  ne l'attaquent pas.

Par contre au contact du dioxygène, à  $450^\circ\text{C}$  et en présence d'un catalyseur ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ), le cycle est coupé pour former de l'anhydride maléïque.

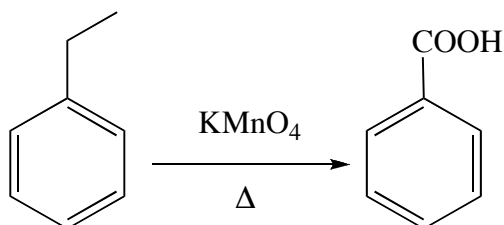


Le fait que le cycle benzénique soit très résistant à l'oxydation ne doit pas être généralisé. En effet l'anthracène, un composé aromatique (règle de Hückel :  $4n + 2 = 14$ ,  $n = 3$ ), est oxydé en anthraquinone en présence de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .



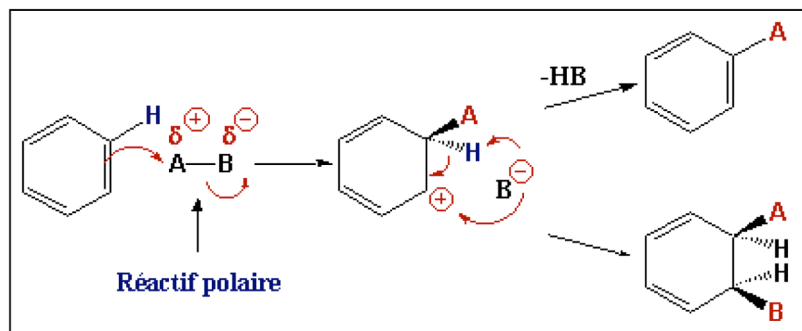
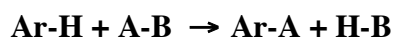
#### Remarque

**La chaîne latérale** (chaîne portée par le noyau aromatique) **s'oxyde facilement avec  $\text{KMnO}_4$  ou  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$** . Quelque soit sa longueur, il se produit une coupure entre le premier et le deuxième carbone pour donner un **dérivé de l'acide benzoïque**.

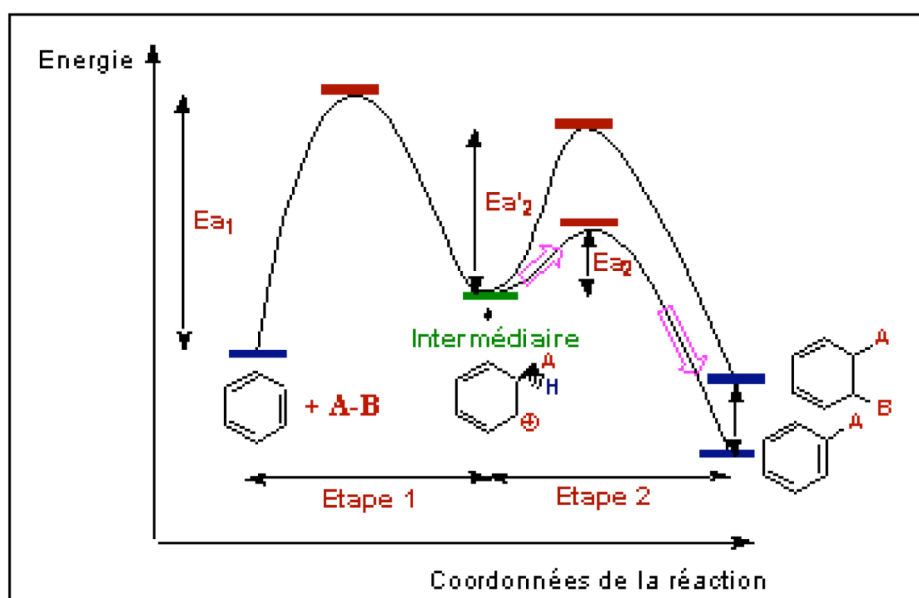


Si plusieurs chaînes latérales sont présentes, alors **elles seront toutes coupées après le premier carbone**. On obtiendra ainsi autant de fonctions acide ( $-\text{COOH}$ ) que de chaînes carbonées.

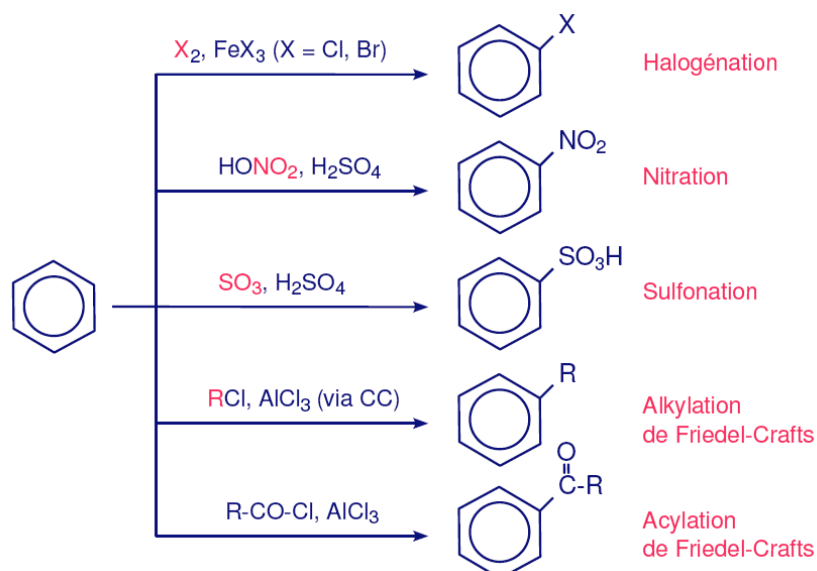
## VIII.4. SUBSTITUTION ELECTROPHILE AROMATIQUE



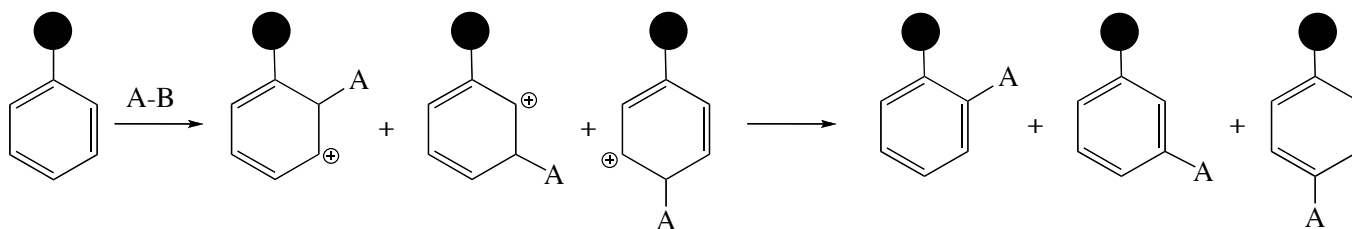
La réaction d'addition est défavorisée car le produit d'addition n'est plus aromatique. L'énergie de résonance est ainsi perdue. La réaction est sous contrôle cinétique car  $E_{a1} \ll E_{a2}$  : l'élimination de  $\text{H}^+$  qui conduit à l'aromatisation est plus rapide que l'addition de  $\text{B}^-$  sur le carbocation.



### Exemples de réactions de substitution électrophile aromatique



Lorsque le benzène est substitué, il se pose le problème de la deuxième substitution.



Sur le plan mécanistique, la réaction passe par un carbocation et cette étape est cinétiquement déterminante (= étape la plus lente). Par conséquent, **plus le carbocation est stabilisé, plus la réaction sera rapide**. En d'autres termes, la réaction passera par le chemin qui coûte le moins d'énergie.

Cinétique de la deuxième substitution : la vitesse de cette deuxième réaction de substitution peut être très différente par rapport à la première substitution à partir du benzène.

Elle dépend en réalité de  $\bullet$  : dans certains cas on observe une **accélération (effet activant de  $\bullet$ )** et dans d'autres cas une **décélération (effet désactivant de  $\bullet$ )**.

### Effet activant / Effet désactivant

Il s'agit d'une réaction de type électrophile, par conséquent la densité électronique sur le noyau aromatique joue un rôle important. Le substituant  $\bullet$  peut donc influencer la réaction soit par effet inductif, soit par effet mésomère.

Composé	Vitesse relative par rapport au benzène	% ortho/para	% méta
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -OH	10 <sup>3</sup>	98	2
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH <sub>3</sub>	25	95	5
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -Cl	0,3	99	1
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -NO <sub>2</sub>	10 <sup>-4</sup>	6	94

#### ▪ C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-OH, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-CH<sub>3</sub>

Si la densité électronique augmente avec -R (effet activant) par rapport au benzène non substitué, alors la réactivité (la vitesse) augmente.

#### ▪ C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Cl, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-NO<sub>2</sub>

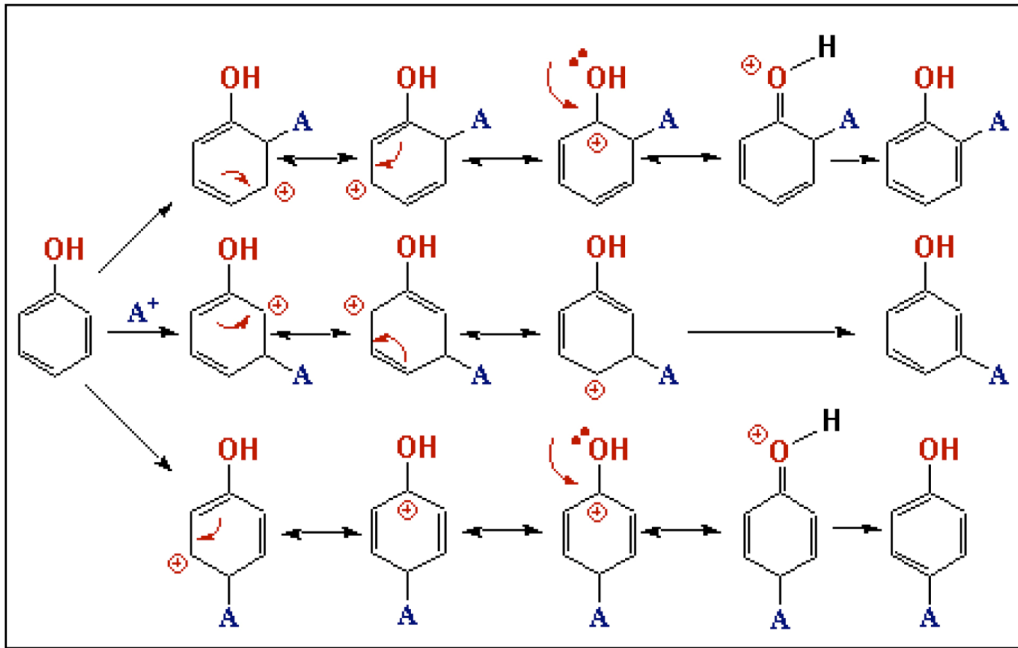
Si la densité électronique diminue avec -R (effet désactivant) par rapport au benzène non substitué, alors la réactivité (la vitesse) diminue.

### La règle de Holleman

Les substituants se classent en deux groupes selon la façon dont ils orientent une substitution.

-I > +M	Groupements <i>o</i> - et <i>p</i> -orienteurs Groupements désactivants	-M, -I	Groupement <i>m</i> -orienteur Groupements désactivants
$\bullet$	-F, -Cl, -Br, -I	$\bullet$	-NO <sub>2</sub> , -SO <sub>3</sub> H, -CN -CHO, -COR, -COOR, -COOH, -COCl
+M > -I et +I	Groupements <i>o</i> - et <i>p</i> -orienteurs Groupements activateurs		
$\bullet$	+M > -I : -OH, -OR, -NH <sub>2</sub> , -NR <sub>2</sub> +I : -R (alkyle), -Ph		

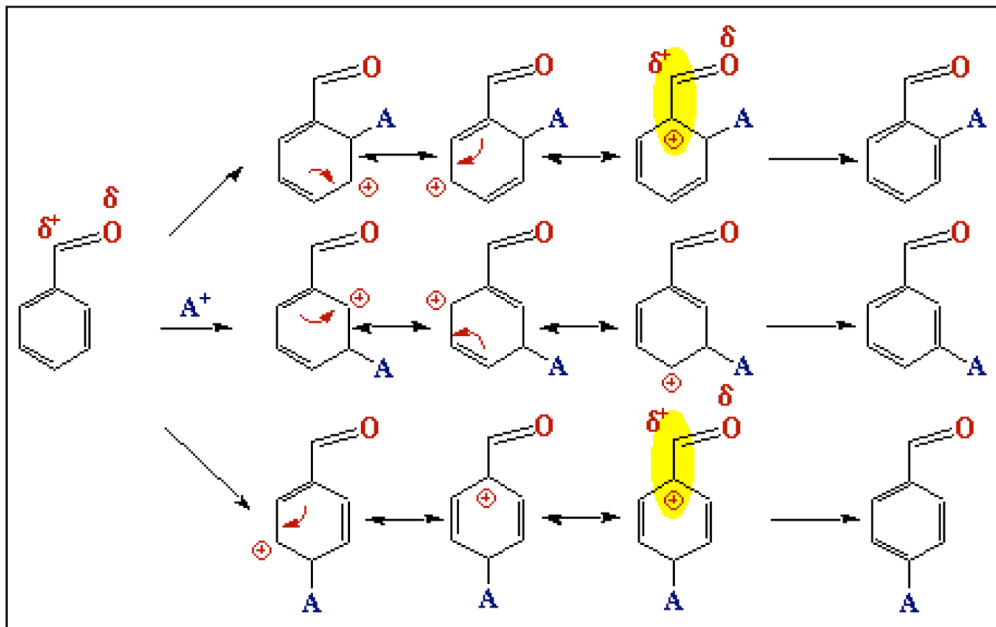
● = -OH (alcool)



Le groupe -OH est donneur par effet mésomère mais accepteur par effet inductif.

Lorsque le second substituant est localisé en positions *ortho* et *para*, la délocalisation du doublet électronique de l'oxygène sur le noyau aromatique permet de compenser la lacune électronique du carbocation intermédiaire : le carbocation intermédiaire est stabilisé par effet mésomère donneur de O.

● = -CHO (aldéhyde)



Le groupe -CHO est accepteur par effet mésomère et par effet inductif ; il a donc un effet désactivant.

Le groupe -carbonyle ne peut pas participer à la délocalisation électronique.

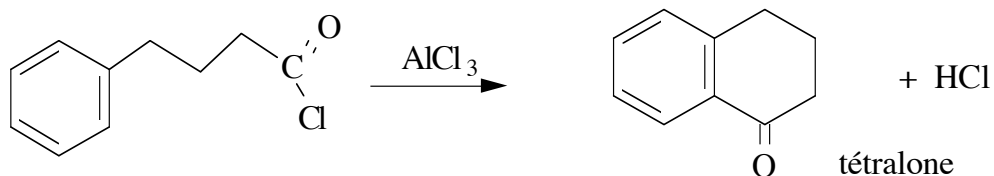
Pour la substitution en *ortho* et en *para*, il existe deux formes particulièrement défavorisées (répulsions électrostatiques  $\delta^+$ , +). Comme les réactions passent par le chemin énergétique le plus favorable, la substitution en position *méta* sera favorisée.

## Bilan des SE<sub>Ar</sub> à partir du benzène

	Electrophile (E <sup>+</sup> )	Réactifs pour former E <sup>+</sup>	Produit final
Halogénéation		Cl <sub>2</sub> + AlCl <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> + FeCl <sub>3</sub> Br <sub>2</sub> + FeBr <sub>3</sub>	
Nitration		HNO <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
Sulfonation		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> fumant ou H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /SO <sub>3</sub>	
Alkylation		RCl + AlCl <sub>3</sub>	
		CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub> + H <sup>+</sup>	
		CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>3</sub> + H <sup>+</sup>	
		(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C-OH + H <sup>+</sup>	
Acylation		$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C} \\ \diagdown \\ \text{Cl} \end{array} + \text{AlCl}_3$	
		$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C} \\   \\ \text{O} \\   \\ \text{R}-\text{C} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} + \text{AlCl}_3$	
Réaction de Gatterman-Koch		CO + HCl → HCOCl + AlCl <sub>3</sub>	

### Acylation intramoléculaire

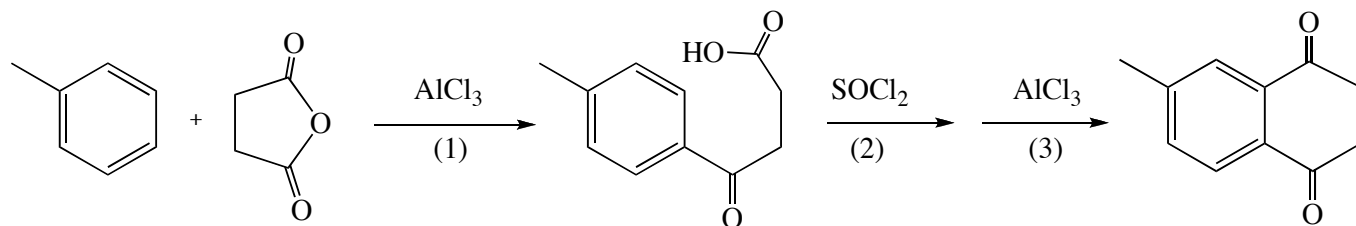
Expliquer la réaction suivante.



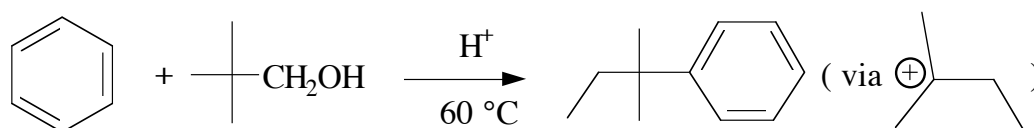


## Acylation intramoléculaire

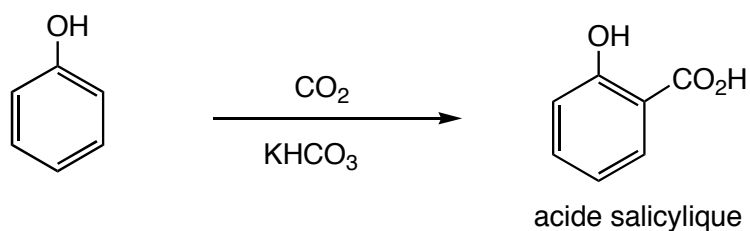
Expliquer la suite de réactions suivante. Donner le mécanisme des réactions 1) et 3).



## Alkylation et réarrangement

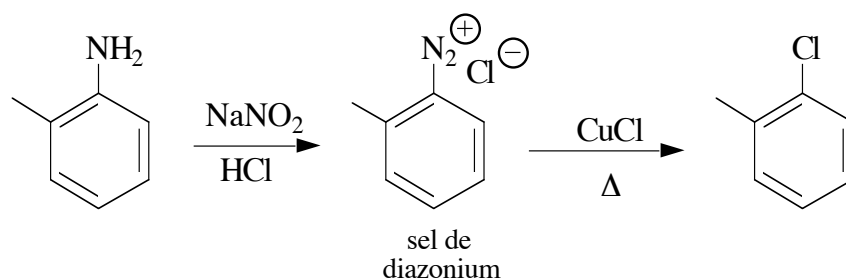


## VIII.4.1. Carbonatation (réaction de Kolbe)

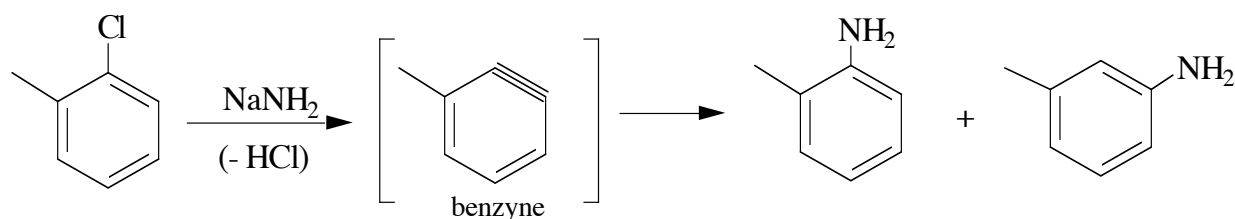


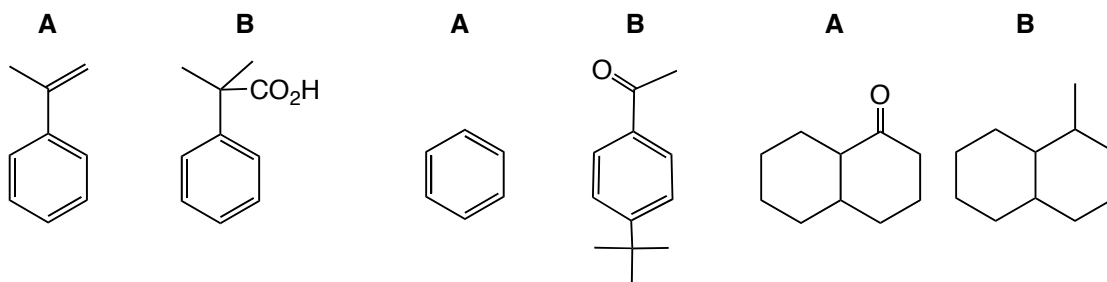
## VIII.5. SUBSTITUTION NUCLEOPHILE EN SERIE AROMATIQUE

## VIII.5.1. Désamination nitreuse (Réaction de Sandmeyer) (cf partie V.1.5 p. 42)

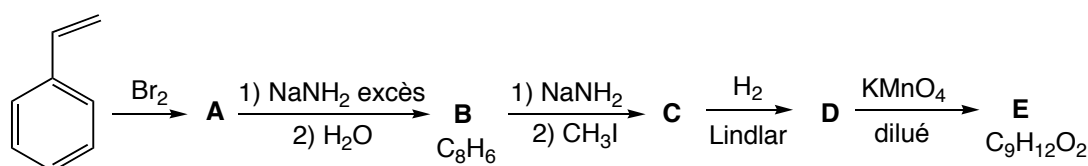


## VIII.5.2. Substitution nucléophile par élimination puis addition



**Exercice** (examen L2 SV du 15/12/2004)Proposer une synthèse des composés **B** à partir de **A**.**Exercice** (examen L2 SV du 15/12/2004)

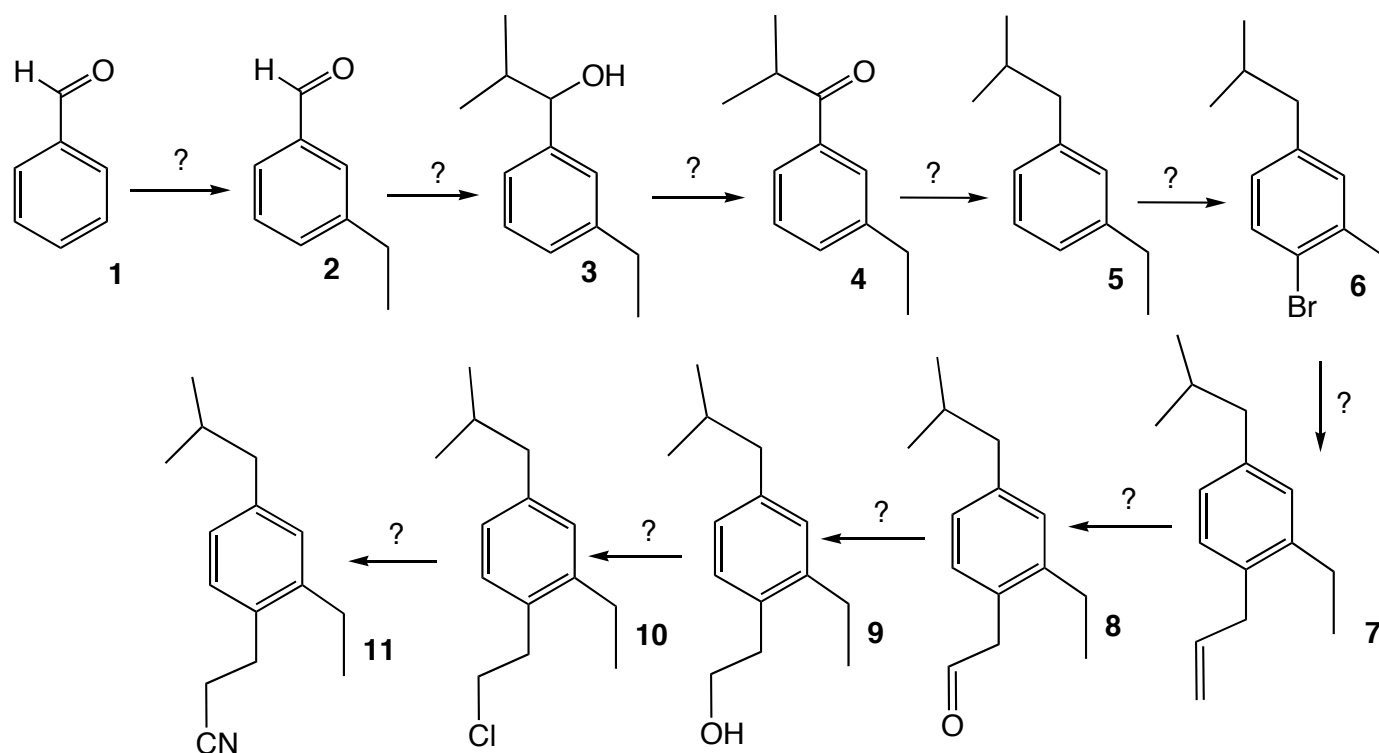
Compléter le schéma réactionnel suivant et donner la structure des composés **A**, **B**, **C**, **D** et **E**. Justifier vos réponses en interprétant les bandes infrarouge caractéristiques des composés **B**, **C**, **D** et **E**. Ecrire le mécanisme de formation de **A** et préciser la stéréochimie des réactions s'il y a lieu.

Données IR caractéristiques**B** :  $\nu = 2110$  (fine, faible)  $\text{cm}^{-1}$ ;  $3306 \text{ cm}^{-1}$  (fine, intense)**D** :  $\nu = 1660$  (moyenne)  $\text{cm}^{-1}$ **C** :  $\nu = 2217$  (fine, faible)  $\text{cm}^{-1}$ **E** :  $\nu = 3600$  (fine, faible)  $\text{cm}^{-1}$ **Exercice** (examen L2 SV du 15/12/2004)

a) Compléter le schéma réactionnel ci-dessous en donnant les réactifs de chacune des étapes.

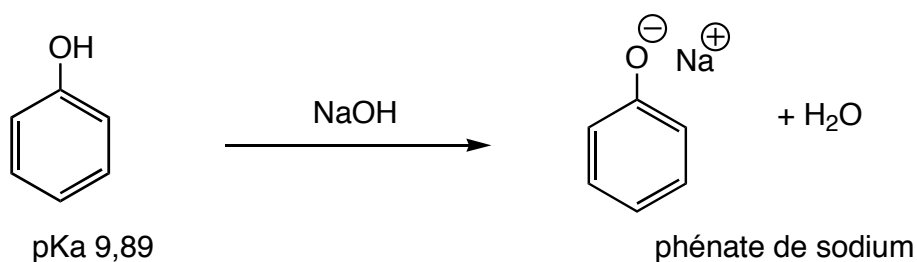
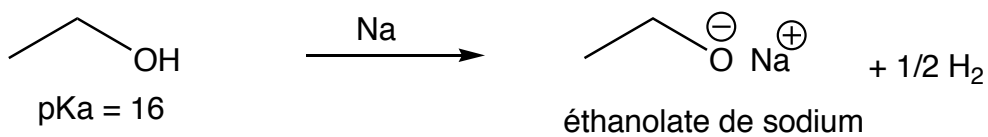
b) A l'aide de la théorie de la mésomérie, expliquer la régiosélectivité de la réaction **1-2**.

c) Indiquer pour chacune des réactions s'il s'agit d'une addition, d'une élimination, d'une substitution, d'une oxydation ou d'une réduction.



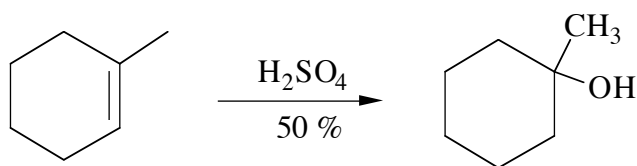
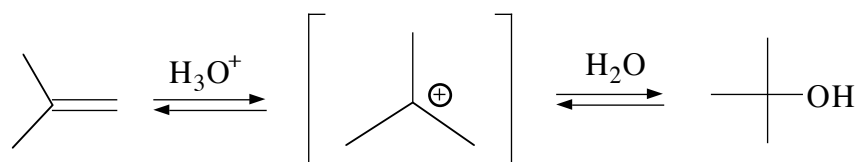
## IX. ALCOOLS, ETHERS

### IX.1. PROPRIETES ACIDES DES ALCOOLS

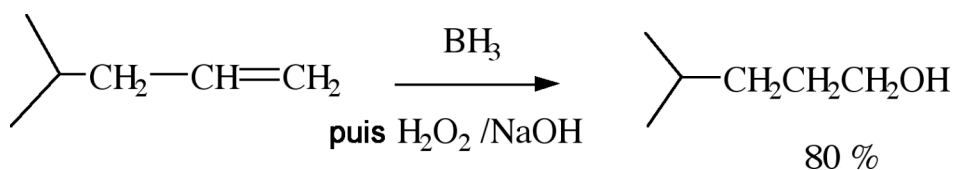


### IX.2. METHODES DE PREPARATION DES ALCOOLS

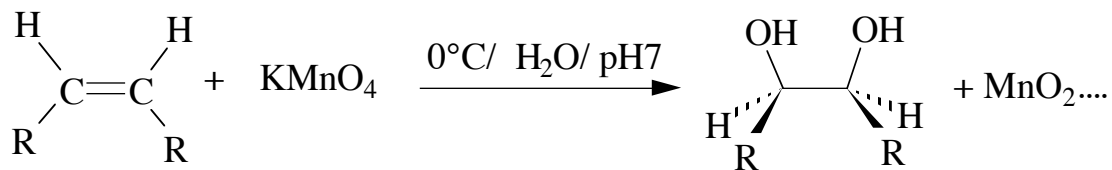
#### IX.2.1. Hydratation des alcènes catalysée par des acides (respect de la règle de Markovnikov)



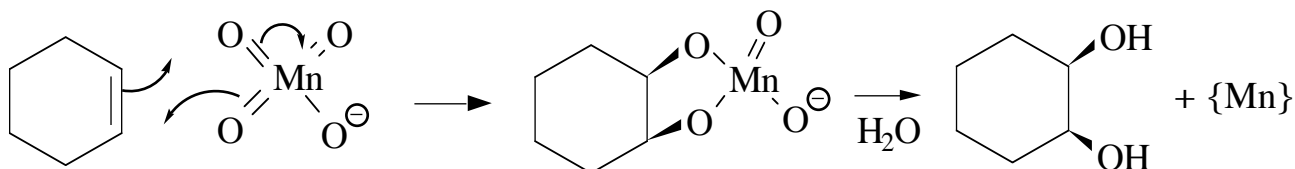
#### IX.2.2. Hydroboration des alcènes (produit anti Markovnikov)



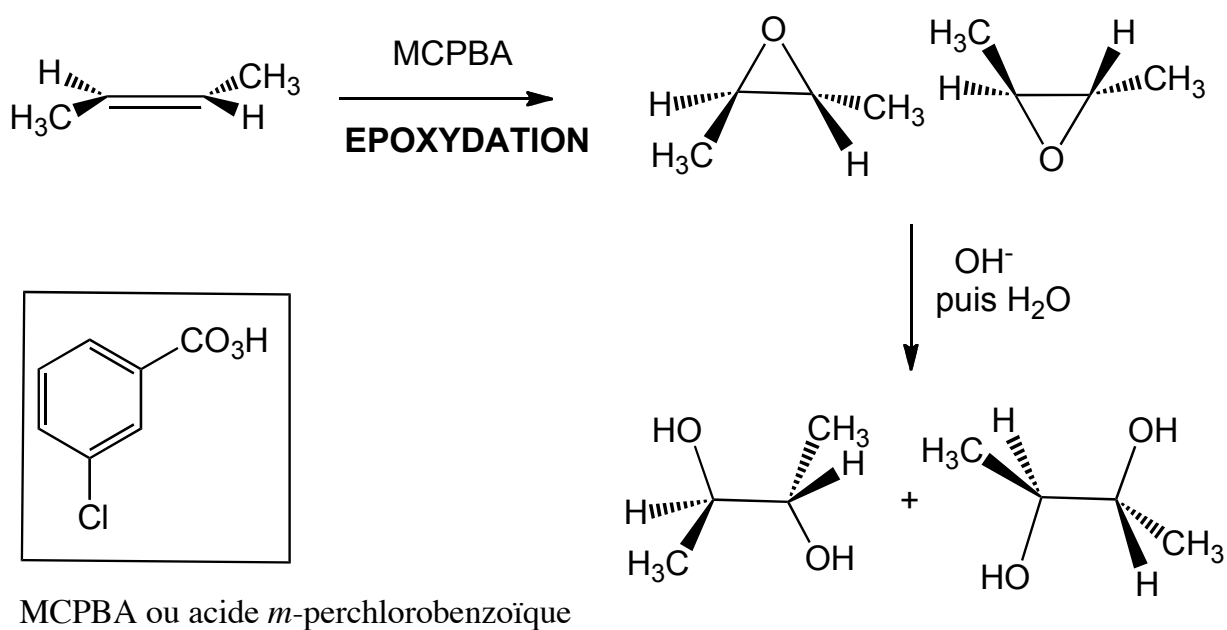
### IX.2.3. Dihydroxylation cis par $\text{KMnO}_4$ ou $\text{OsO}_4 / \text{H}_2\text{O}_2$



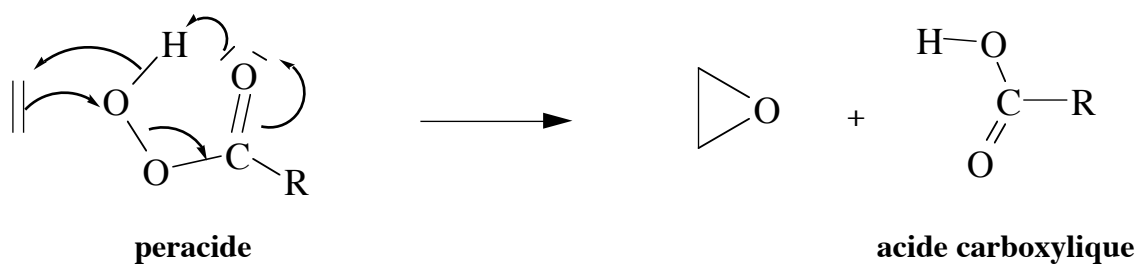
Mécanisme :



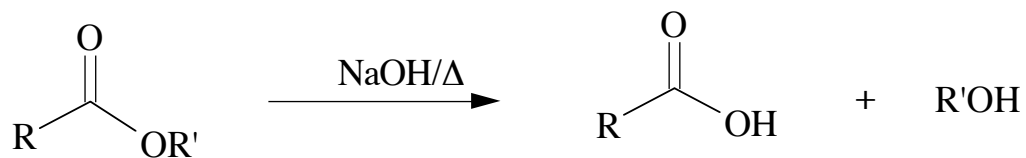
### IX.2.4. Epoxydation puis hydrolyse basique (dihydroxylation trans)



Mécanisme de formation de l'époxyde en présence d'un peracide ( $\text{RCO}_3\text{H}$ ) :

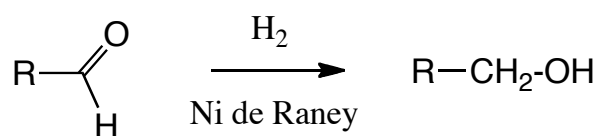
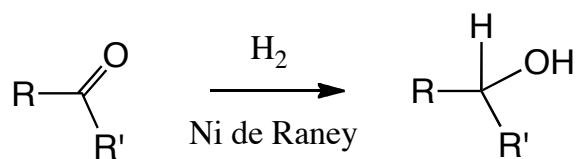


### IX.2.5. Saponification des esters



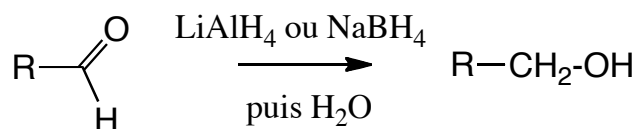
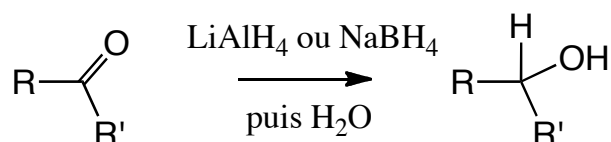
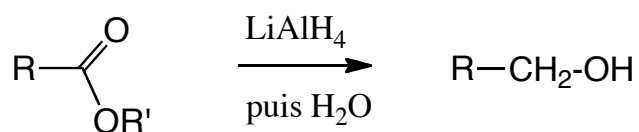
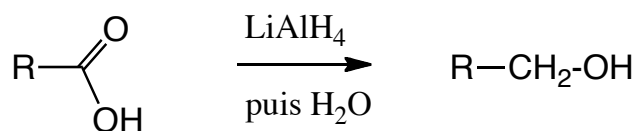
### IX.2.6. Réduction des fonctions carbonylées

#### IX.2.6.1. Par hydrogénation des cétones ou aldéhydes

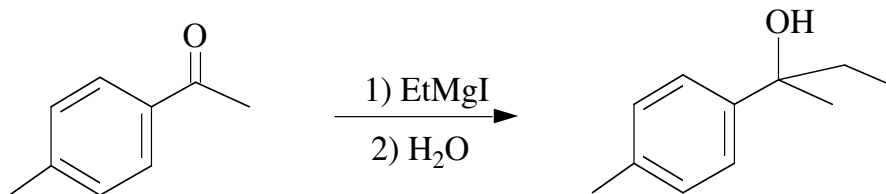


*Nickel de Raney = alliage nickel-aluminium*

#### IX.2.6.2. Par réduction avec les hydrures ( $\text{LiAlH}_4$ ou $\text{NaBH}_4$ )

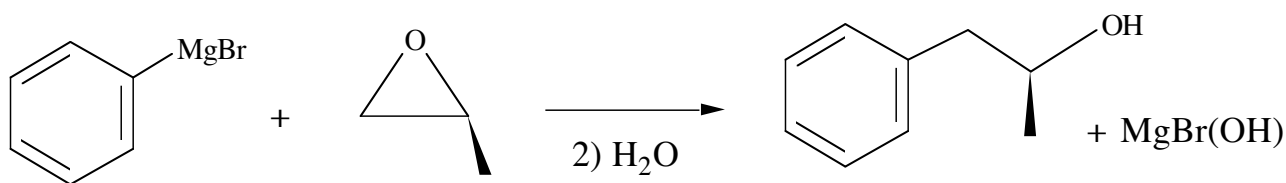


### IX.2.7. Action d'un organomagnésien sur un aldéhyde, une cétone ou un ester



*cf partie VI) LES ORGANOMÉTALLIQUES*

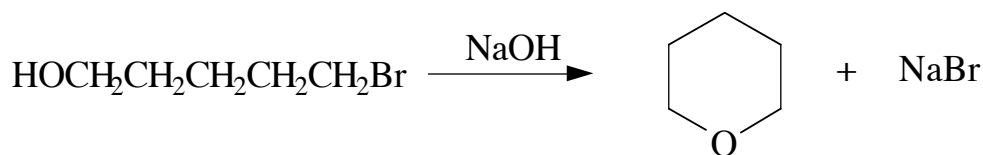
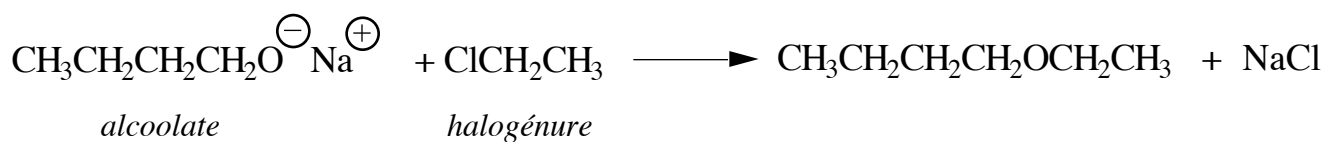
### IX.2.8. Action d'un magnésien sur un époxyde



↑ ouverture en anti sur le côté le moins encombré

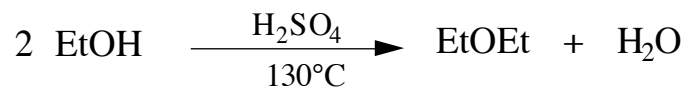
## IX.3. METHODE DE PREPARATION DES ETHERS

### IX.3.1. Synthèse de Williamson (= substitution nucléophile)



Proposer un mécanisme pour la réaction

### IX.3.2. Déshydratation des alcools



Proposer un mécanisme pour cette réaction

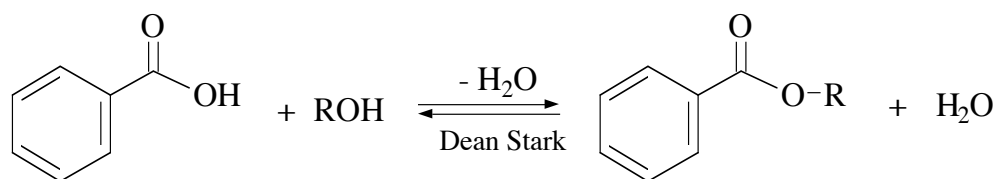
## IX.4. REACTIVITE DES ALCOOLS

**IX.4.1. Préparation des halogénures par réaction avec HX, PX<sub>3</sub>, PCl<sub>5</sub> ou SOCl<sub>2</sub> (au départ d'alcools, d'acides carboxyliques)**

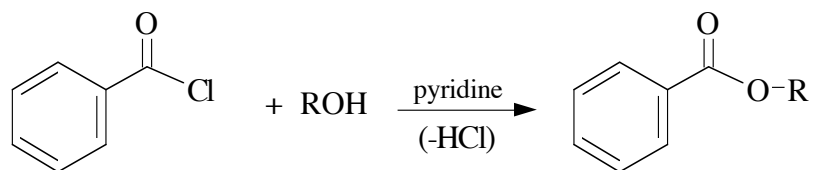
*cf partie V.1.4) LES HALOGÉNURES*

### IX.4.2. Estérification

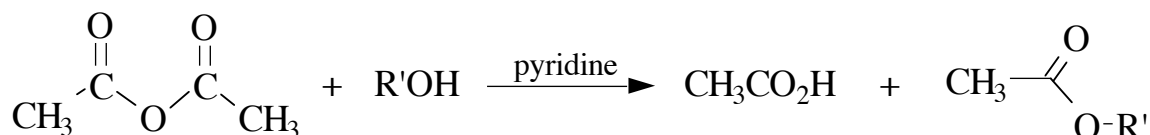
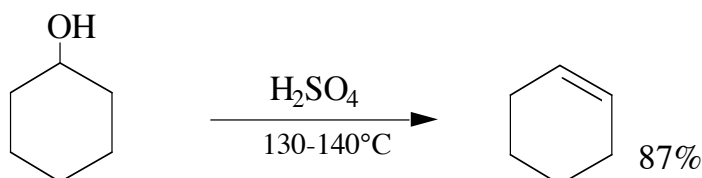
#### IX.4.2.1. A partir des acides carboxyliques



#### IX.4.2.2. A partir des chlorures d'acides

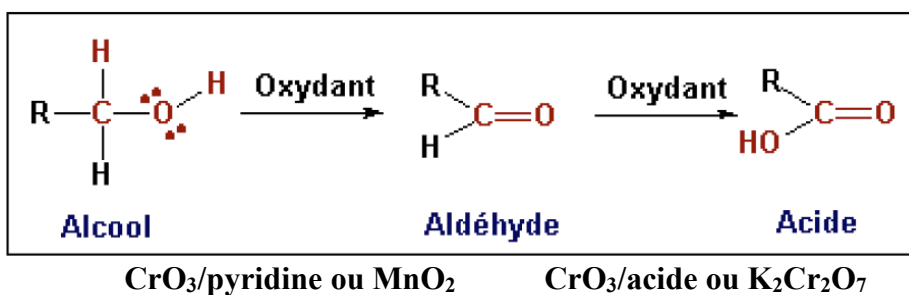
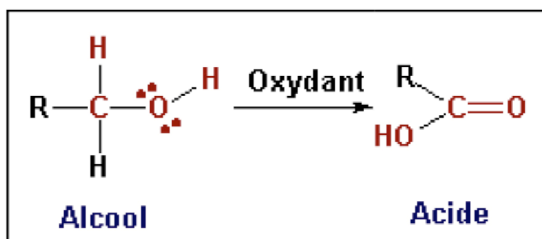
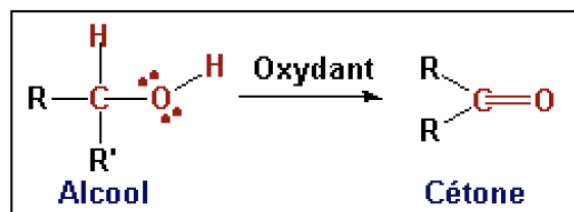


## IX.4.2.3. A partir des anhydrides d'acides

IX.4.3. Déshydratation des alcools en alcènes (cours sur les éliminations E<sub>1</sub>/E<sub>2</sub>)

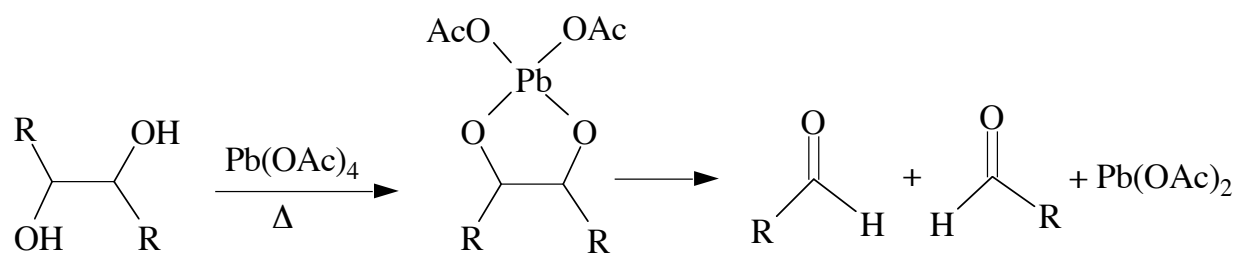
## IX.4.4. Oxydation des alcools en aldéhyde, acide ou cétone

Alcool primaire

Alcool primaire ( $\text{CrO}_3/\text{acide}$  ou  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ )Alcool secondaire ( $\text{CrO}_3/\text{acide}$  ou  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ )

Remarque :  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  est un oxydant fort et non sélectif. Utilisé avec un alcool primaire, il ne permet pas d'isoler l'aldéhyde car celui-ci est trop facilement oxydable en acide carboxylique.



**IX.4.5. Coupure des diols par  $\text{Pb}(\text{OAc})_4$** 

## X. ALDEHYDES ET CETONES

### X.1. METHODES DE PREPARATION DES CETONES

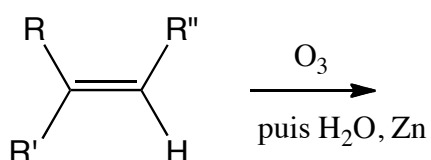
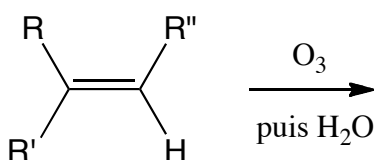
#### X.1.1. Par réaction d'un magnésien sur un nitrile

*cf partie VI.2.5) LES ORGANOMÉTALLIQUES*

#### X.1.2. Par acylation

*cf partie VIII.4) SUBSTITUTION ÉLECTROPHILE AROMATIQUE (Ar + RCOCl / AlCl<sub>3</sub>)*

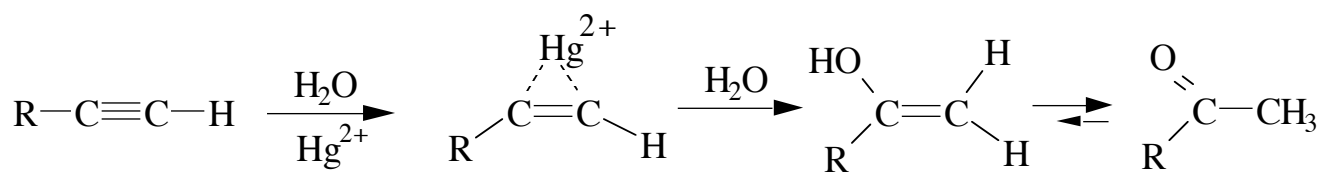
#### X.1.3. Par ozonolyse des alcènes



#### X.1.4. Par oxydation des alcools (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, CrO<sub>3</sub> ou MnO<sub>2</sub>)

*cf partie IX.4.5 OXYDATION DES ALCOOLS EN ALDÉHYDE, ACIDE OU CÉTONE*

#### X.1.5. Par hydratation d'alcynes selon Markovnikov



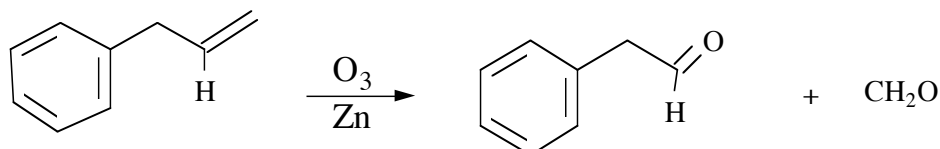
TAUTOMÉRIE CÉTO-ÈNOL

## X.2. METHODES DE PREPARATION DES ALDEHYDES

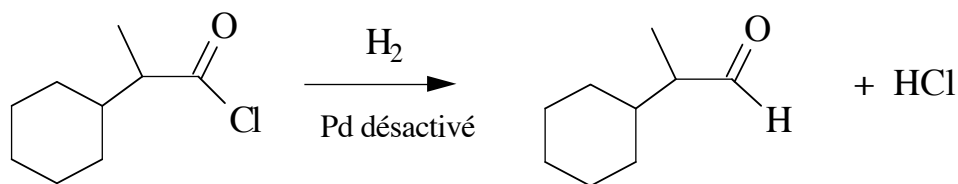
### X.2.1. Par oxydation douce d'alcools primaires avec $\text{CrO}_3$ -pyridine ou $\text{MnO}_2$

*cf partie IX.4.5 OXYDATION DES ALCOOLS EN ALDÉHYDE, ACIDE OU CÉTONE*

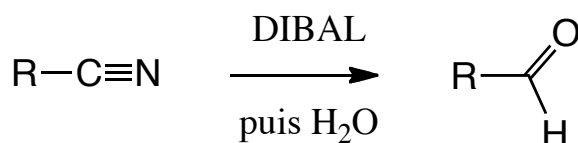
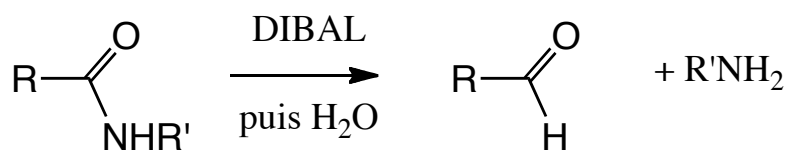
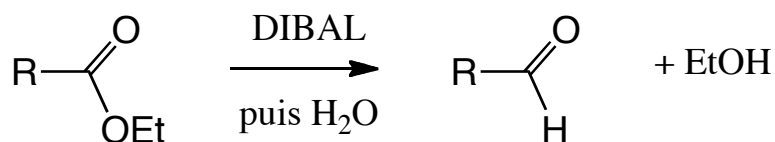
### X.2.2. Par ozonolyse ( $\text{O}_3$ puis $\text{Zn}/\text{H}_2\text{O}$ )



### X.2.3. Par hydrogénation d'un chlorure d'acide (réduction de Rosenmund)



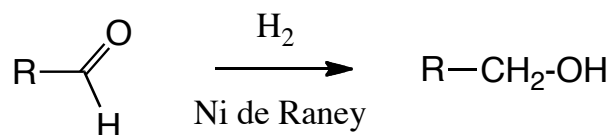
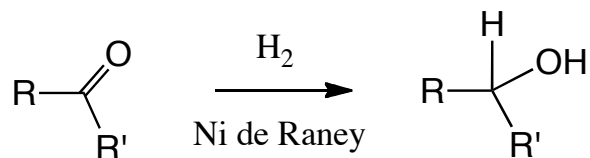
### X.2.4. Par réduction d'esters, d'amides ou de nitriles par le DIBAL



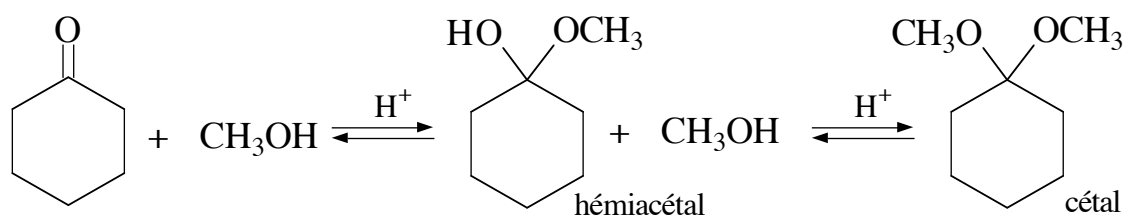
Le DIBAL (diisobutylaluminium hydrure) ne réduit pas les oléfines, les groupements nitro, les halogénures, les fonctions acides carboxyliques.

### X.3. REACTIVITE DES CETONES ET ALDEHYDES

#### X.3.1. Hydrogénation des cétones ou aldéhydes (voir les alcools IX.2.6.1)

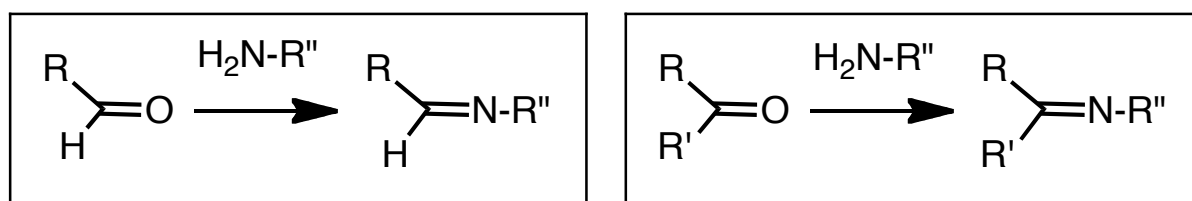


#### X.3.2. Addition d'alcool

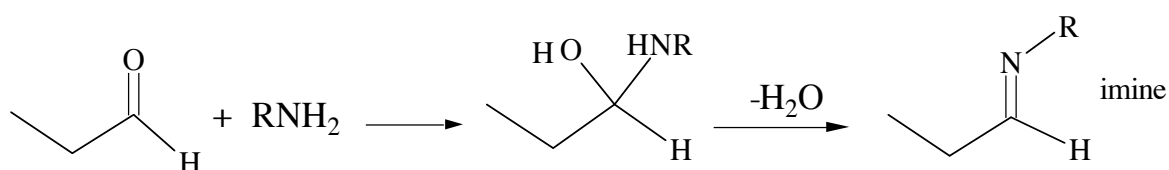


Proposer un mécanisme pour cette réaction

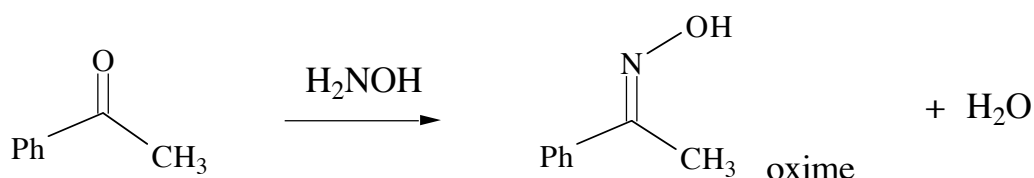
### X.3.3. Addition des amines primaires ou de l'hydrazine



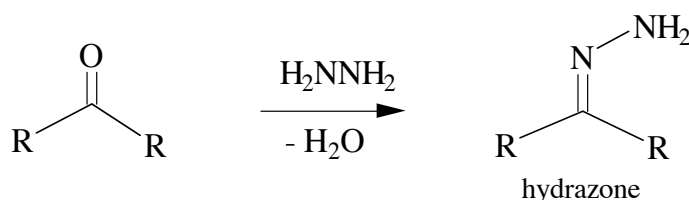
Les amines primaires se condensent sur les cétones ou aldéhydes pour donner des imines. Cette réaction est facilitée par la présence d'une trace de base ou d'un acide de Lewis et se fait souvent dans un appareil de Dean Stark. En présence d'un excès d'eau et en milieu acide, les imines redonnent les cétones correspondantes.



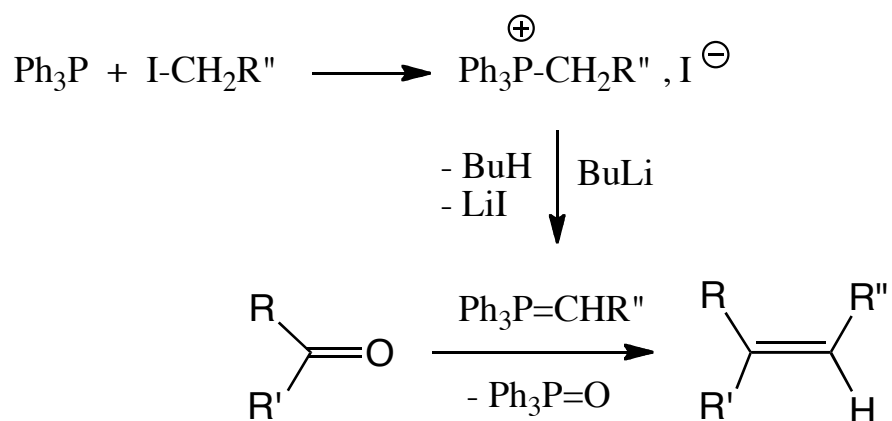
L'hydroxylamine conduit aux oximes.



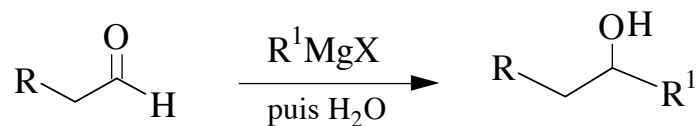
L'hydrazine conduit aux hydrazones.



### X.3.4. Réaction avec les ylures du phosphore (réaction de Wittig)



### X.3.5. Réactions avec les magnésiens

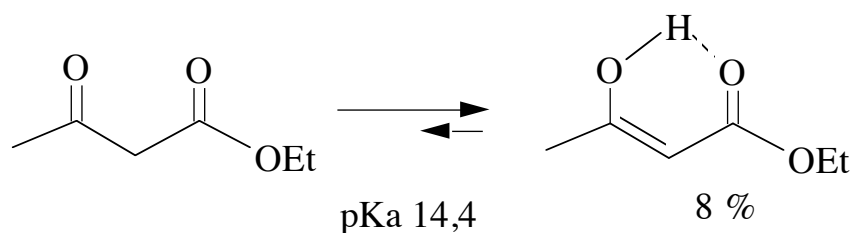


### X.3.6. Oxydation des aldéhydes en acides

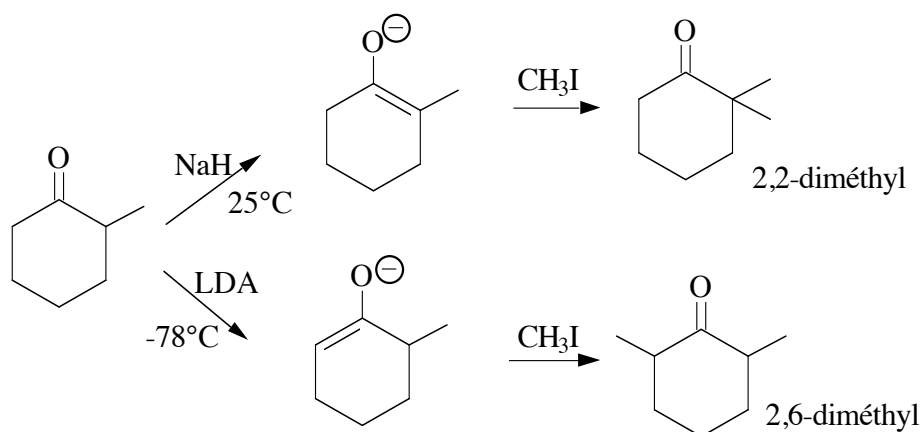
*cf partie IX.4.5 OXYDATION DES ALCOOLS EN ALDÉHYDE, ACIDE OU CÉTONE*

## X.4. REACTIVITE DES CETONES ET ALDEHYDES EN POSITION $\alpha$

### X.4.1. Equilibre céto-énolique favorisé par catalyse acide ou basique



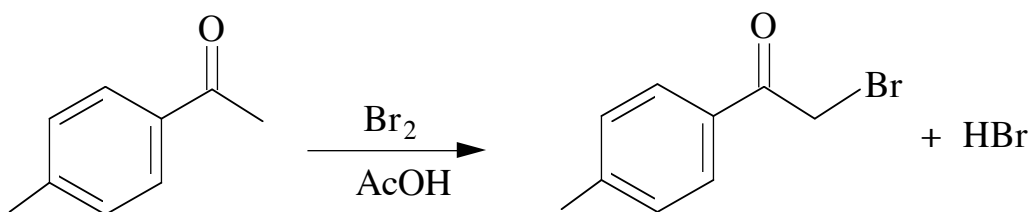
### X.4.2. Alkylation des énolates



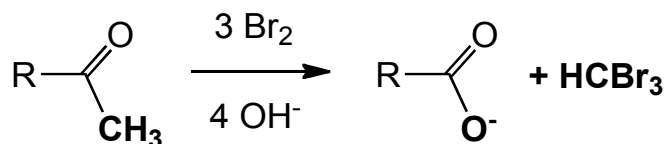
*LDA ou diisopropylamide de lithium  $(i\text{Pr})_2\text{N}^-\text{Li}^+$*

### X.4.3. Halogénéation en $\alpha$

\* **Par catalyse acide** : en milieu acide, un halogène réagit avec une cétone énolisable pour conduire au produit monohalogéné correspondant. Le produit halogéné empêchant l'énolisation, la réaction s'arrête généralement à ce stade.



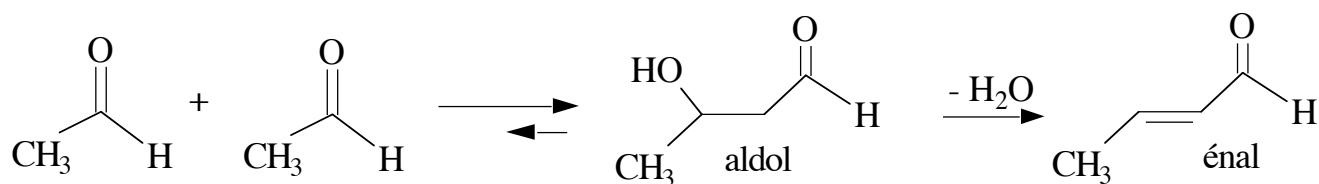
\* **Par catalyse basique** : La réaction des cétones et des aldéhydes énolisables avec un halogène ( $\text{Br}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{I}_2$ ) en milieu basique, conduit aux produits de polyhalogénéation, voire à la coupure de la liaison C-C pour donner l'acide carboxylique (**réaction haloforme**).



Proposer un mécanisme pour cette réaction

#### X.4.4. Condensation aldolique (= aldolisation)

Un aldéhyde énolisable se condense en milieu basique pour donner un aldol qui se déshydrate facilement en énal (aldéhydes  $\alpha, \beta$ -insaturés).



Proposer un mécanisme pour cette réaction

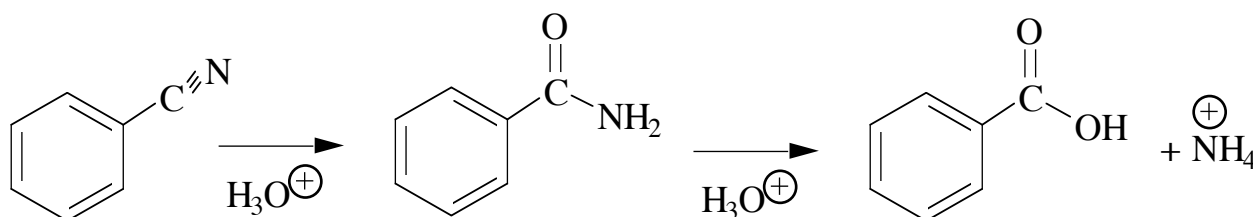


## XI. ACIDES ET DERIVES

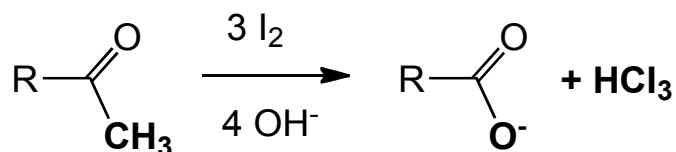
### XI.1. METHODES DE PREPARATION DES ACIDES

XI.1.1. Par saponification d'esters (voir chapitre des alcools IX.2.5)

XI.1.2. Par hydrolyse de nitriles ou d'amides



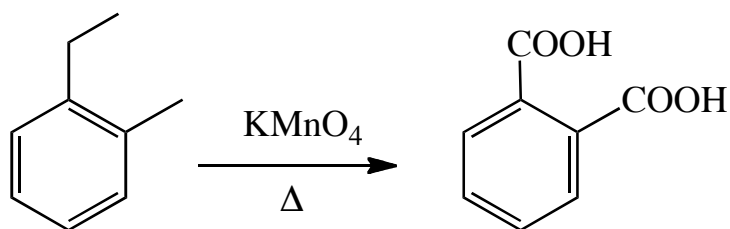
XI.1.3. Par réaction iodoforme (voir réactivité des cétones X.4.3)



XI.1.4. Par oxydation

XI.1.4.1. De la chaîne latérale d'un aromatique avec  $KMnO_4$  ou  $K_2Cr_2O_7$

Si plusieurs chaînes latérales sont présentes, alors **elles seront toutes coupées après le premier carbone**. On obtiendra ainsi autant de fonctions acide ( $-COOH$ ) que de chaînes carbonées.

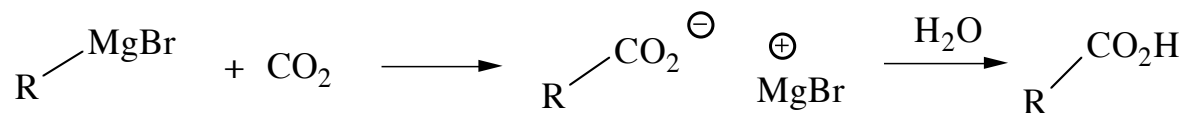


*cf partie VIII.3 OXYDATION DES HYDROCARBURES AROMATIQUES*

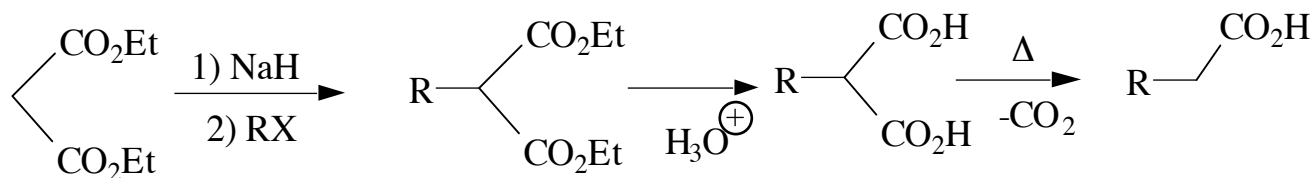
### XI.1.4.2. D'alcools primaires ou d'aldéhydes par CrO<sub>3</sub> en milieu acide

cf partie IX.4.5 OXYDATION DES ALCOOLS EN ALDÉHYDE, ACIDE OU CÉTONE

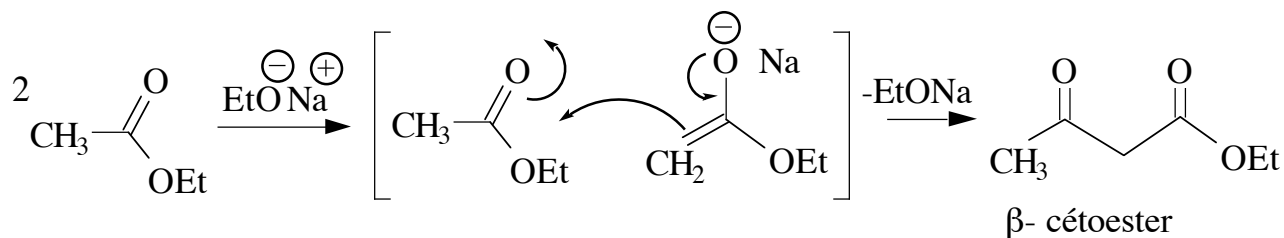
### XI.1.5. Par carbonatation de magnésiens



### XI.1.6. Par synthèse malonique



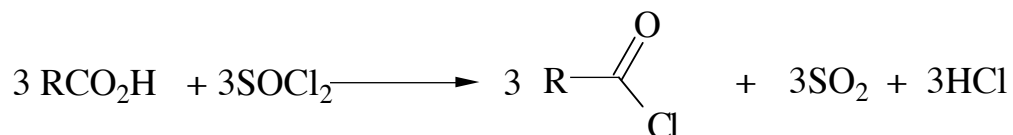
### XI.1.7. Par condensation de Claisen



## XI.2. REACTIVITE DES ACIDES CARBOXYLIQUES ET DE SES DERIVES

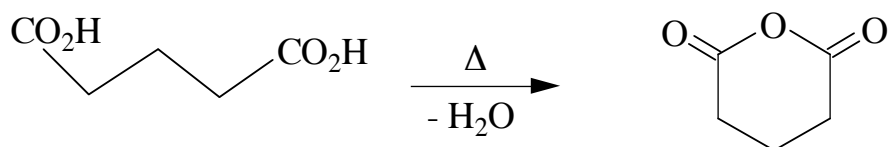
### XI.2.1. Préparation des chlorures d'acides

Les acides carboxyliques sont très souvent transformés en chlorures d'acides beaucoup plus réactifs, pour former des esters ou amides par réactions avec des alcools ou des amines. Les réactifs de chloration utilisés sont classiquement :  $\text{SOCl}_2$ ,  $(\text{COCl})_2$ ,  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{PCl}_5$ .



### XI.2.2. Préparation des anhydrides d'acides

De la même façon que précédemment, les anhydrides sont préférés aux acides carboxyliques car ils sont plus réactifs que ceux-ci. Leur préparation peut se faire par déshydratation des acides carboxyliques à chaud ou par chauffage dans l'anhydride acétique.



### XI.2.3. Réduction par les hydrures

Les acides carboxyliques et les esters sont réduits en alcools par  $\text{LiAlH}_4$ , tandis que les amides et les nitriles sont réduits en amines.

