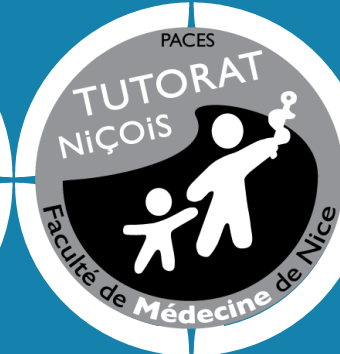


**MARIOKNIKOV**



**LUIGINDUCTIF**

# **NOMENCLATURE, STÉRÉO- ISOMÉRIE ET EFFET ÉLECTRONIQUE**

Reprends diapo 1 et 2  
Ronéo 1 à ronéo 3 p4

# PRESENTATION DE LA MATIERE

**PROFESSEUR Azoulay** : depuis 2015, soit 4 ans

**TUTEURS** : M.Nevraxe & Plante\_organique

**ORGA** : S1, UE1, 2<sup>ème</sup> matière du sujet

**POINTS** : 8 QCMs valant chacun 5 points soit un total de 40 points ; ce qui n'est pas négligeable sur un semestre où on met en jeu 600 points.

**COURS** : 8 de 2h chacun, le dernier étant une Séance de Révision (SDR).

**IMPASSE ?**

**COMMENT LA TRAVAILLER ?**



# RÉPONSE PROFESSEUR

« Je ne compte pas modifier le contenu de mon cours mais je vais essayer de l'aborder un peu différemment en faisant plus d'exercices en direct. Vous pouvez m'envoyer vos supports que vous communiquerez pour que je les regarde. idem pour vos exos que je m'assure au préalable qu'il n'y ait pas d'erreur dans l'énoncé ou la correction. »



# PROGRAMME TUT' RENTREE



**COURS 1** : Nomenclature, stéréoisomérisation (R/S ; Z/E) et effet électronique (ronéo 1 à ronéo 3 p4) + socrative

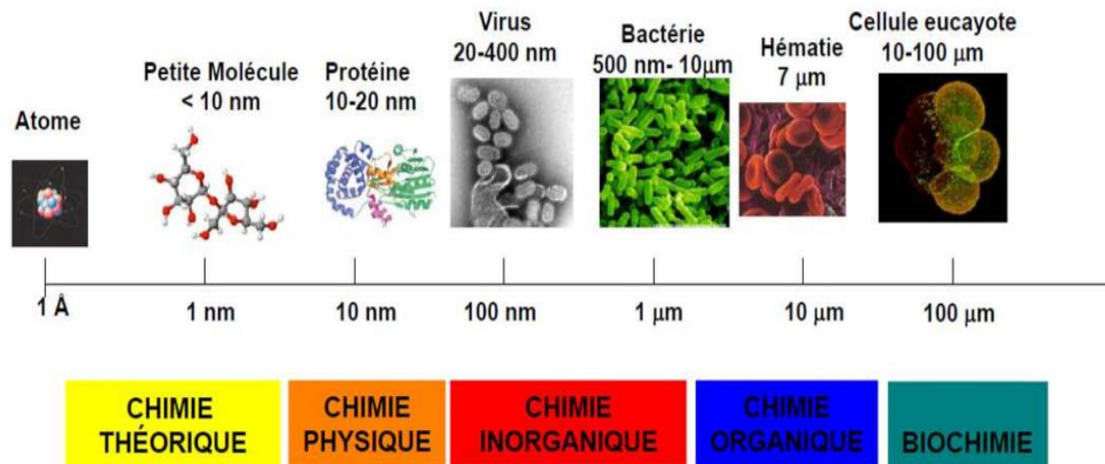
- quand ce cours aura été fait aux trois groupes une fiche et un DM sortiront dans le Centre de Téléchargement ++

**COURS 2** : Réactivité des alcanes, substitutions nucléophiles, éliminations et acide/base (ronéo 3 p5 à ronéo 5 p8) + socrative

- quand ce cours aura été fait aux trois groupes une fiche et un DM sortiront dans le Centre de Téléchargement ++

**COURS 3** : DM type concours sur les cours 1 et 2 (mis en ligne sur le forum) et sa correction

# INTRODUCTION



<sup>1</sup> H																	<sup>3</sup> He
<sup>3</sup> Li	<sup>4</sup> Be											<sup>5</sup> B	<sup>6</sup> C	<sup>7</sup> N	<sup>8</sup> O	<sup>9</sup> F	<sup>10</sup> Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Uub	Uut	Uuq	Uup	Uuh	Uus	Uuo

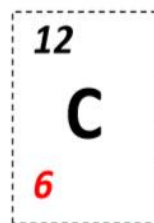
■ composent 98% de la masse totale de tout organisme vivant

# LA STRUCTURE DU CARBONE

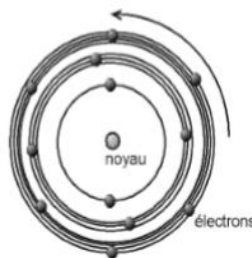


## Le Carbone : rappel

Nombre de masse

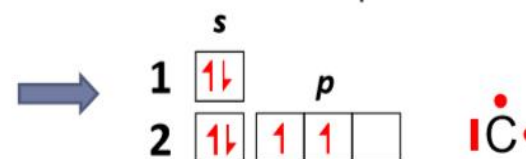


Numéro atomique

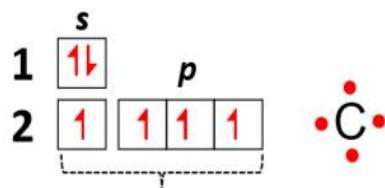


Pseudo-modèle de Bohr

Configuration électronique à l'état fondamental :  $1s^2 2s^2 2p^2$

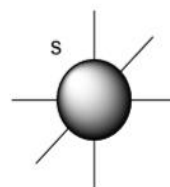


mais 4 liaisons identiques  $\Rightarrow$  un état de valence où quatre orbitales de même énergie:

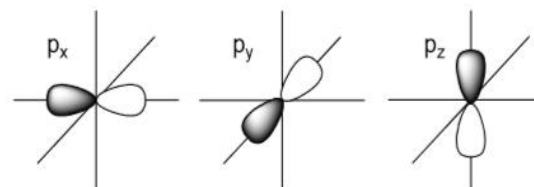


orbitales atomiques (OA) : 1  $s$  et 3  $p$

1 orbitale  $s$



3 orbitales  $p$





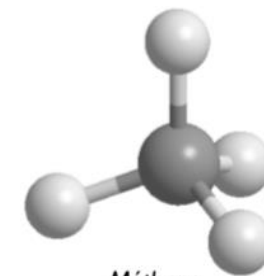
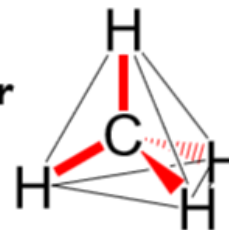


# HYBRIDATION SP<sup>3</sup>

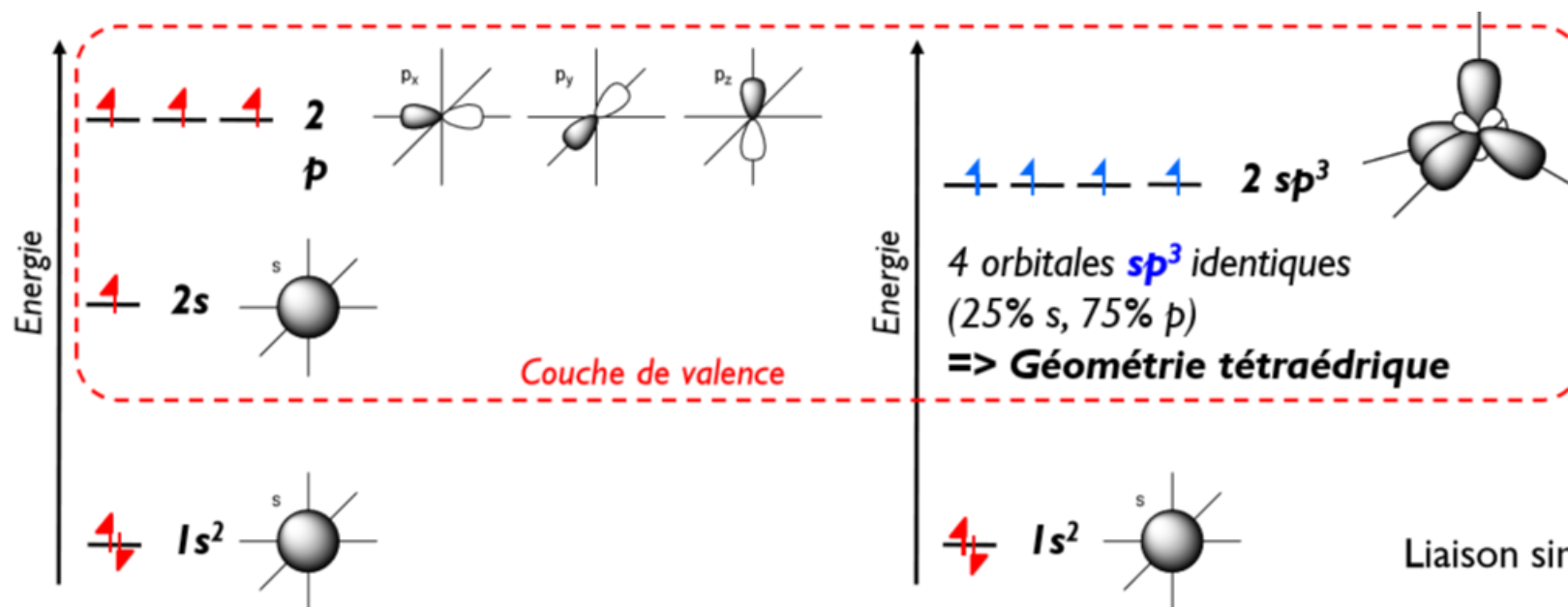
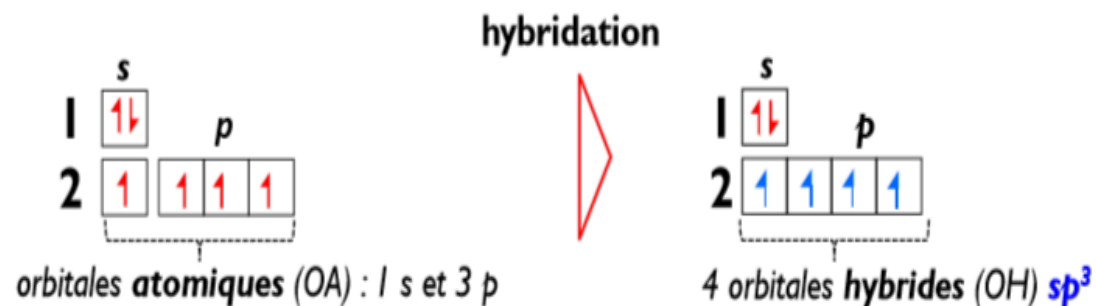
**Tétraèdre régulier**

(109,25° au centre)

groupe VSEPR **AX<sub>4</sub>**



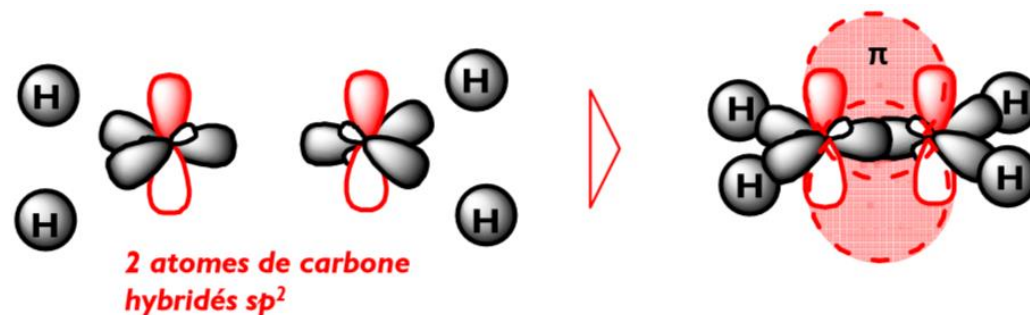
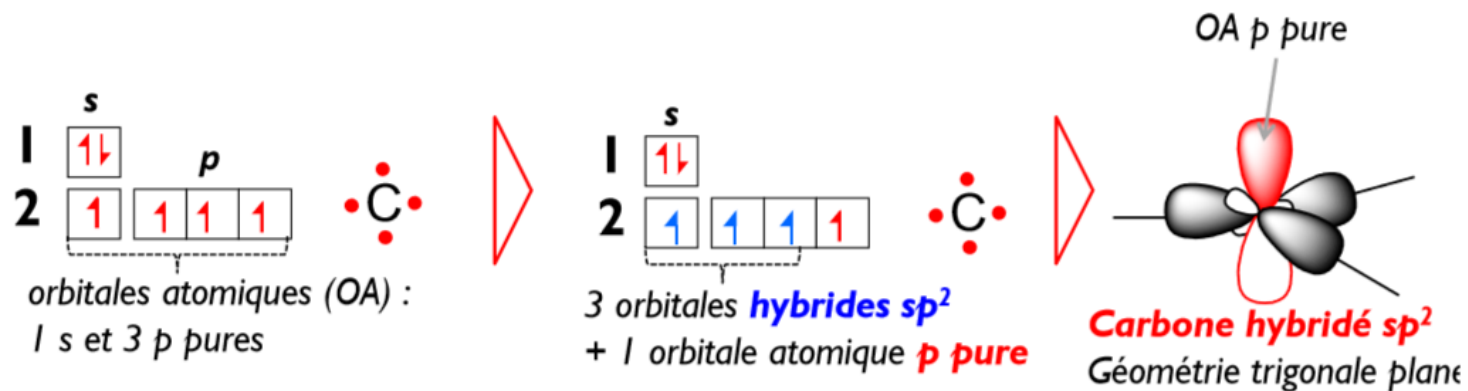
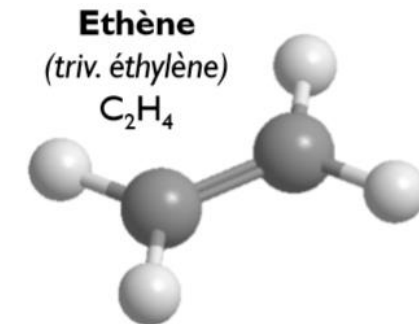
Méthane  
CH<sub>4</sub>





# HYBRIDATION SP<sup>2</sup>

Molécule plane où les atomes de carbone appartiennent au groupe VSEPR **AX<sub>3</sub>**  
⇒ définit une géométrie **trigonale plane** avec un angle au centre de 120°  
⇒ nécessite donc **3 directions indifférenciées**.



La **double liaison** résulte de la somme de :

- 1 **liaison simple (s)** par recouvrement de 2 OH  $sp^2$
- 1 **système  $\pi$**  par recouvrement latéral des 2 OA p pures





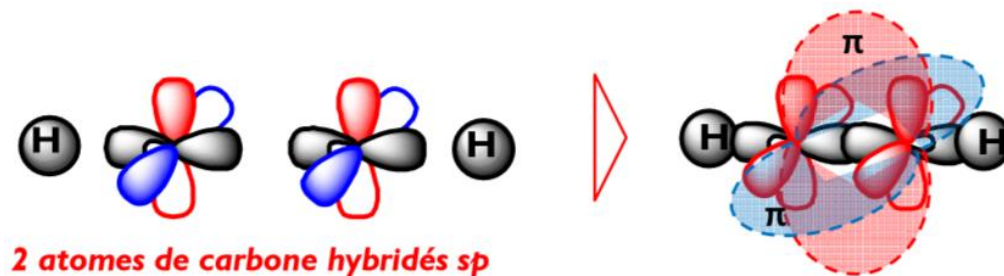
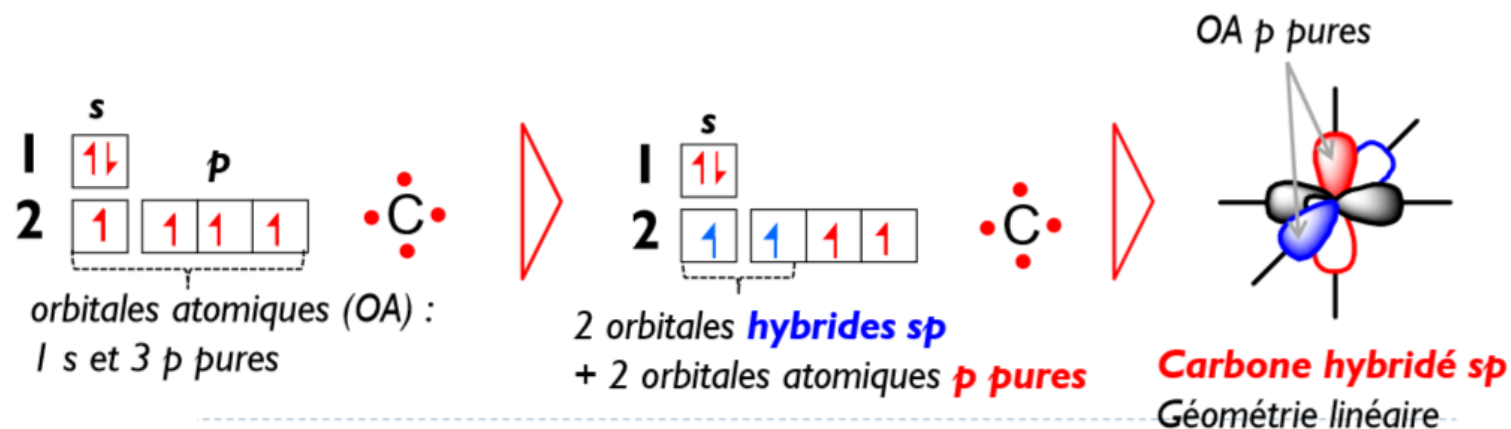
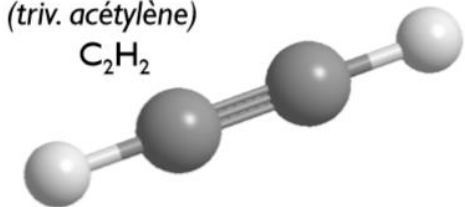
# HYBRIDATION SP

Molécule où les atomes de carbone appartiennent au groupe VSEPR **AX<sub>2</sub>**

⇒ définit une géométrie **linéaire**

⇒ nécessite donc **2 directions indifférenciées**.

**Ethyne**  
(triv. acétylène)  
 $C_2H_2$

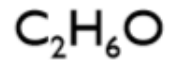


La **liaison triple** résulte de la somme de :

- 1 **liaison simple (s)** par recouvrement de 2 OH **sp**
- 2 **systèmes π** par recouvrement latéral de 2 paires d'OA **p pures**

# LES DIFFERENTS TYPES DE REPRESENTATION

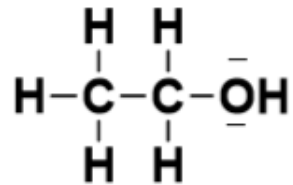
Exemple : l'éthanol



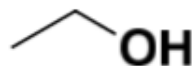
La **formule brute** : elle donne la composition élémentaire



La **formule semi-développée** : elle fait apparaître le squelette carboné et les fonctions chimiques



La **formule développée plane** : elle fait apparaître toutes les liaisons et on peut matérialiser les doublets non liants (= représentation de Lewis)



La **formule topologique** : le **squelette carboné** apparaît sous forme d'une ligne brisée, et seuls les **H fonctionnels** sont matérialisés

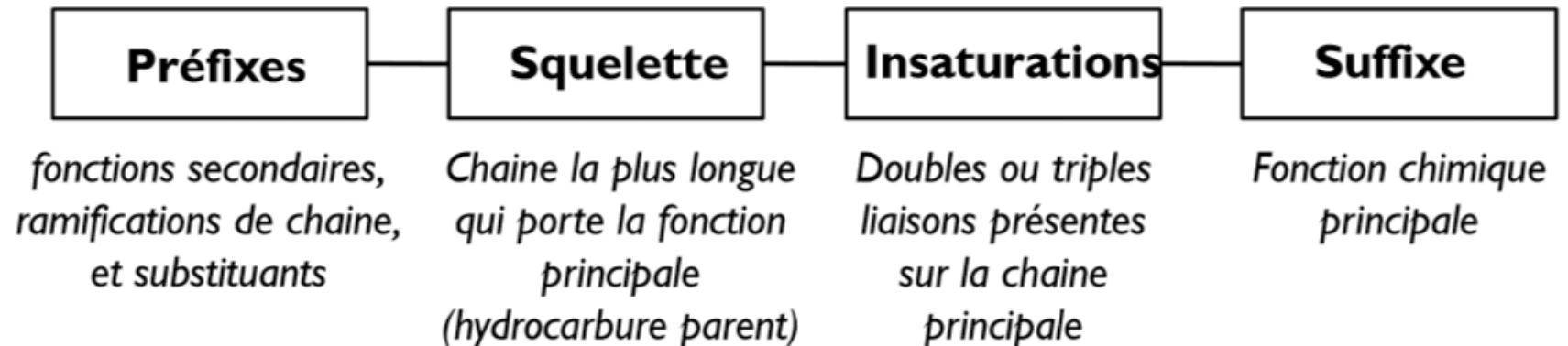
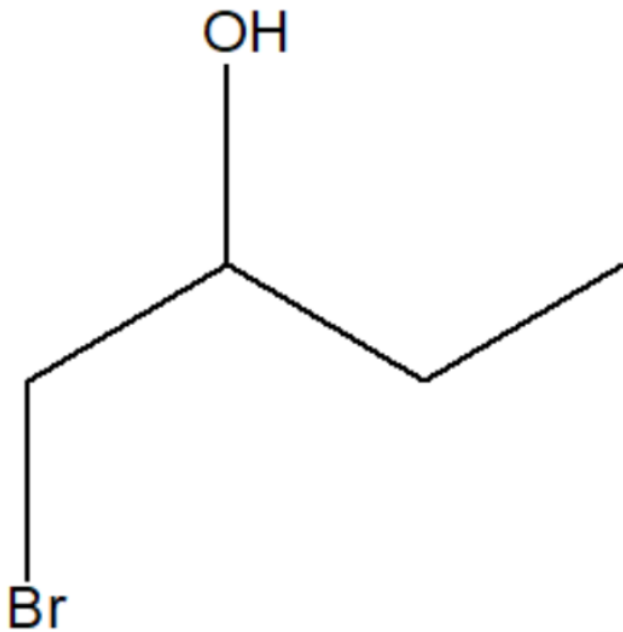


# NOMENCLATURE

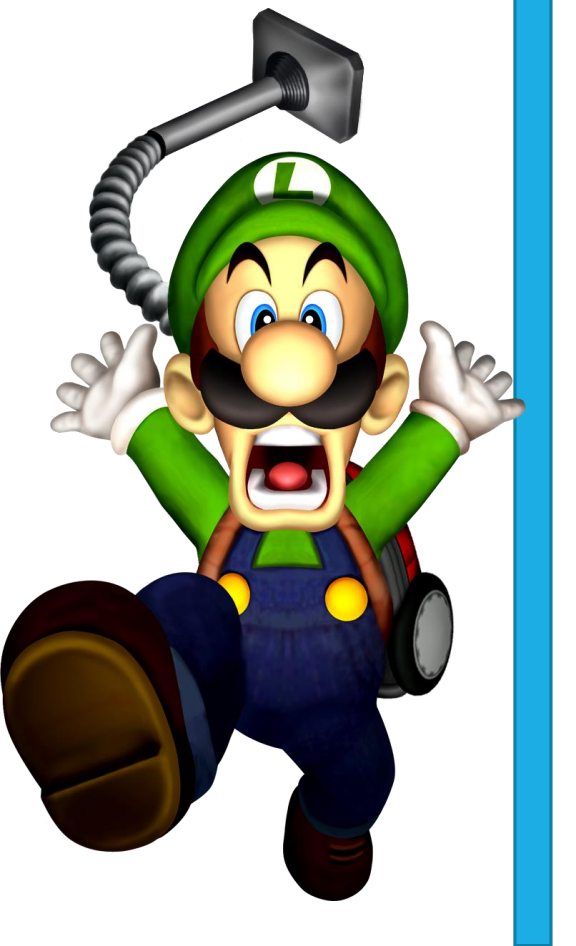
IUPAC

Etablir le nom d'une molécule nécessite :

1. de déterminer les **fonctions chimiques** et d'en déduire la fonction principale
2. de déterminer le squelette carboné, ses insaturations et ses ramifications
3. de **numéroter** fonctions chimiques secondaires, insaturations et substituants avec les **indices les plus petits possibles**
4. d'établir le nom final selon le schéma suivant en donnant les préfixes dans l'ordre alphabétique



# LES FONCTIONS CHIMIQUES






Classe	Formule	Suffixe	Préfixe
Acide carboxylique	$\text{R}-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$	-oïque	Carboxy
Ester	$\text{R}-\text{C}(=\text{O})\text{O}-\text{R}_2$	-oate	Alkyloxycarbonyle
Amide	$\text{R}-\text{C}(=\text{O})\text{NH}_2$	-amide	Carbamoyle
Aldéhyde	$\text{R}-\text{C}(=\text{O})\text{H}$	-al	Formyle
Cétone	$\text{R}-\text{C}(=\text{O})\text{R}_2$	-one	Oxo
Alcool	$\text{R}-\text{OH}$	-ol	Hydroxy
Amine	$\text{R}-\text{NH}_2$	-amines	Alkyloxy
Alcène	$\text{R}_2\text{C}=\text{CR}_3$	-ène	Alkényle
Alcane	$\text{R}-\text{H}$	-ane	Alkyle



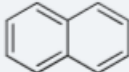
**Fonction chimique (=groupe fonctionnel) :** un ensemble de propriétés portés par un atome ou un groupe structuré d'atomes (acide, base..)

La flèche bleue indique les fonctions du moins au plus prioritaire

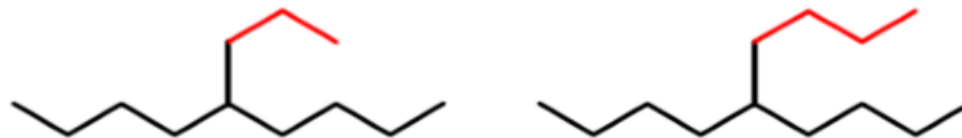
# LES HYDROCARBURES

Quand la formule brute correspond à  $C_nH_{2n+2} \Rightarrow$  hydrocarbure saturé ou **alcane**

Hydrocarbure	Formule	Préfixe
Méthane	$CH_3-$	Méthyl-
Ethane	$CH_3CH_2-$	Ethyl-
Propane		Propyl-
Butane		Butyl-
Pentane		Pentyl-
Hexane	$C_6$	hexyl-

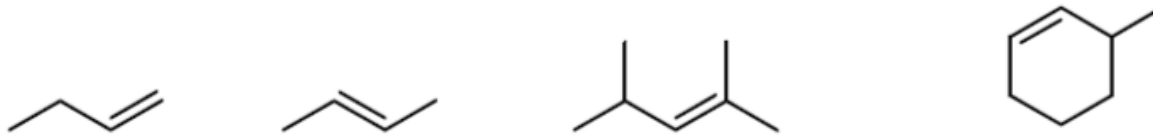
Hydrocarbure	Formule	Préfixe
Heptane	$C_7$	Heptyl-
Octane	$C_8$	Octyl-
Nonane	$C_9$	Nonyl-
Cyclohexane		Cyclohexyl-
Benzene		Phényl-
Naphatène		Naphtyl-

La ramification de chaîne (ou radical alkyl)

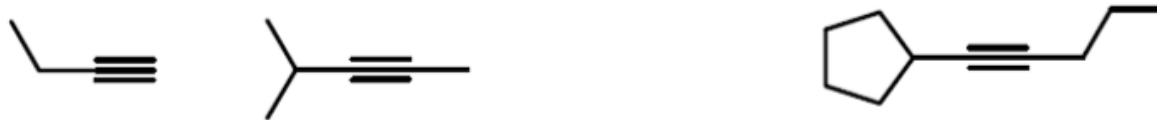


# LES INSATURATIONS

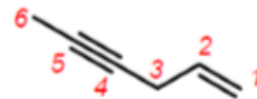
Double liaison entre 2 atomes de carbone  $\Rightarrow$  **alcène**



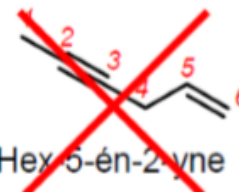
Triple liaison entre 2 atomes de carbone  $\Rightarrow$  **alcyne**



La **double liaison est prioritaire** sur la triple liaison !



Hex-1-én-4-yne

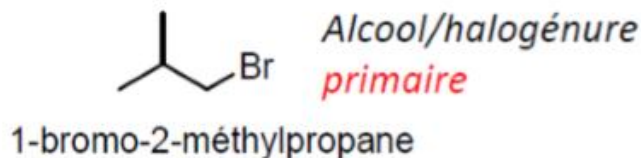
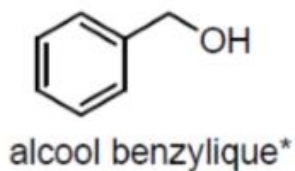
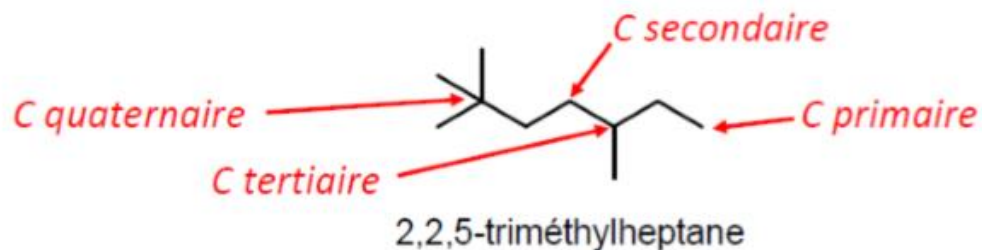


~~Hex-5-én-2-yne~~

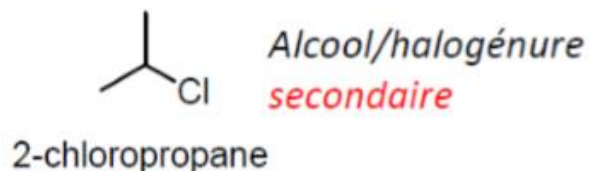
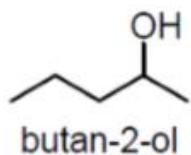




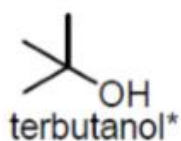
# LE VOCABULAIRE ASSOCIÉ À LA NOMENCLATURE



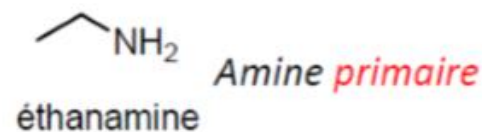
Alcool/halogénure  
*primaire*



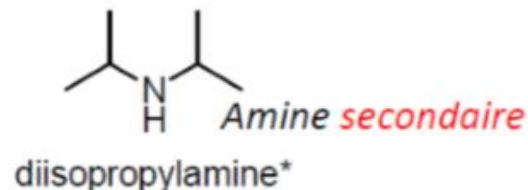
Alcool/halogénure  
*secondaire*



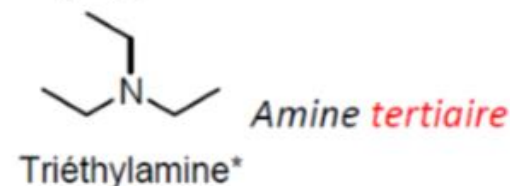
Alcool/halogénure  
*tertiaire*



Amine *primaire*

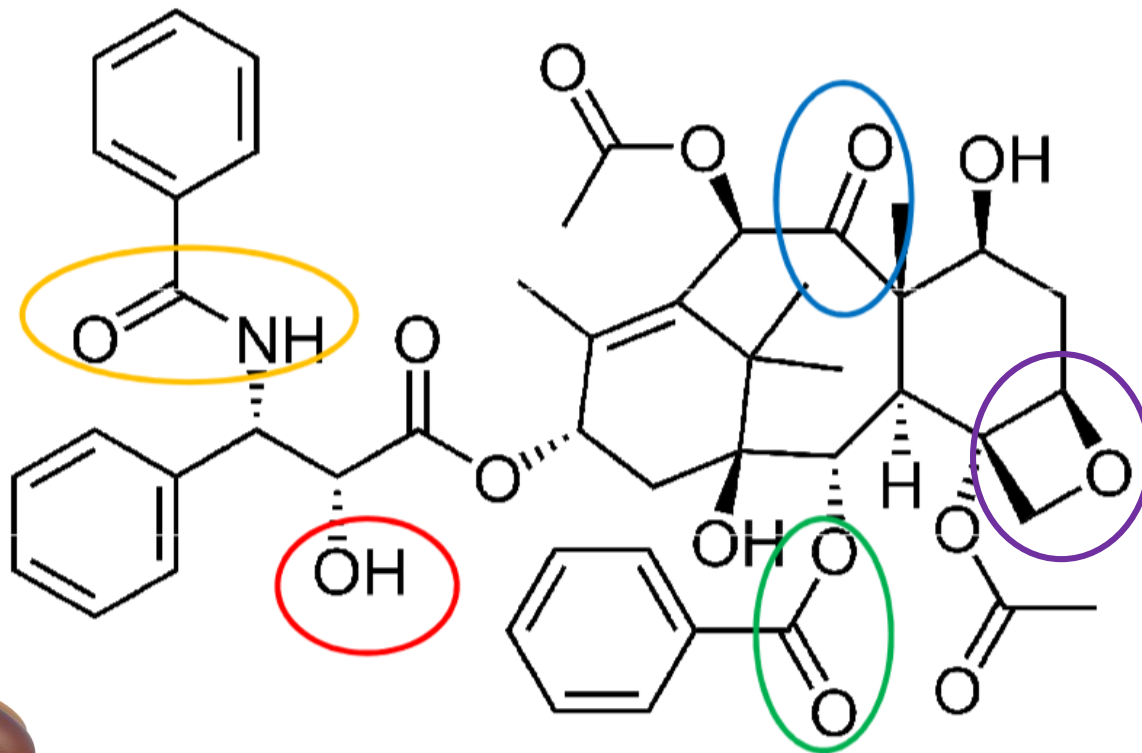


Amine *secondaire*



Amine *tertiaire*

# SAVOIR IDENTIFIER LES FONCTIONS



Fonction jaune: AMIDE

Fonction bleue: CETONE

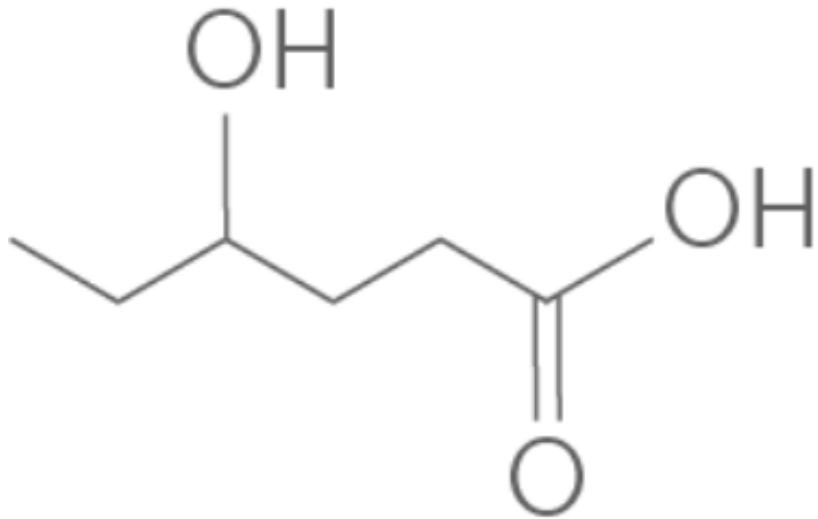
Fonction rouge: ALCOOL

Fonction verte: ESTER

Fonction violette: ETHER

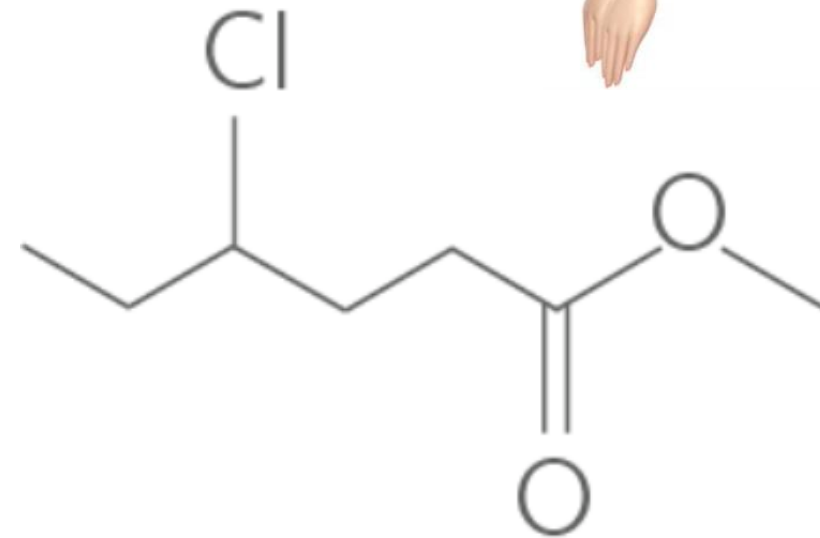
[http://www.ostralo.net/3\\_animations/js/fonctionsorganiques/index.htm](http://www.ostralo.net/3_animations/js/fonctionsorganiques/index.htm)

# SAVOIR IDENTIFIER LES FONCTIONS



**Michel**

**Acide 4-hydroxyhexanoïque**



**Christelle**

**4-chlorohexanoate de méthyle**

# REPRÉSENTATION SPATIALE DES MOLÉCULES

Représentations spatiales des molécules



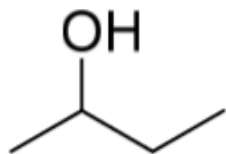
Isomérisme et stéréoisomérisme



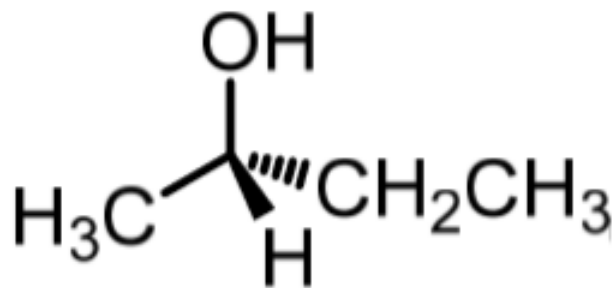
Les molécules sont des objets dynamiques



# REPRESENTATION DE CRAM OU DU COIN VOLANT



Représentation plane



[http://www.ostralo.net/3\\_animations/swf/cram.swf](http://www.ostralo.net/3_animations/swf/cram.swf)

2 liaisons **adjacentes** dans le plan et les 2 autres de part et d'autre du plan



Trait plein: liaison située dans le plan

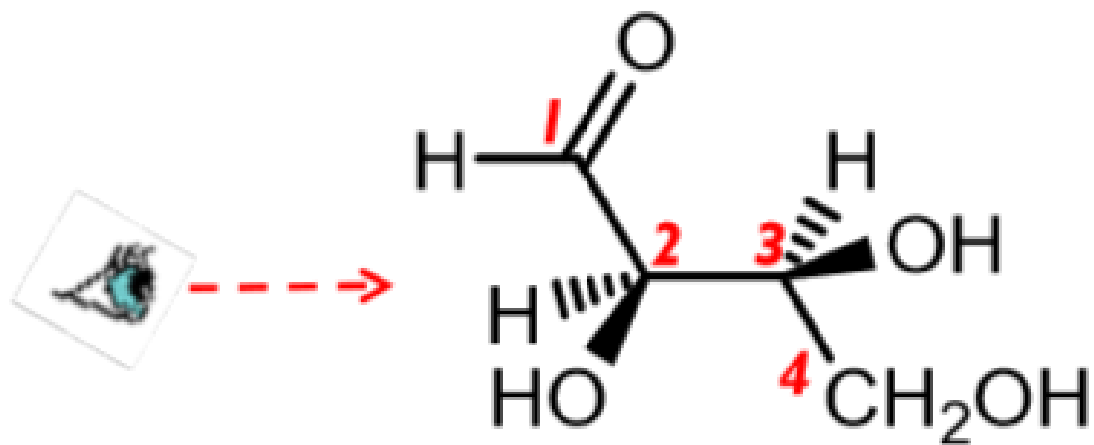


Trait triangulaire allongé plein: liaison entre un atome situé dans le plan et un atome situé en avant de ce plan



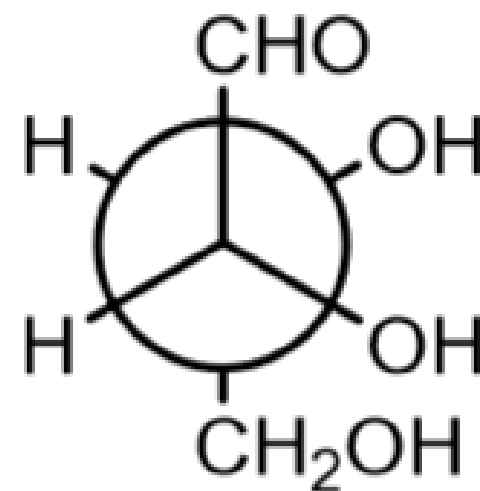
Trait triangulaire hachuré: liaison entre un atome situé dans le plan et un atome situé en arrière de ce plan

# PROJECTION DE NEWMAN



Représentation de Cram

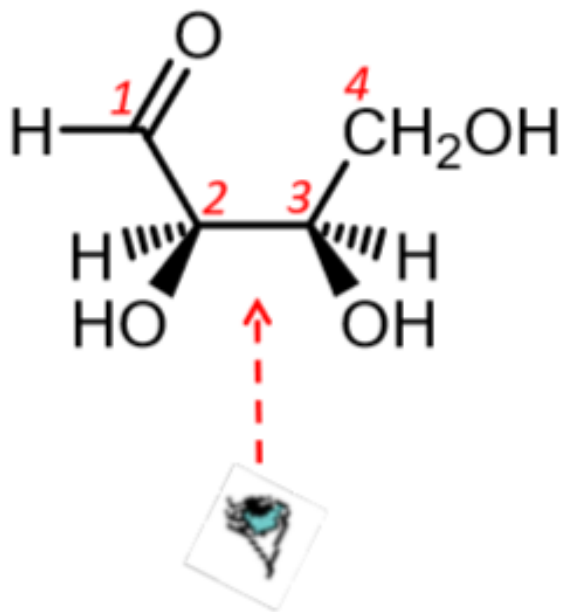
Projection suivant  
l'axe C2-C3



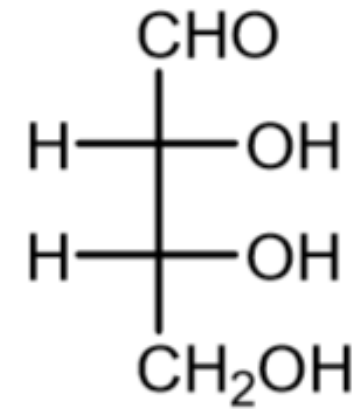
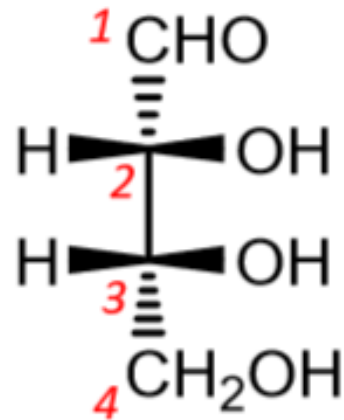
Projection de Newman



# PROJECTION DE FISCHER

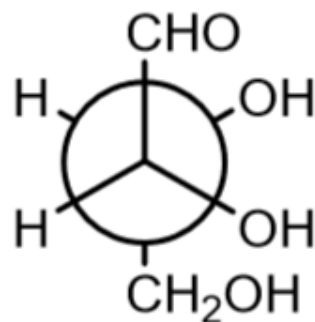


Représentation de Cram

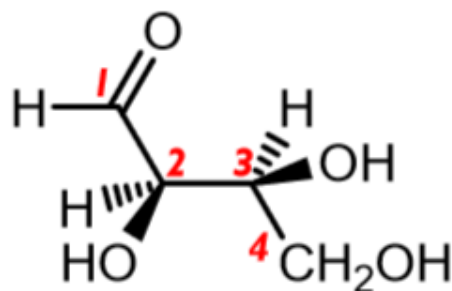


Projection de Fischer

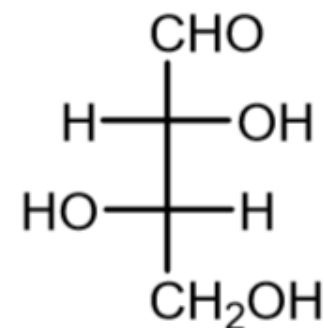
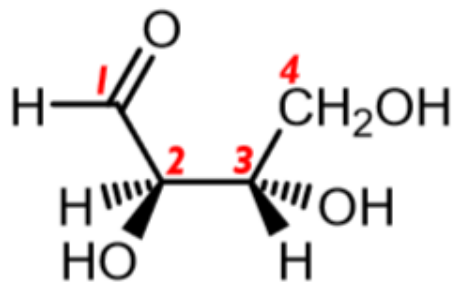
# SAVOIR PASSER D'UNE REPRÉSENTATION À L'AUTRE



**Newman**



Rotation 180°



**Fischer**

**Cram**

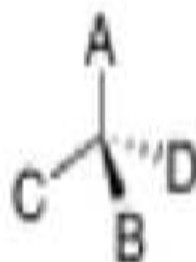
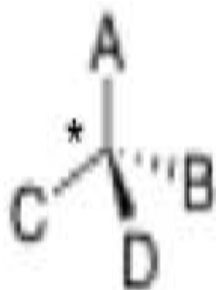
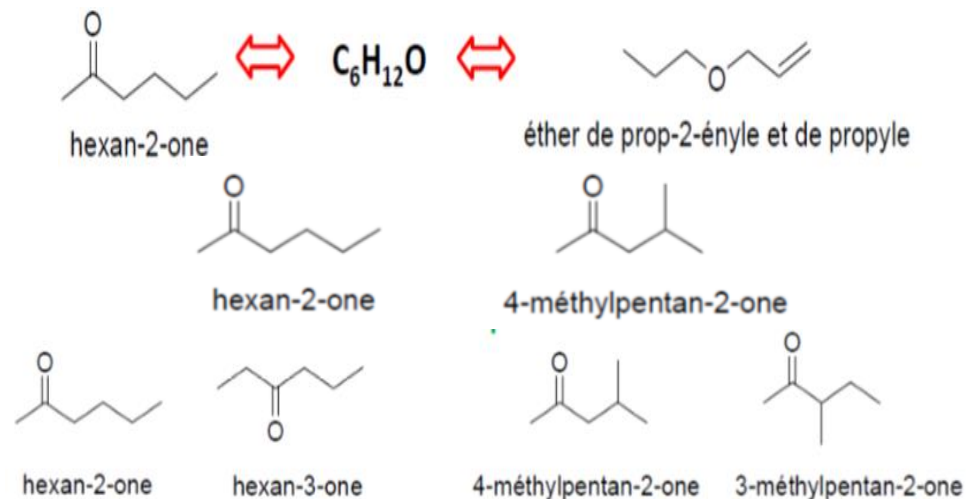
# PLAN ISOMÉRIE

## ISOMERES DE CONSTITUTION

- de constitution = de fonction
- de chaîne
- de position

## STEREOMERES

- de conFORMATION
  - acyclique (éthane, butane)
  - cyclique
- de conFIGURATION
  - absolue
  - relative (Z/E ; trans/cis)



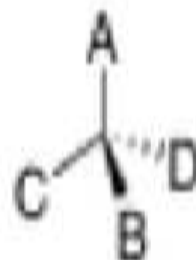
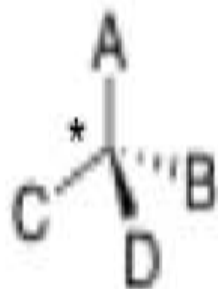
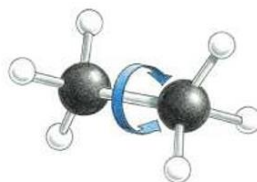
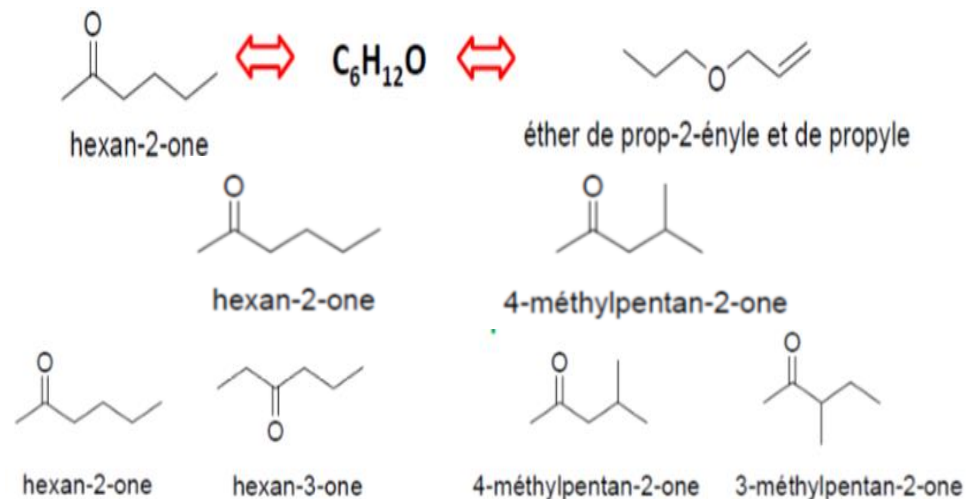
# PLAN ISOMÉRIE

## ISOMERES DE CONSTITUTION

- de constitution = de fonction
- de chaîne
- de position

## STEREOMERES

- de conFORMATION
  - acyclique (éthane, butane)
  - cyclique
- de conFIGURATION
  - absolue
  - relative (Z/E ; trans/cis)



# ISOMÉRIE ET STÉRÉOISOMÉRIE



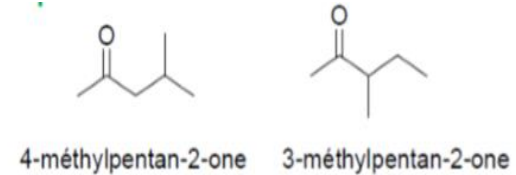
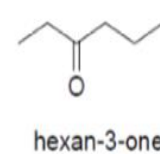
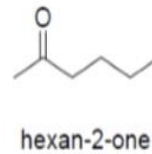
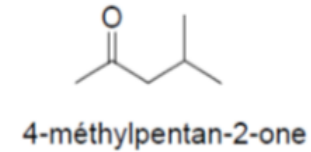
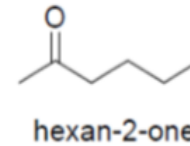
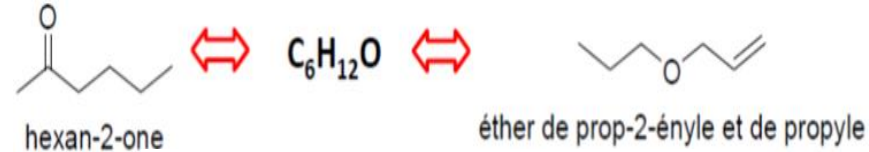
Des isomères sont des espèces chimiques de **même formule brute** et l'on distinguera:

- **Isomères de constitution:** qui diffèrent par l'ordre ou la nature des liaisons
- **Stéréoisomères:** ordre et nature des liaisons sont identiques (même connectivité entre atomes) mais la disposition des atomes dans l'espace est différente.

# PLAN ISOMÉRIE

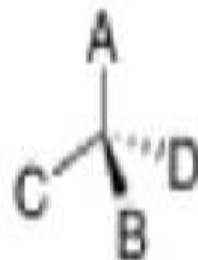
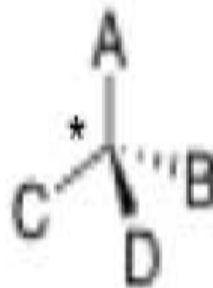
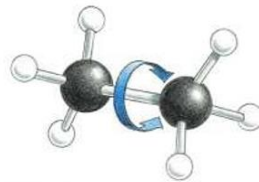
## ISOMERES DE CONSTITUTION

- de constitution = de fonction
- de chaîne
- de position



## STEREOMERES

- de conFORMATION
  - acyclique (éthane, butane)
  - cyclique
- de conFIGURATION
  - absolue
  - relative (Z/E ; trans/cis)

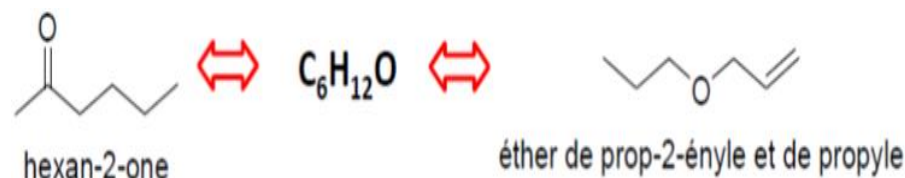




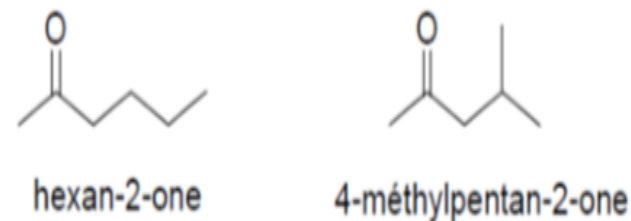


# LES DIFFÉRENTS TYPES D'ISOMÉRIE PLANE

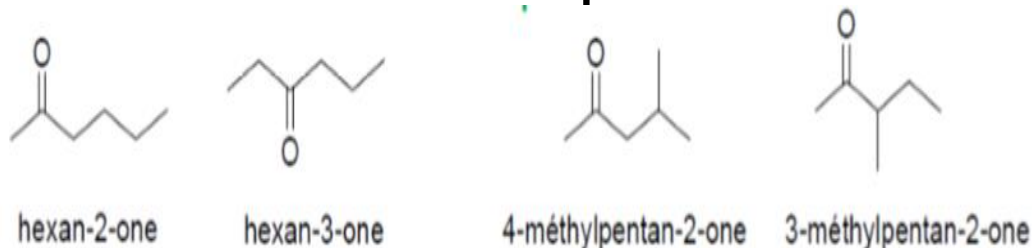
- **Isomères de constitution (fonction):** composés qui partagent la même formule brute



- **Isomérisie de chaîne:** composés qui partagent la(les) même(s) fonction(s) chimique(s) mais avec un squelette différent



- **Isomérisie de position:** même(s) fonction(s) chimique(s), même squelette mais fonctions ou substituants sur des positions différentes



# PLAN ISOMÉRIE

## ISOMERES DE CONSTITUTION

- de constitution = de fonction
- de chaîne
- de position

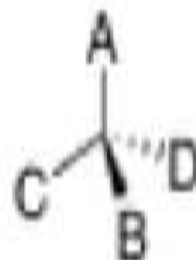
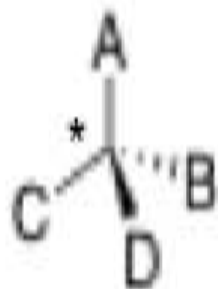
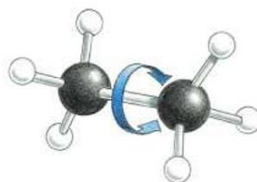
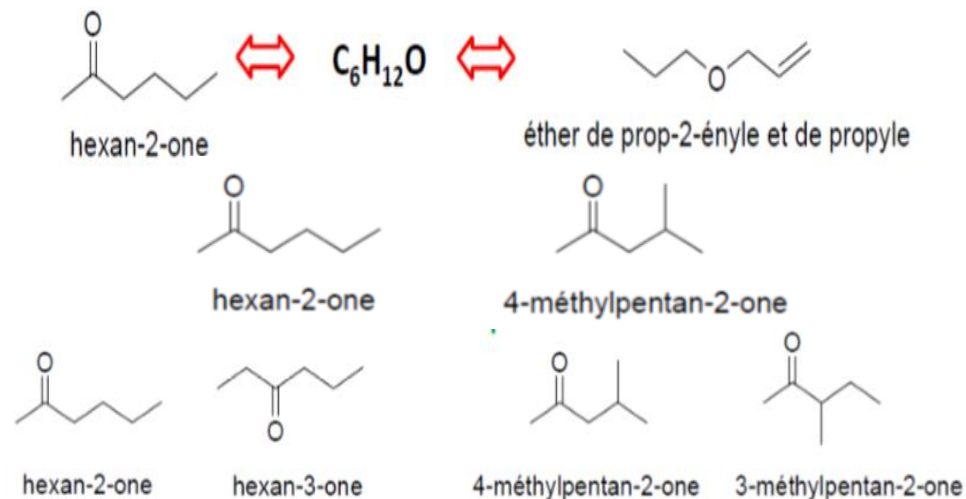
## STEREOMERES

### ➤ de conFORMATION

- acyclique (éthane, butane)
- cyclique

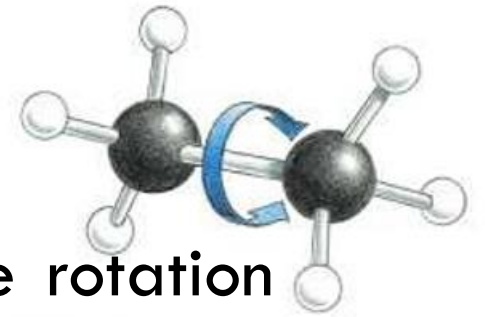
### ➤ de conFIGURATION

- absolue
- relative (Z/E ; trans/cis)



# LES STÉRÉOISOMÈRES

Même formule brute mais diffère par leur arrangement dans l'espace:



➤ **Stéréoisomère de conFORMATION:** varie par suite de rotation autour de liaison simple = sigma, nécessite peu d'énergie

➤ **Stéréoisomères de conFIGURATION:** ne tient pas compte des rotation, nécessite beaucoup d'énergie, car casse des liaisons



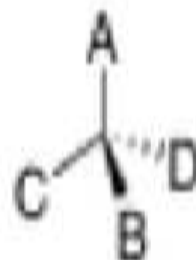
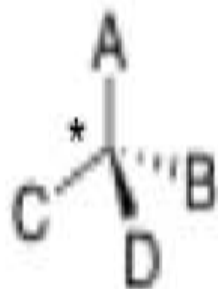
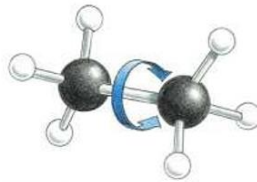
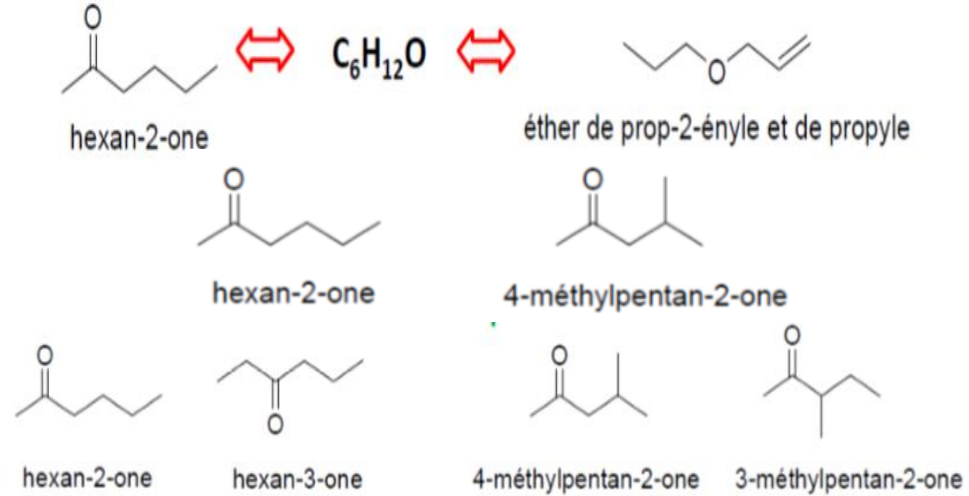
# PLAN ISOMÉRIE

## ISOMERES DE CONSTITUTION

- de constitution = de fonction
- de chaîne
- de position

## STEREOMERES

- de conFORMATION
  - acyclique (éthane, butane)
  - cyclique
- de conFIGURATION
  - absolue
  - relative (Z/E ; trans/cis)



# LES STÉRÉOISOMÈRES DE CONFORMATION

Composés acycliques = linéaires

La molécule d'éthane:  $\text{CH}_3\text{-CH}_3$

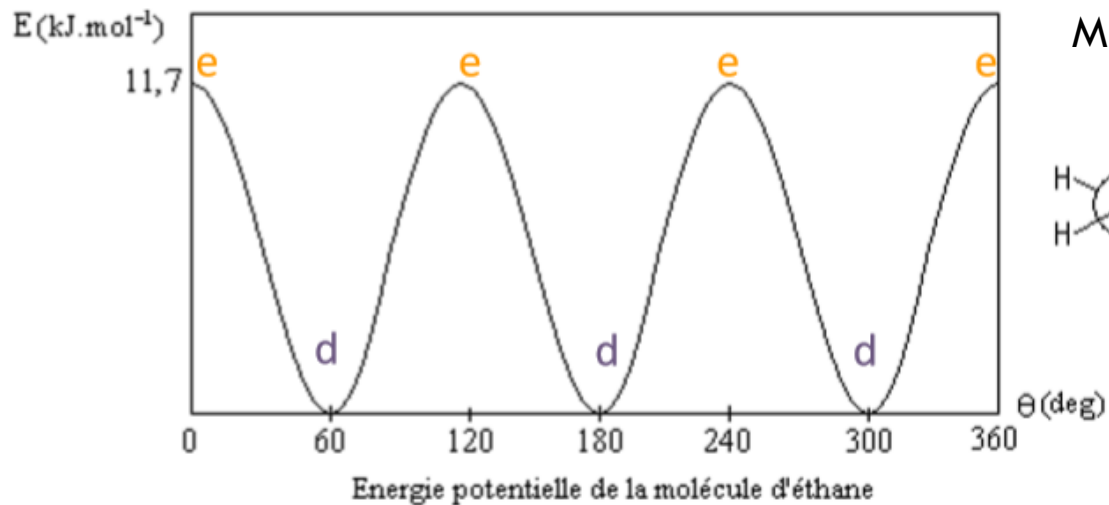
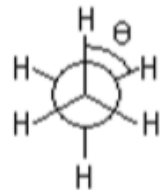
Conformation éclipsée

Conformation décalée = étoilée

Energie



Stabilité  
Majoritaire



La molécule de butane :  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$

Conformation syn

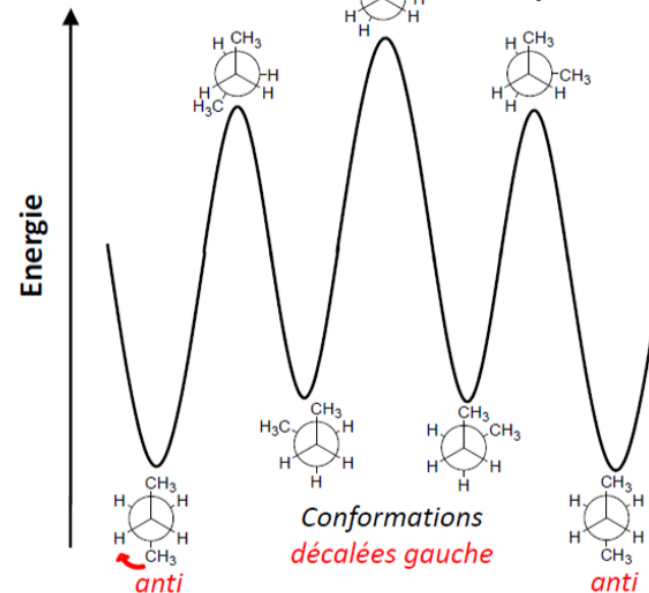
Conformation éclipsée

Conformation décalée = étoilée

Conformation anti

*syn*

Conformations *éclipsées*



$$\Delta = 25 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

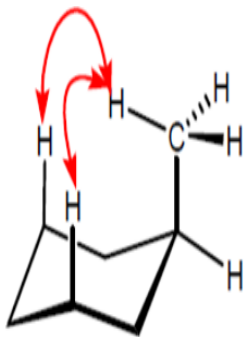
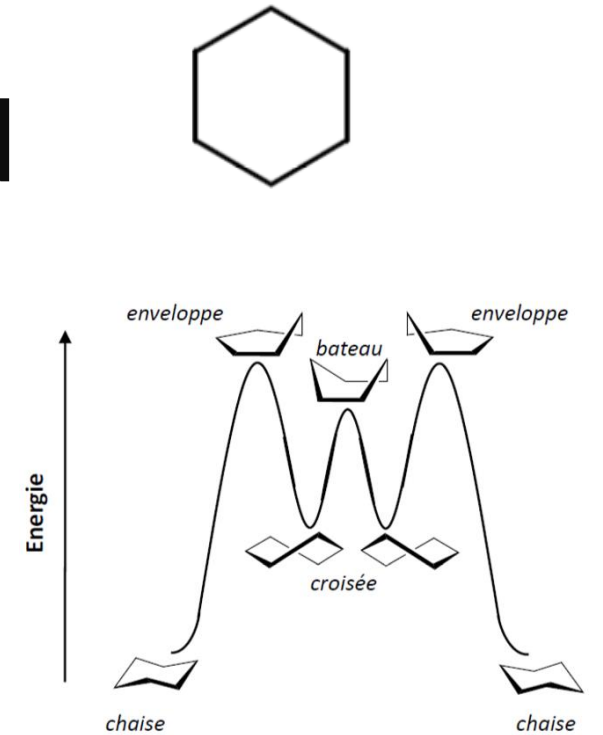
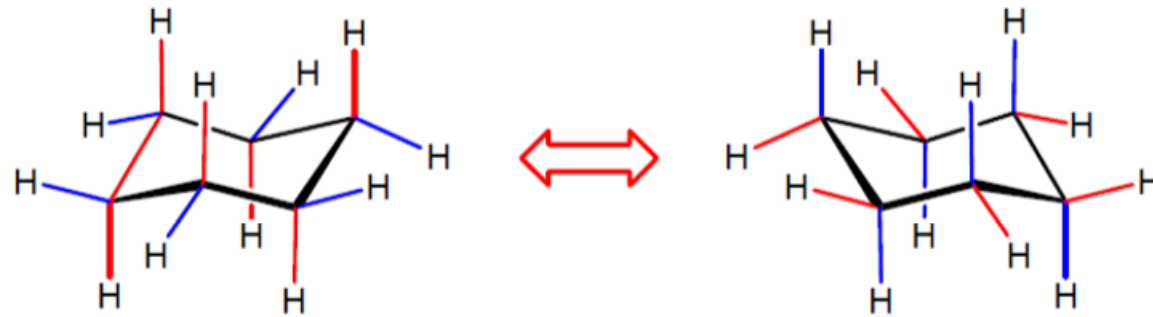
# LES STÉRÉOISOMÈRES DE CONFORMATION

Composés cycliques

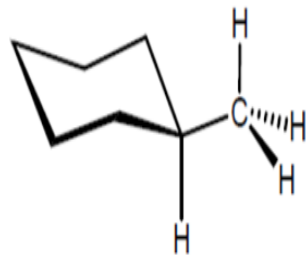
Deux types d'hydrogène:

Position axiale

Position équatoriale



La plus stable



La plus stable



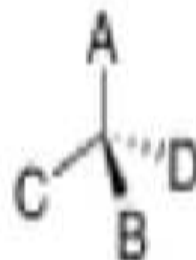
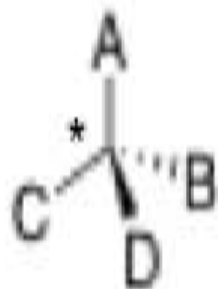
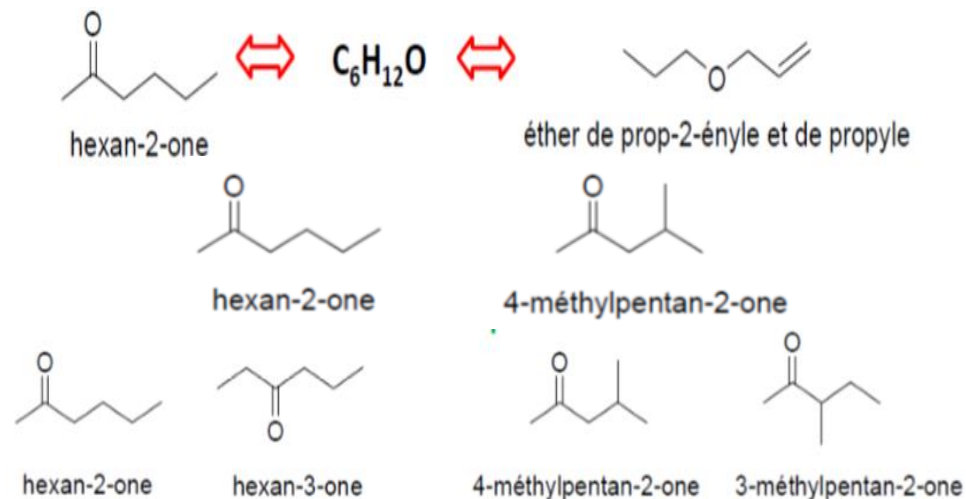
# PLAN ISOMÉRIE

## ISOMERES DE CONSTITUTION

- de constitution = de fonction
- de chaîne
- de position

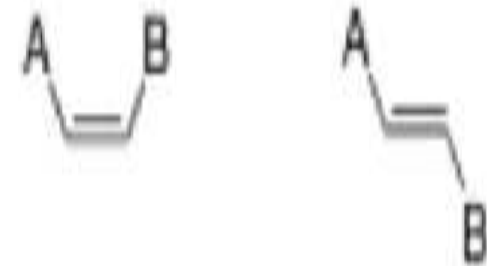
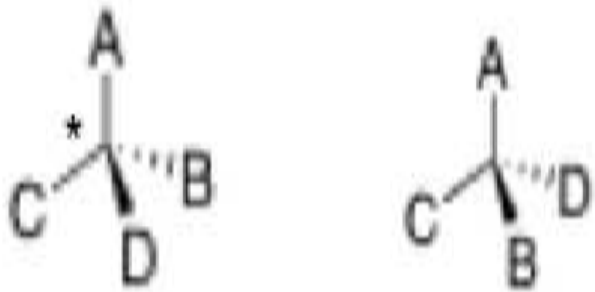
## STEREOMERES

- de conFORMATION
  - acyclique (éthane, butane)
  - cyclique
- de conFIGURATION
  - absolue
  - relative (Z/E ; trans/cis)



# LA STÉRÉOSIOMÉRIE DE CONFIGURATION

- **Stéréoisomères de configuration ABSOLUE** dûs aux carbones **asymétriques (C\*)** : Atome de carbone hybridé  $sp^3$  avec 4 substituants A, B, C, D différents.



- **Stéréoisomères de configuration RELATIVE** dûs aux doubles liaisons (C=C) : substituée par au moins deux groupes différents sur chaque atome de carbone (ici A et H/ B et H).

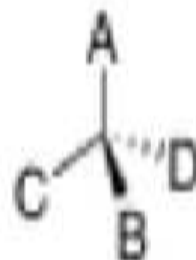
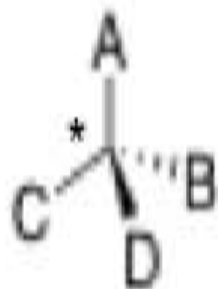
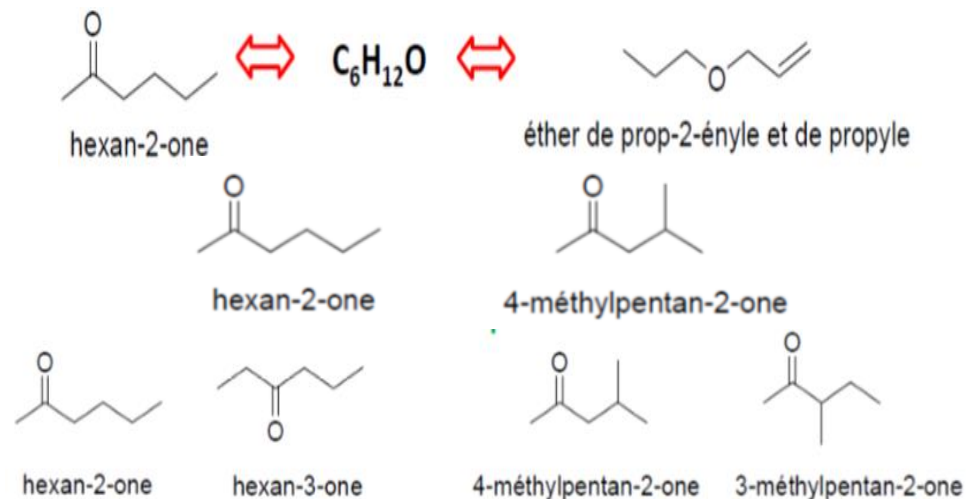
# PLAN ISOMÉRIE

## ISOMERES DE CONSTITUTION

- de constitution = de fonction
- de chaîne
- de position

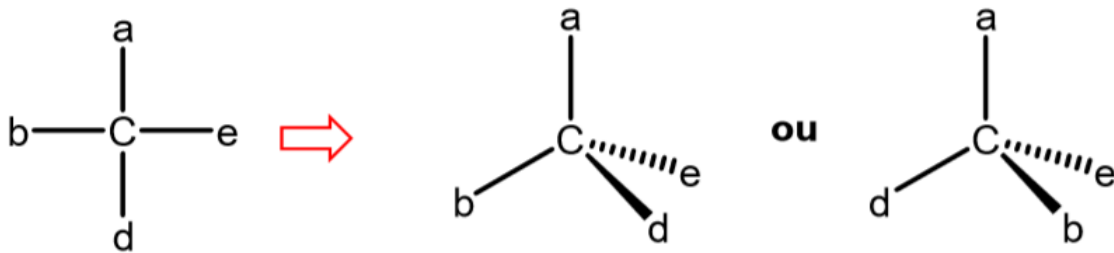
## STEREOMERES

- de conFORMATION
  - acyclique (éthane, butane)
  - cyclique
- de conFIGURATION
  - absolue
  - relative (Z/E ; trans/cis)



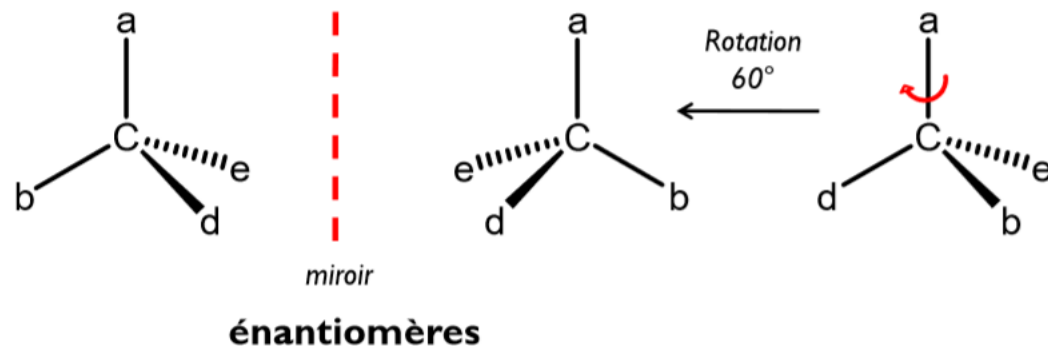
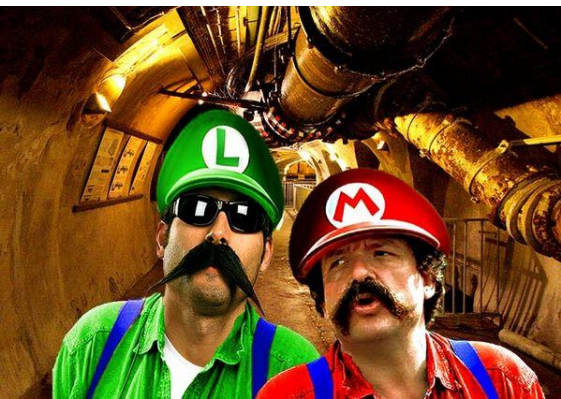
# CONFIGURATION ABSOLUE R/S

Il existe seulement DEUX configurations possibles pour un carbone asymétrique = C\*



Représentation de Cram

**Enantiomères:** deux molécules non-superposables mais images l'une de l'autre dans un miroir



# QUELQUES DÉFINITIONS

Une molécule avec **n atomes de carbone asymétriques** peut avoir jusqu'à  **$2^n$  stéréoisomères**.

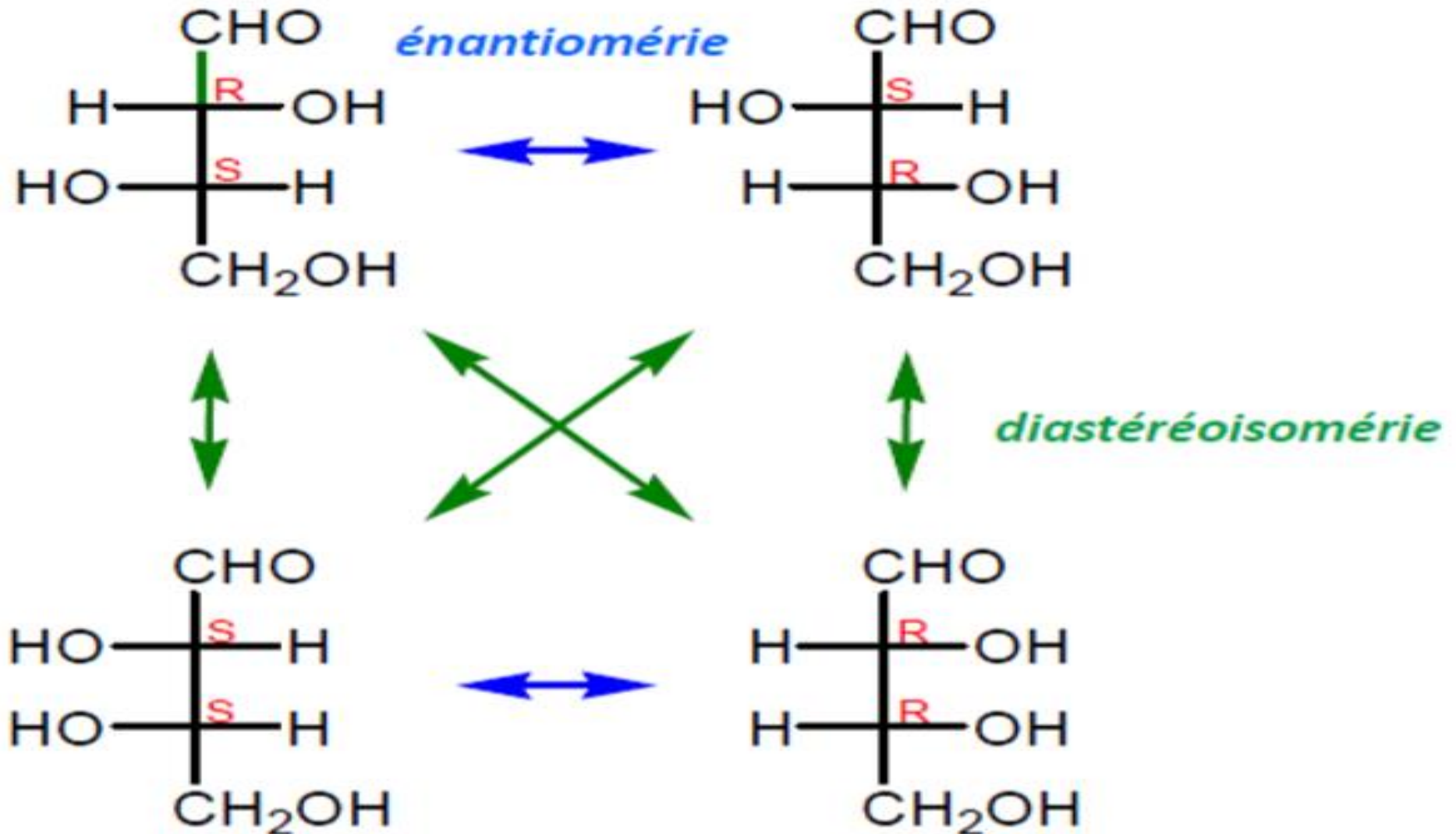
**Diastéréo-isomères** : terme générique. isomères de stéréochimie.

**Epimères** : 2 molécules dont la configuration absolue d'1 seul carbone asymétrique diffère (s'emploie dans le cas où les molécules présentent plus de 2 carbones asymétriques)

**Énantiomères** : 2 molécules images l'une de l'autre dans un miroir. Configuration(s) totalement opposée(s).

Un **mélange racémique** est composé à parts égales (50-50) des 2 énantiomères d'une substance chirale.

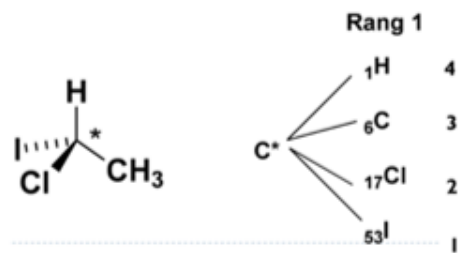
# QUELQUES DÉFINITIONS



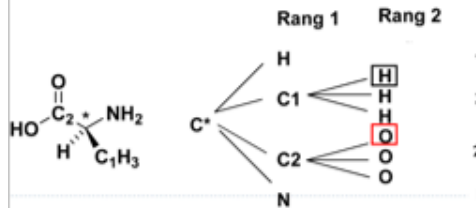
# DÉTERMINER LA CONFIGURATION ABSOLUE R/S

Pour caractériser un carbone asymétrique, on va utiliser les règles de **Cahn-Ingold-Prelog (CIP)** qui permettront de déterminer si l'arrangement des substituants autour du centre stéréogène est de **configuration absolue R** ou **S**.

Elles consistent à classer les substituants des centres stéréogènes suivants des conventions établies :



**Règle 1 :** Un ordre de priorité des atomes et des groupements (A, B, C et D) est établi par valeur décroissante du numéro atomique Z (et du nombre de masse A pour distinguer les isotopes).

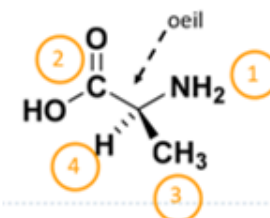
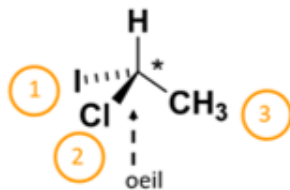


**Règle 2 :** S'il y a indétermination au niveau du premier atome, il faut examiner les atomes du second rang (voir encore plus loin) auxquels la règle 1 est appliquée à nouveau.

**Règle 3 :** Dans le cas de liaisons multiples (doubles, triples), l'atome lié est répété (deux, trois fois) en faisant apparaître les atomes fictifs ou fantômes entre parenthèse.

Une fois le classement des substituants effectués :  $1 > 2 > 3 > 4$  on projette sur un plan perpendiculaire à l'axe de la liaison C\*-4. Si 1-2-3 tourne dans le sens direct ou des aiguilles d'une montre : carbone de configuration R (Rectus). Si 1-2-3 tourne dans le sens indirect : S (Sinister).

**TIPS :** Pour simplifier la dernière démarche. On projette la liaison C\*-4 en arrière du plan, ce qui est assez pratique avec la représentation de Newman. Si le groupement le moins prioritaire (4) est en avant du plan, on peut regarder directement le sens de rotation puis on l'inverse (si on trouve R, on aura en réalité S).





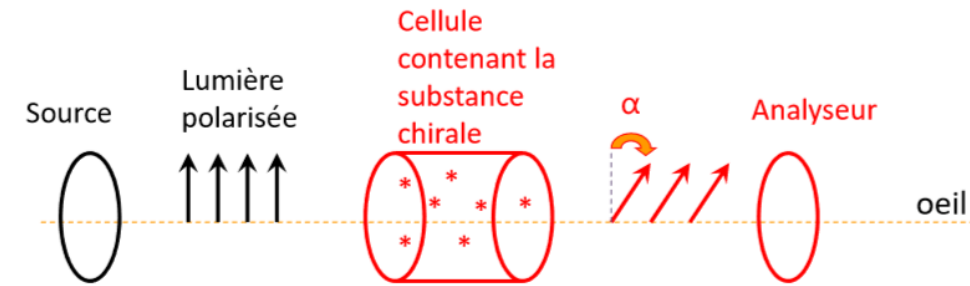
# CHIRALITÉ DÉFINITION ET EXEMPLE



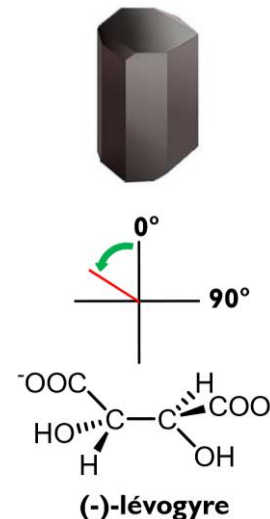
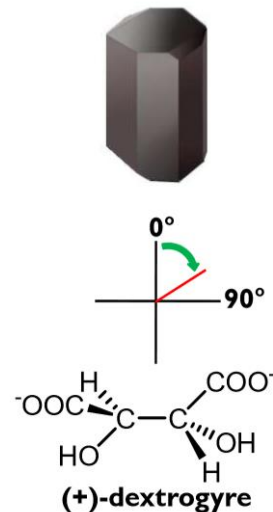
Une molécule (ou un objet) est dite « **chirale** » lorsque **son image dans un miroir ne peut lui être superposée.**

Une molécule chirale et son image possèdent :

- les mêmes propriétés physiques
- les mêmes propriétés chimiques
- des **propriétés biologiques différentes**



L'expérience de Pasteur (1849) : séparation des (+) et (-)-tatrates



$\alpha$  se nomme le **pouvoir rotatoire** de la substance

Si  $\alpha$  est positif la substance est **dextrogyre : (+)**

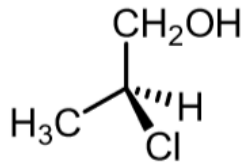
Si  $\alpha$  est négatif la substance est **lévogyre : (-)**

# CHIRALITÉ DÉFINITION ET EXEMPLE

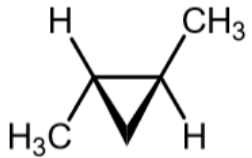


Un objet chiral doit posséder un **centre stéréogène**,  
ne pas posséder un **plan de symétrie**, de **centre de symétrie**, d'**axe impropre**.

porter en son sein au moins un « **centre stéréogène** ».



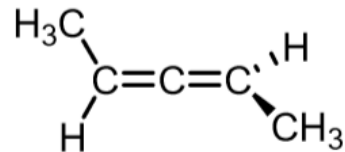
**Atome de carbone asymétrique (ou autre atome  $sp^3$  type P ou S)**



**Cyclopropanes (ou époxydes) trans substitués**



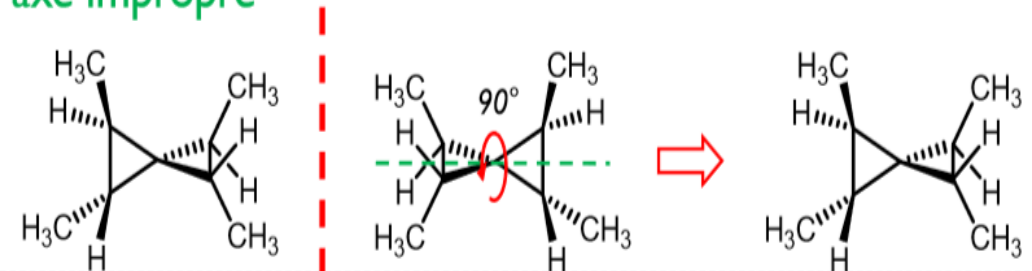
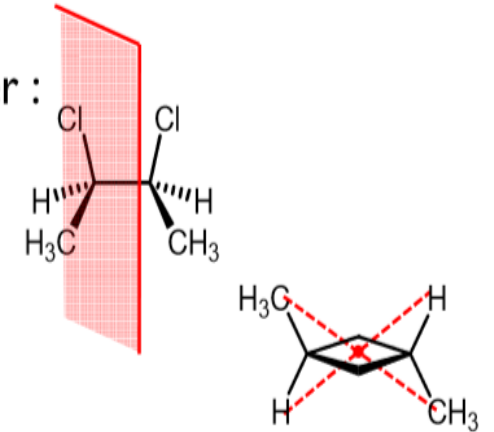
**Enchainement de cyclobutanes à nombre pair**



**Allène à nombre pair de C=C**

En revanche, il ne doit posséder :

- aucun **plan de symétrie**
- aucun **centre de symétrie**
- aucun **axe impropre**



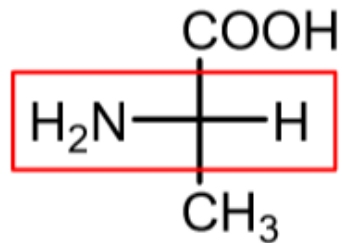
# LES DIFFÉRENTES MANIÈRES D'EXPRIMER LA CONFIGURATION D'UNE MOLÉCULE

Activité optique : (+)- ou dextrogyre ou (d)-  
(-)- ou levogyre ou (l)-

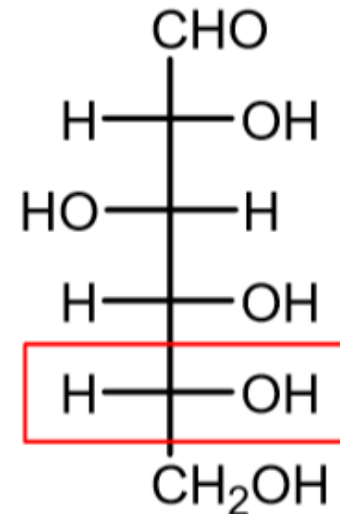
Configuration absolue : (R)- pour *rectus*  
(Cahn-Ingold-Prelog) (S)- pour *sinister*

Dénomination de **Fischer** : (D)- ou (L)-

*donnée par le carbone asymétrique de plus fort indice*



**L-Alanine**



**D-Glucose**



# IMPORTANCE DE LA CHIRALITÉ EN CHIMIE MÉDICINALE

**Eutomère** : énantiomère actif

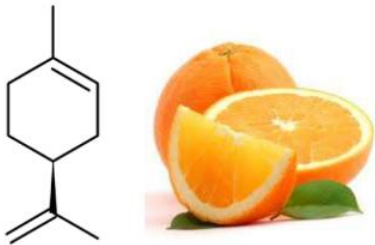
**Distomère** : énantiomère qui n'a pas les propriétés recherchées

**Rapport eudismique** : rapport d'efficacité de deux énantiomères.

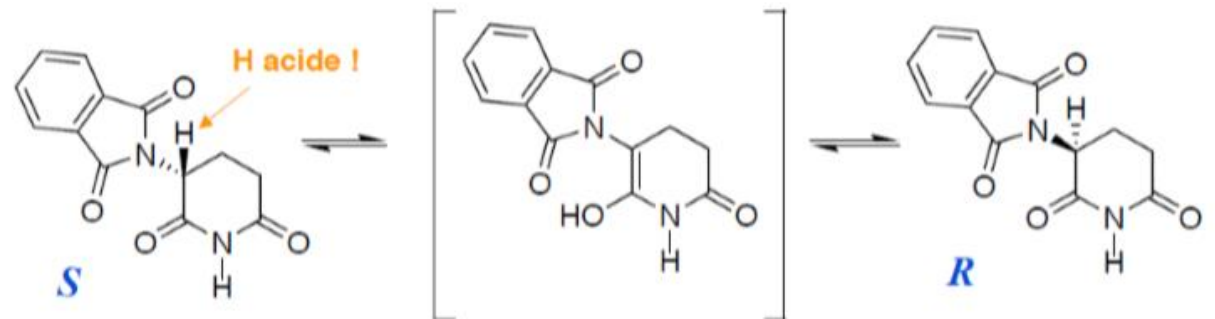
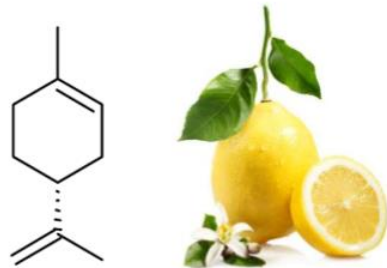
**Propriétés organoleptiques :**

Énantiomères du limonène :

S-limonène : odeur d'orange



R-limonène : odeur de citron



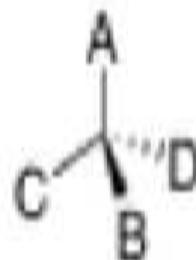
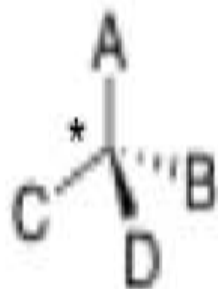
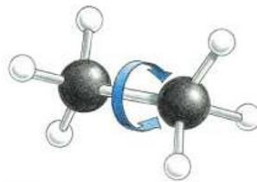
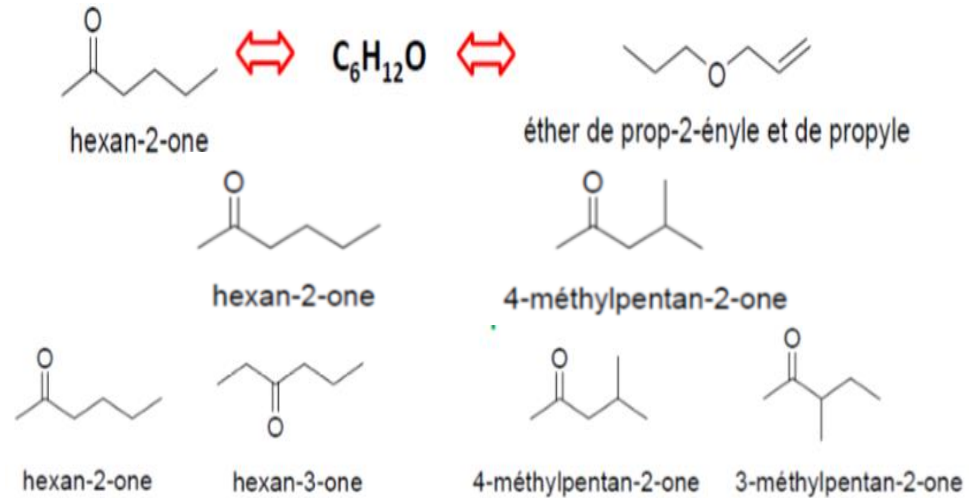
# PLAN ISOMÉRIE

## ISOMERES DE CONSTITUTION

- de constitution = de fonction
- de chaîne
- de position

## STEREOMERES

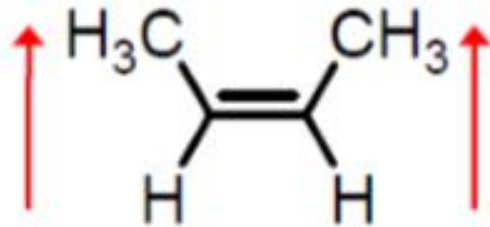
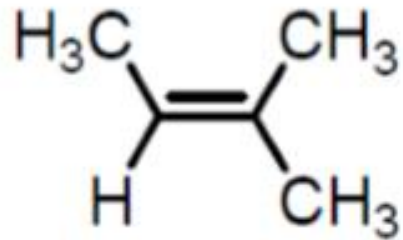
- de conFORMATION
  - acyclique (éthane, butane)
  - cyclique
- de conFIGURATION
  - absolue
  - relative (Z/E ; trans/cis)



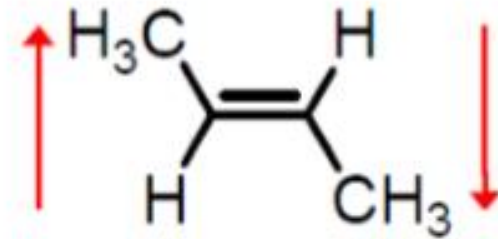


# LES STÉRÉOISOMÈRES DE CONFIGURATION RELATIVE

Configuration Z/E



Isomère **Z**  
(*zusammen* : ensemble)



Isomère **E**  
(*entgegen* : opposés)



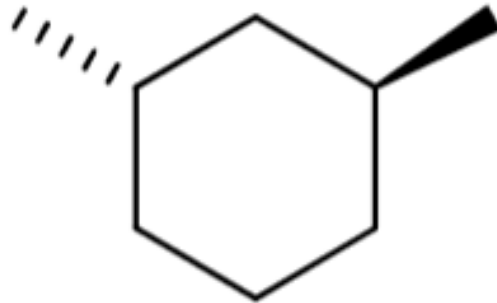


# LES STÉRÉOISOMÈRES DE CONFIGURATION RELATIVE

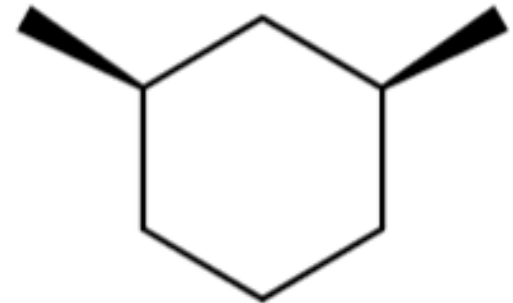
## Configuration Trans/Cis

On utilisera **cis** si les substituants sont du même côté du plan

On utilisera **trans** si les substituants sont de part et d'autre de ce cycle



***trans***



***cis***

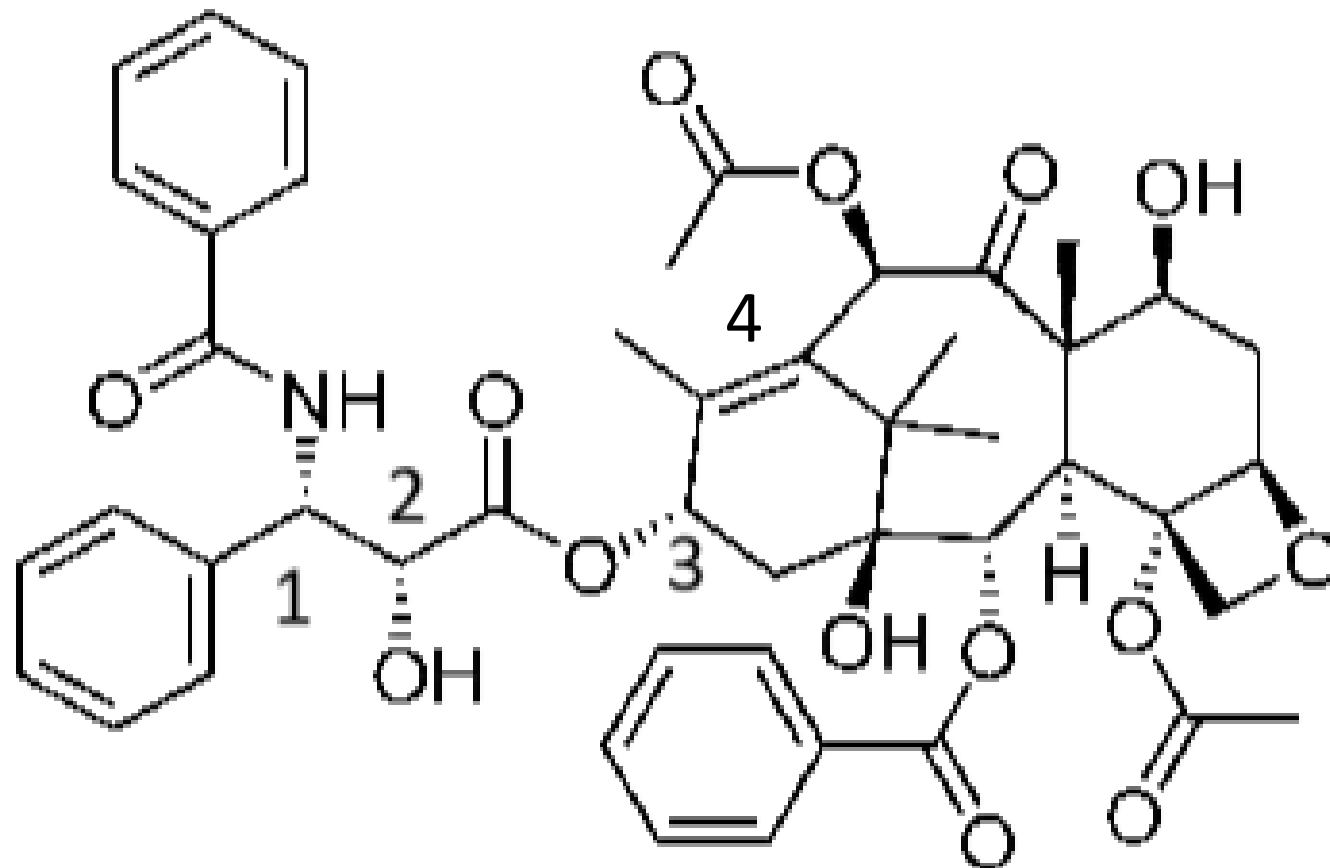
**Configurations relatives**



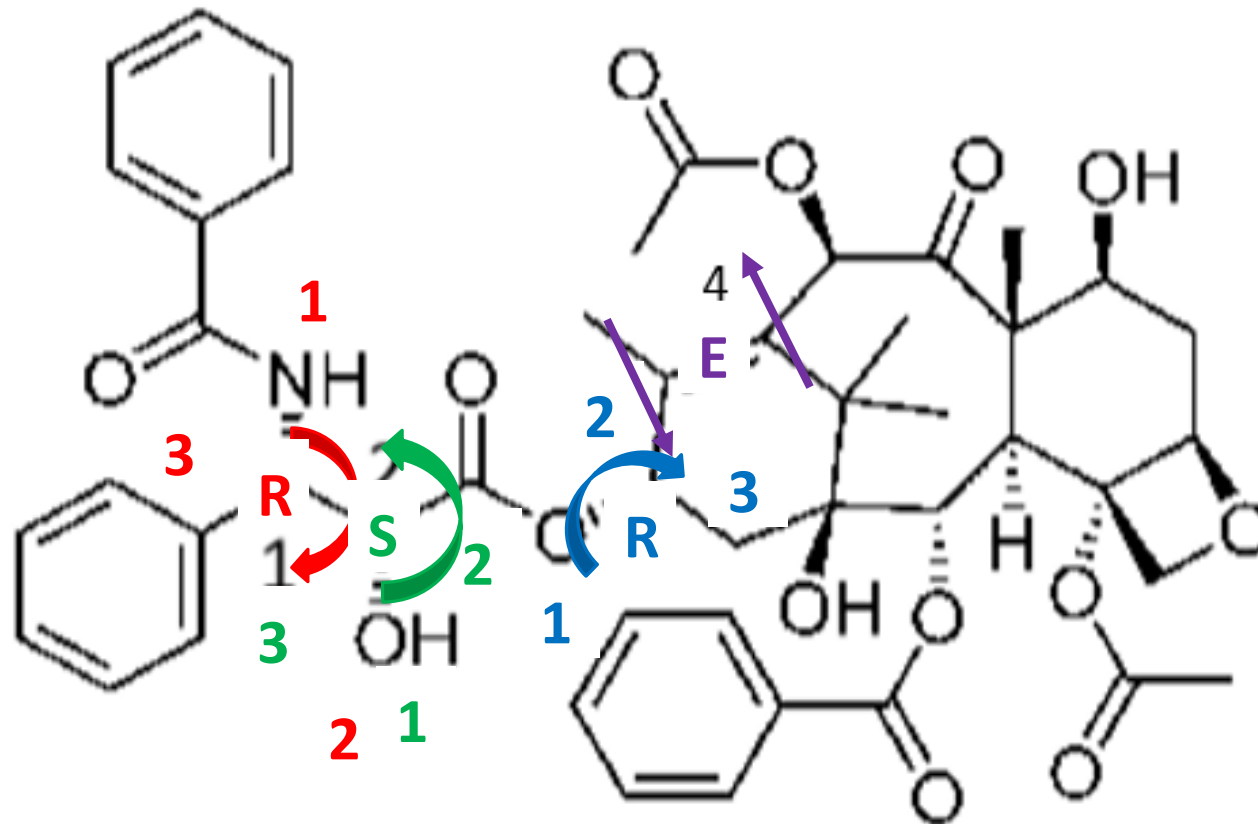
# STÉRÉOCHIMIE: EXERCICE

Donner les configurations absolues des atomes de carbone 1, 2 et 3.

Donner la configuration relative de la double liaison de l'alcène 4.



# CORRECTION PARTIE 1



# IMPORTANT

ATTENTION : ça s'est les configurations absolues qu'on aurait eu si le 4eme groupement (=les liaisons hydrogènes réciproques de chaque C\*) était en arrière ! (qui ne sont pas représentées vu qu'on est en topologique)

Comment sait-on que la liaison H est en avant ? Parce que à chaque C\* on a déjà deux liaisons dans le plan et une en arrière ; il ne manque plus que la liaison en avant donc notre liaison H !

**Hors là pour chaque carbone asymétrique la liaison H est en avant donc on inverse la configuration absolue !!!!!**

# CORRECTION PARTIE 2

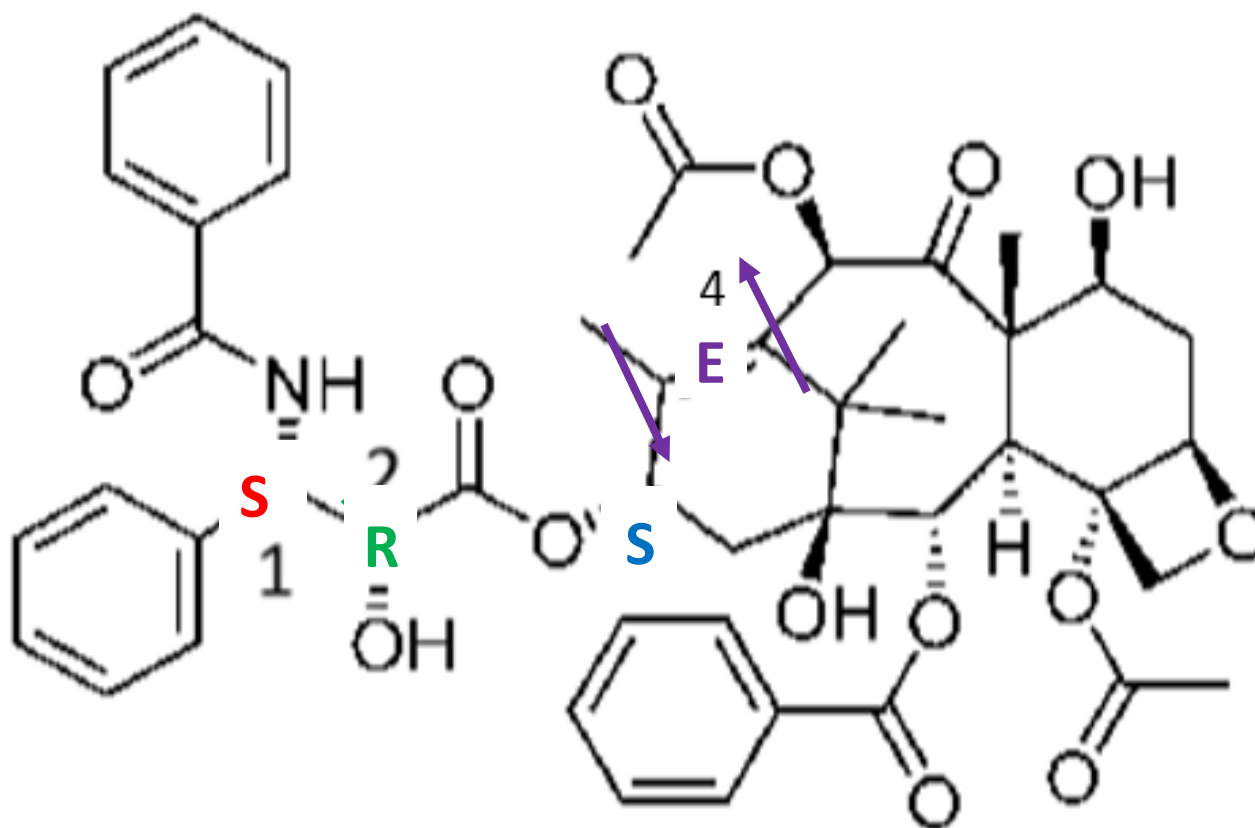


Configuration absolue :

1. S
2. R
3. S

Configuration relative :

1. E

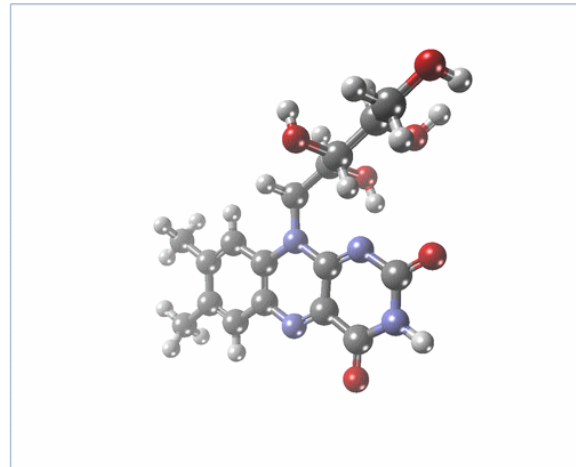


# EFFET ELECTRONIQUE LA LIAISON COVALENTE

## *Rappel :*

A part les gaz rares très peu d'atomes sont stables seuls  $\Rightarrow$  formation de **liaisons**

La liaison = mise en commun des électrons de valence & compromis entre les forces de répulsions et les forces d'attraction.



# L'ÉLECTRONÉGATIVITÉ

**L'électronégativité  $\chi$**  : Grandeur sans unité qui mesure l'aptitude du noyau d'un élément (atome) à attirer vers lui les électrons.

<sup>1</sup> H																			<sup>2</sup> He
<sup>3</sup> Li	<sup>4</sup> Be											<sup>5</sup> B	<sup>6</sup> C	<sup>7</sup> N	<sup>8</sup> O	<sup>9</sup> F	<sup>10</sup> Ne		
Na	Mg											Al		P	S	Cl	Ar		
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr		
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe		
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn		
Fr	Ra	Ac	Rf		Sg		Is	Mt	Ds	Rg	Uub	Uut	Uuq	Uup	Uuh	Uus	Uuo		

Electronégativité

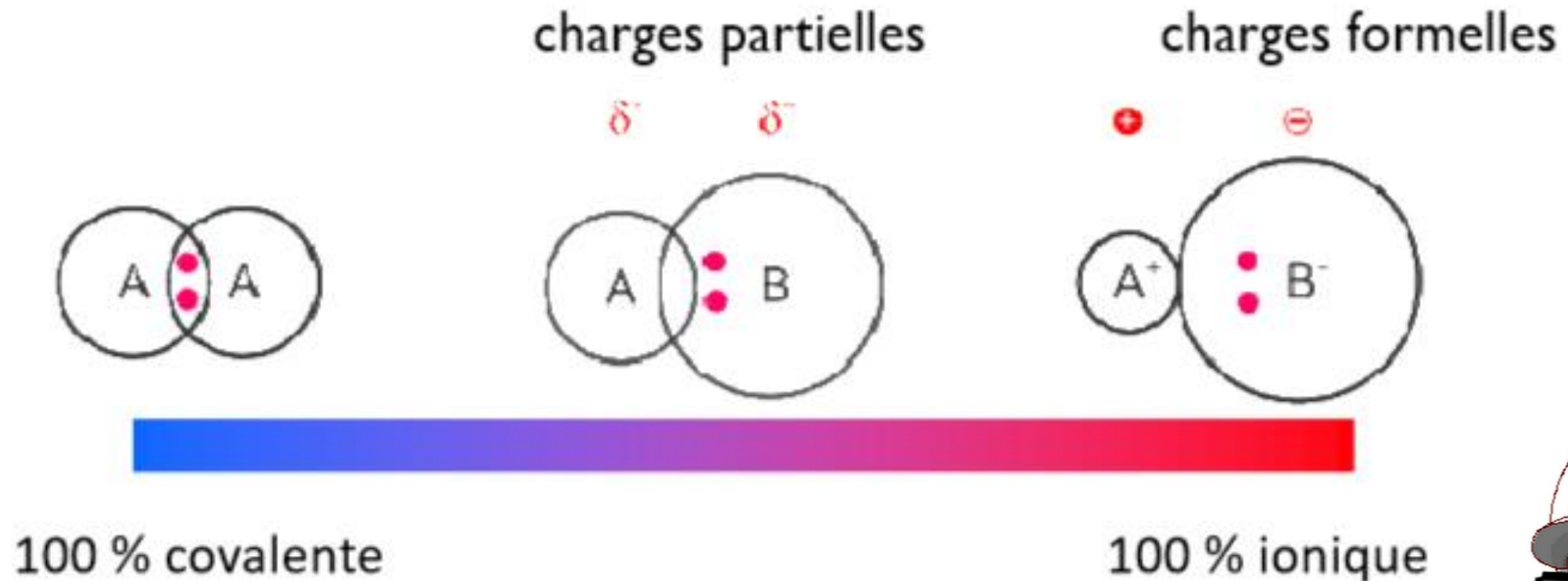
Electropositivité

Rayon atomique

Même colonne (même groupe) : l'EN décroît qd le numéro atomique croît car le noyau atomique tend alors à « s'éloigner » des électrons de valence.

Même ligne (même période) : l'EN croît avec  $Z$ , car la charge électrique du noyau atomique (nb protons) augmente et interagit davantage avec les électrons de valence.

# L'ÉLECTRONÉGATIVITÉ ET POLARISATION DES LIAISONS







# L'EFFET INDUCTIF : DÉFINITIONS

**Effets électroniques** : l'électronégativité est à l'origine des effets électroniques (effets inductifs et mésomérie), eux-mêmes à l'origine de la réactivité chimique.

**Effet inductif** : différence d'électronégativité  $\Rightarrow$  polarisation locale : le long des **liaisons simples  $\sigma$** , **diminue rapidement**, correspond à un déplacement de la **densité électronique** des électrons

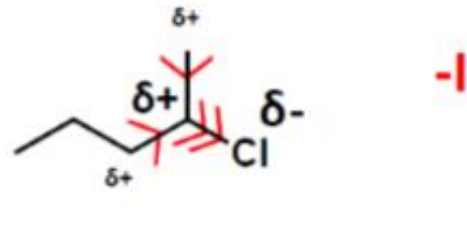
On distingue :

Effet inductif **attracteur (accepteur)** d'un groupement ou atome, noté  $(-I)$

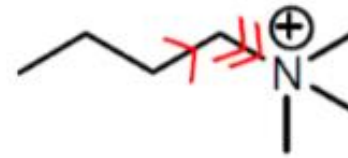
Effet inductif **donneur** d'un groupement ou atome, noté  $(+I)$

# L'EFFET INDUCTIF

L'effet inductif attracteur (-I) qui va résulter de la présence d'atomes électronégatifs



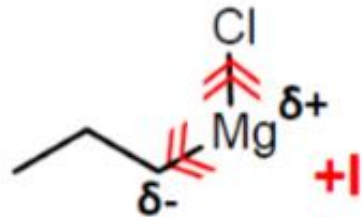
Effet (-I) de Cl sur C



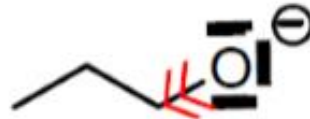
Groupements attracteurs :  
-OR, -NR<sub>2</sub>, -X, -SR, -NR<sub>3</sub><sup>+</sup>, -NO<sub>2</sub>



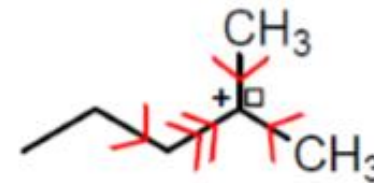
L'effet inductif donneur (+I) qui va résulter de la présence d'éléments électropositifs ou de groupements riches en électrons.



Organo-magnésien  
ou réactif de grignard,  
magnésium électropositif



Surcharge électronique  
Ici l'oxygène est donneur



plus le groupement  
alkyl est important  
et ramifié plus l'effet  
+I est fort

# MÉSOMÉRIE



**Mésomérie** : déplacement d'électrons  $\pi$  (liaison multiple) ou  $p$  (doublets non liants) sur un squelette moléculaire. Ces électrons sont beaucoup plus mobiles que les électrons  $\sigma$  et peuvent facilement circuler sur le squelette carboné. Condition : les systèmes doivent être **conjugués**, c'est-à-dire séparé par une liaison simple  $\sigma$ .

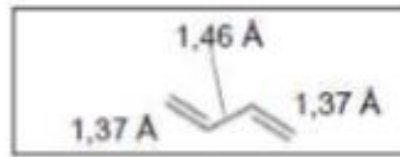
Exemple du 1,3-butadiène – Liaisons délocalisées

*Rappel:*

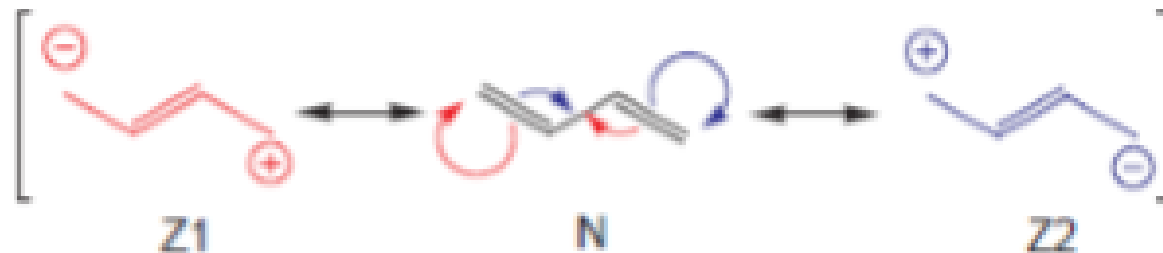
Longueurs moyennes de liaison

Liaison simple C–C 1,54 Å

Liaison double C=C 1,34 Å

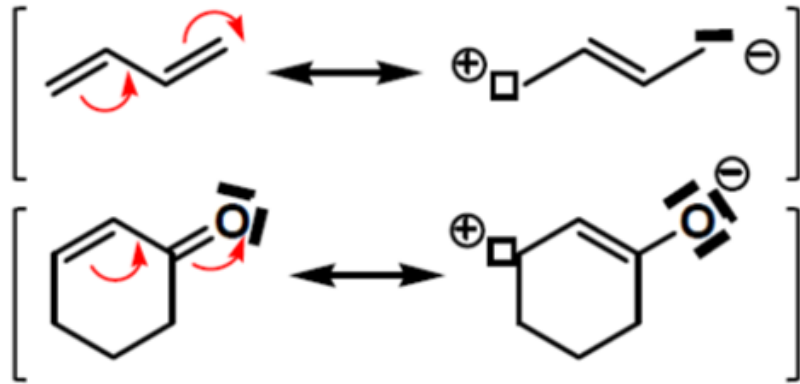


Chaque liaison du butadiène a un caractère intermédiaire entre simple et double:

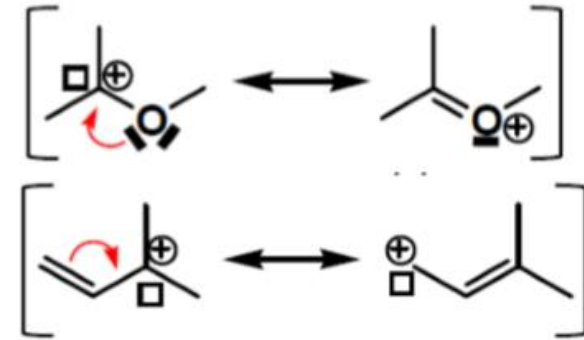
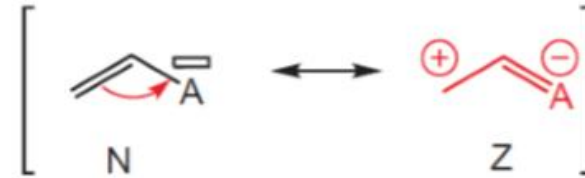


# LES DIFFÉRENTS TYPES DE SYSTÈMES CONJUGUÉS

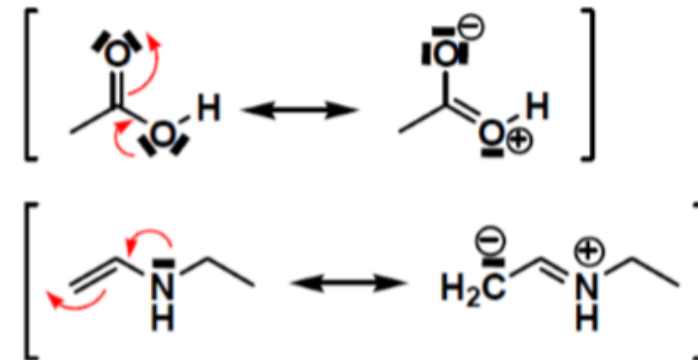
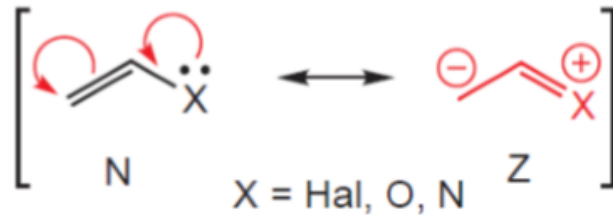
$\pi - \sigma - \pi$  : 2 doubles liaisons conjuguées



$\pi - \sigma - \nu$  : Un doublet non liant et une lacune électronique conjugués



$\pi - \sigma - n$  : Un doublet non liant et une double liaison conjugués



# CONJUGAISON

Les orbitales p doivent être parallèles = Toutes les liaisons impliquées doivent être coplanaires

👉 La délocalisation du doublet non-liant n'est possible que si il se trouve dans une orbitale p pure. Si celui-ci se trouve dans une orbitale  $sp^2$ , il n'est pas délocalisé.

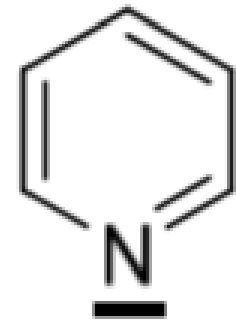


$AX_3E - sp^2$   
alternance  $n\sigma\pi$   
Doublet n dans  
orbitale p  
délocalisé



pyrrole

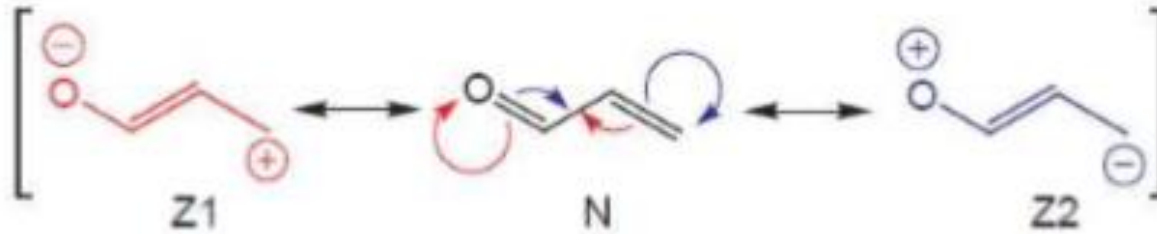
$AX_2E - sp^2$   
Doublet n dans  
orbitale hybride  $sp^2$   
non délocalisé



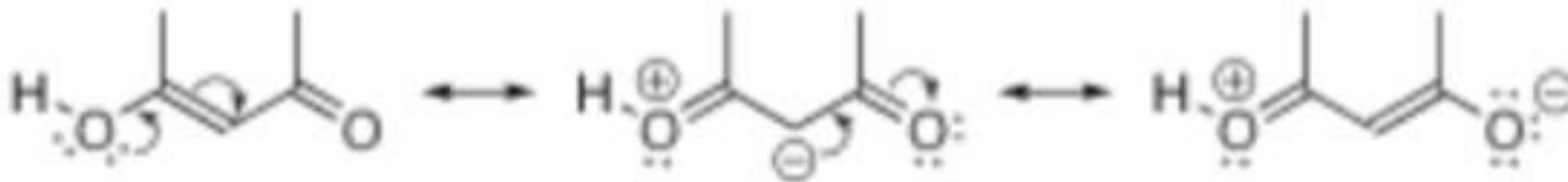
Pyridine

# MÉSOMÉRIE

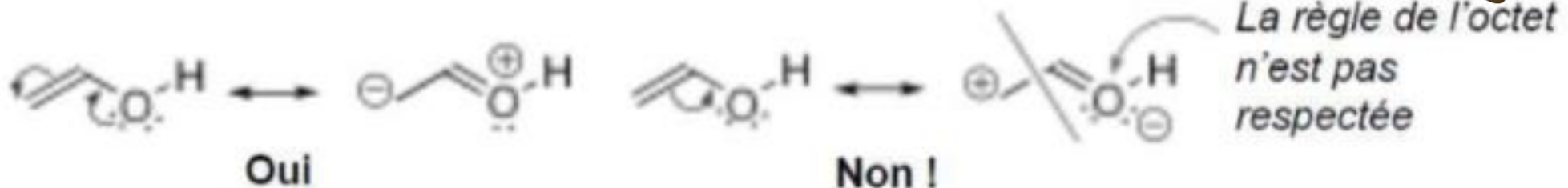
Compatibilité entre charge et électronégativité :



Séparation de charges minimales (forme neutre + contributive que forme chargée)

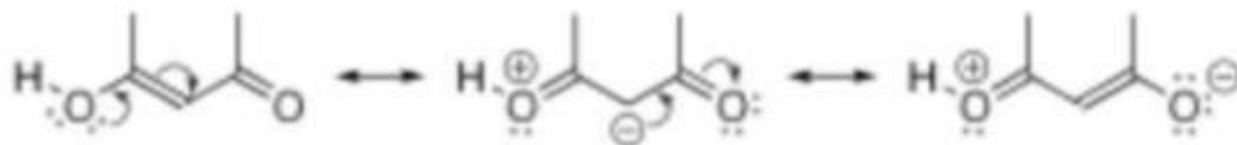
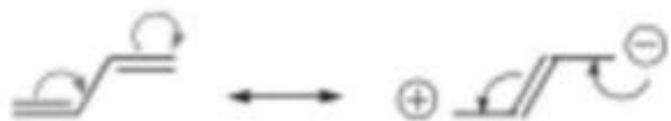


Respecter la règle de l'octet :



# STRUCTURES LIMITES ET HYBRIDES DE RÉSONANCE

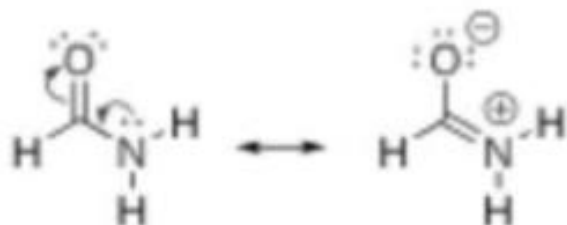
Structures limites (formes limites)



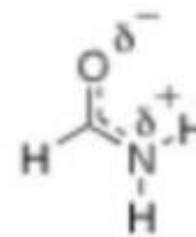
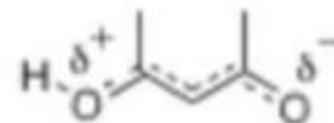
Ion carboxylate



Amide



Hybride de résonance:







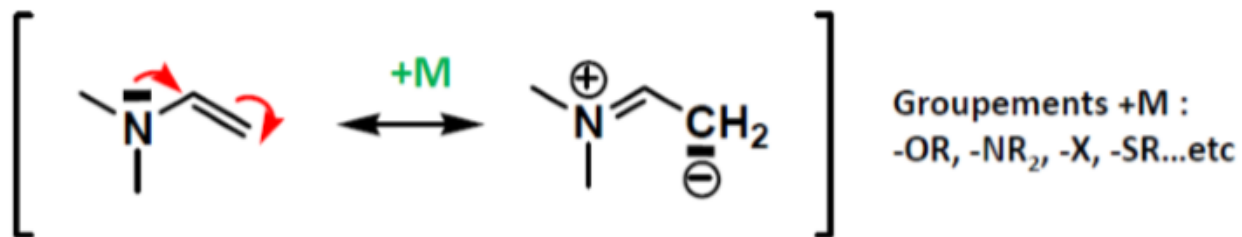
# EFFETS MÉSOMÈRES

Les effets mésomères sont toujours plus intenses que les effets inductifs.

*On distingue alors l'effet mésomère donneur (+M) de l'effet mésomère attracteur (-M).*

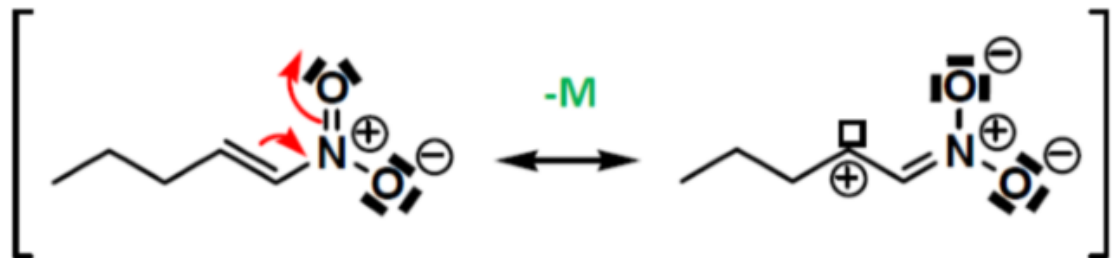
Groupements à effet *mésomère donneur* (+M):

Possèdent un atome portant des doublets d'électrons (" ou non liants) directement relié par une liaison, pouvant conduire à une délocalisation ou extension de délocalisation par donation de la paire d'électrons.



Groupements à effet *mésomère attracteur* (accepteur) (-M):

Acceptent des électrons par délocalisation ou extension de délocalisation.



# LES INTERACTIONS NON COVALENTES OU MOLÉCULAIRES

Les effets électroniques au sein d'une molécule induisent la création d'interactions moléculaires ou non covalentes avec des conséquences importantes en chimie et en biologie.

Ce sont des interactions de faible énergie contrairement à la liaison covalente (max. quelques dizaines de  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  vs quelques centaines de  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  )

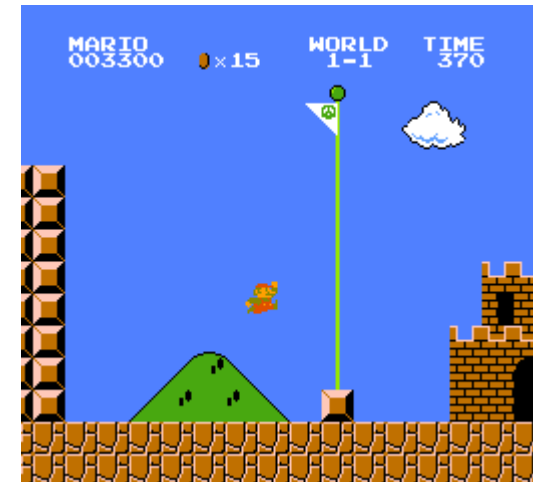
On distingue

- Les interactions électrostatiques

- Les interactions de Van der Waals

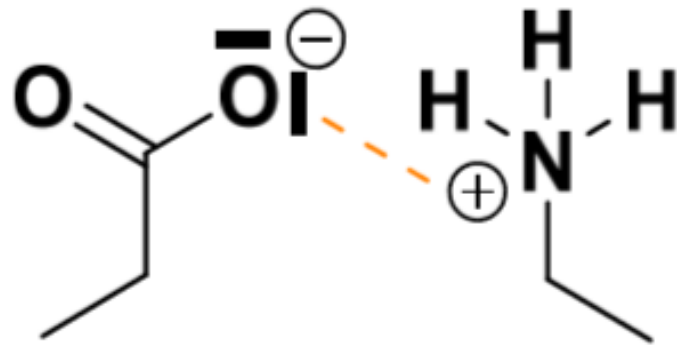
- La Liaison hydrogène

- Les interactions hydrophobes

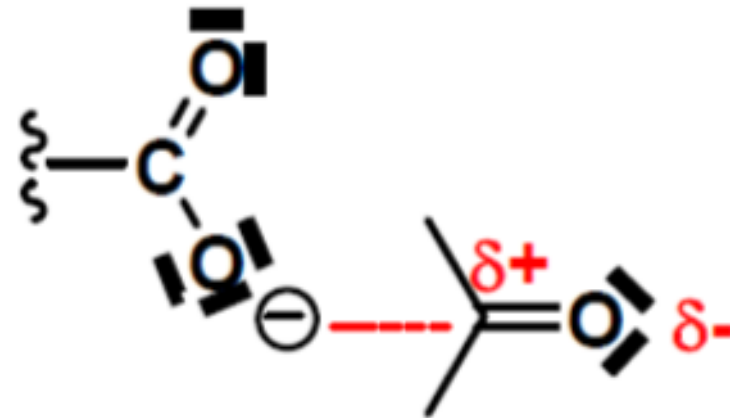


# LES INTERACTIONS ÉLECTROSTATIQUES

- deux charges



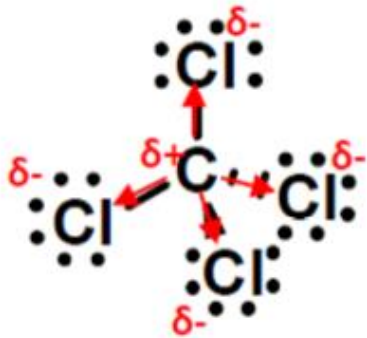
- charge-dipôle permanent :



# POLARITÉ DES MOLÉCULES

## Molécules non polarisées :

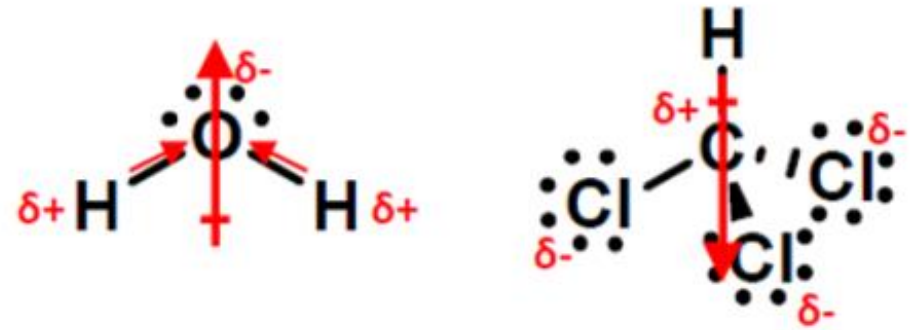
I-I



Moment dipolaire global nul  
Molécule apolaire

## Molécules polarisées :

moment dipolaire permanent  $\mu$



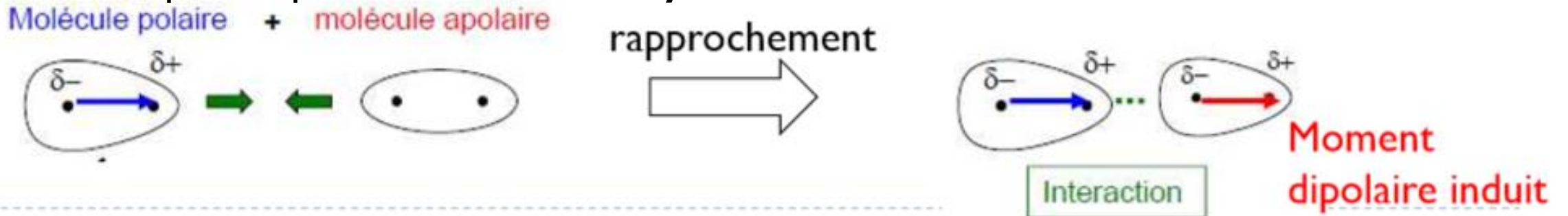
Moment dipolaire global non nul  
Molécules polaires

# LES INTERACTIONS DE VAN DER WAALS

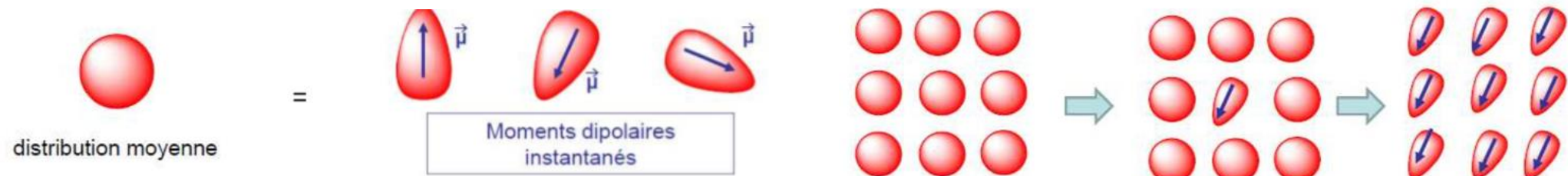
Interaction dipôle-dipôle = de Keesom = force d'orientation :



Interaction dipôle-dipôle induit = de Debye = force d'induction:



Interaction dipôle instantané-dipôle instantané = de London = force dispersion:



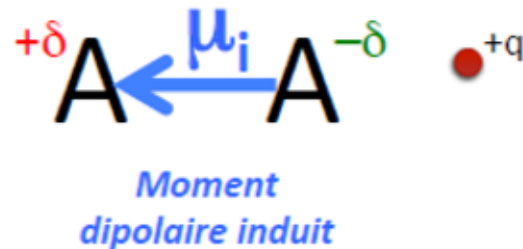
**Energie de Van der Waals = énergies de Keesom + Debye + London**

# NOTION DE POLARISABILITÉ



**Polarisable** : lorsque le nuage électronique des molécules est sensible à la présence d'un champ électrique externe. (présence d'une charge ou d'une molécule polaire)

Un **moment dipolaire induit** apparait



$$\vec{\mu}_i = \alpha \vec{E}$$

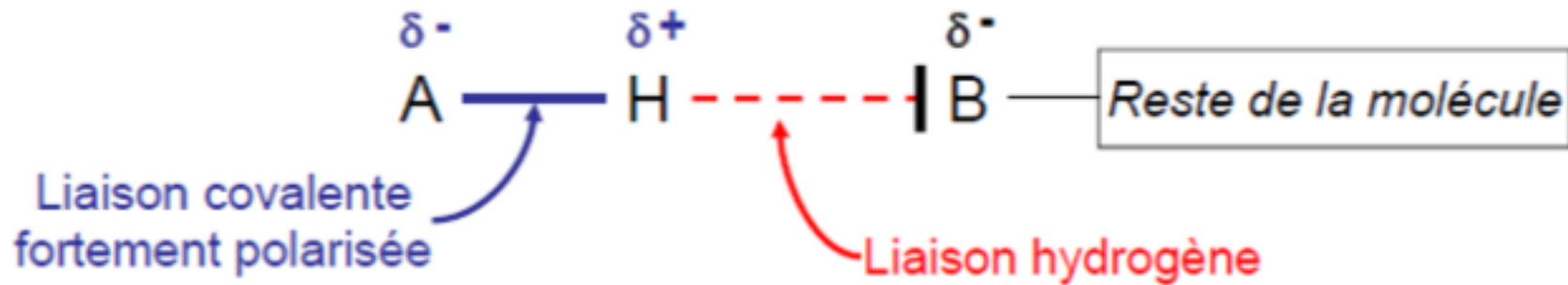
$\mu_i$  : moment dipolaire induit (C.m)

$E$  : champ électrique créé par la charge  $q$  (V.m<sup>-1</sup>)

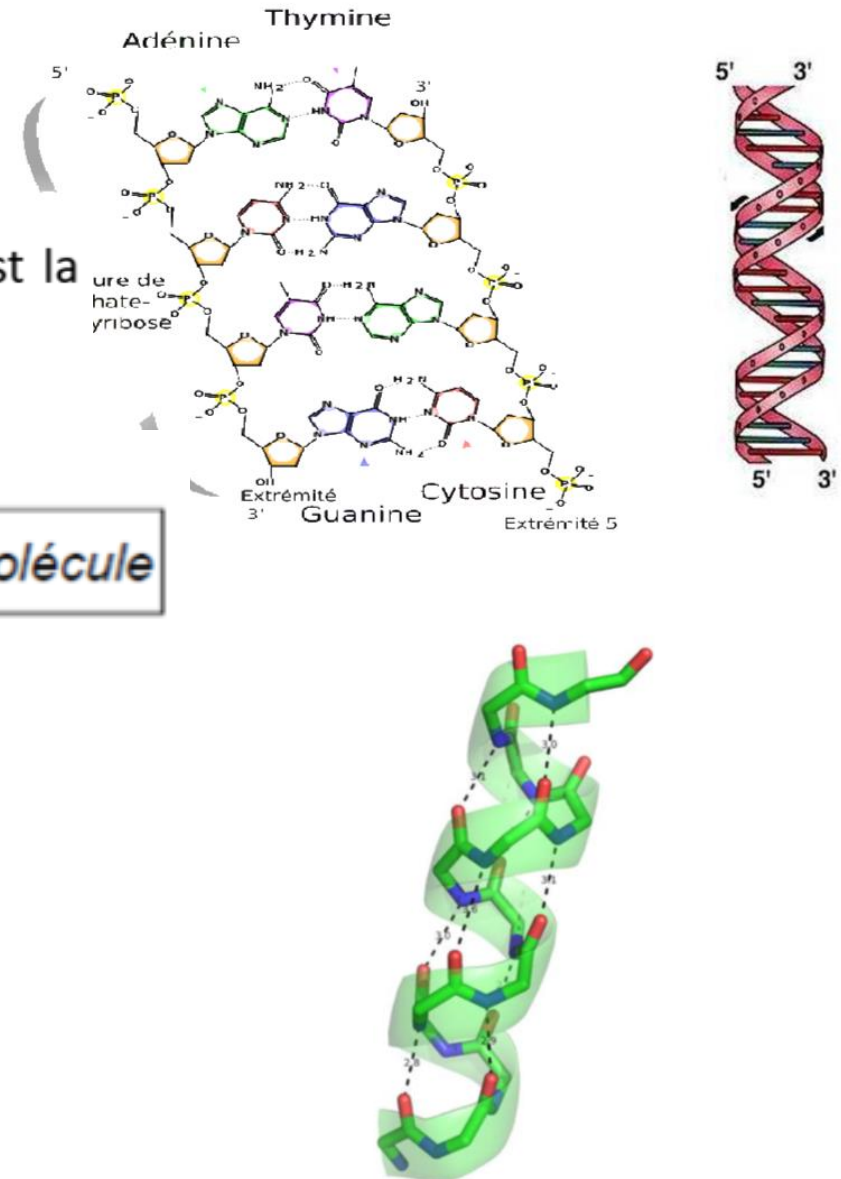
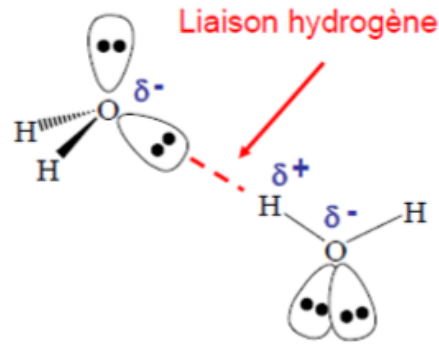
$\alpha$  : polarisabilité de la molécule (C.m<sup>2</sup>.V<sup>-1</sup>)

# LA LIAISON HYDROGÈNE

La **liaison hydrogène** est un cas particulier d'interaction dipôle-dipôle. C'est la plus forte des liaisons intermoléculaires ( $5-30 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ).



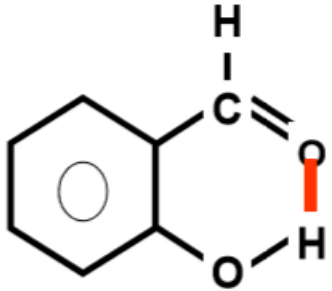
interaction directive.  
les trois atomes impliqués sont colinéaires.  
 $2.5 \text{ à } 3.2 \text{ \AA}$  ( $2.8$  en moyenne).



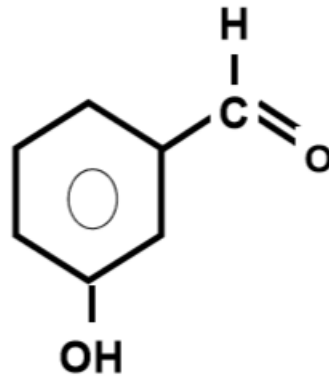


# LA LIAISON H INTRAMOLÉCULAIRE

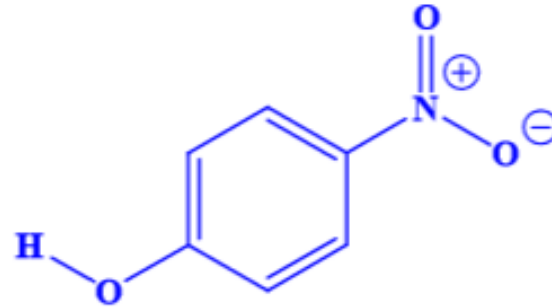
Aldéhyde salicylique



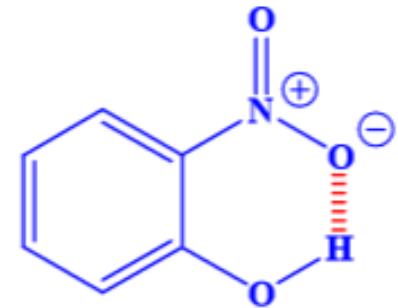
Ortho  
Liaison H  
 $T_F = -7^\circ\text{C}$



méta  
pas de Liaison H  
 $T_F = 106^\circ\text{C}$



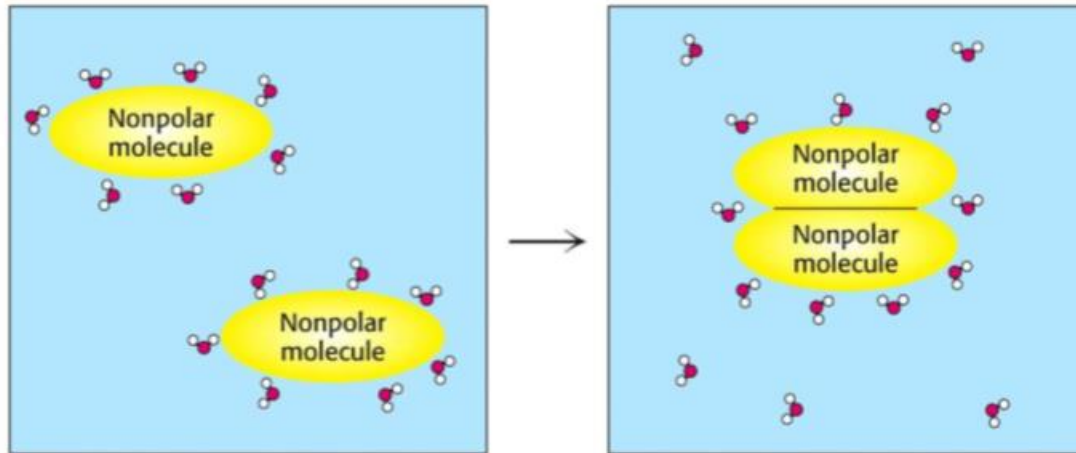
formation de liaisons hydrogènes  
avec l'eau - très soluble dans l'eau



formation de liaisons hydrogènes  
intramoléculaires - peu soluble dans l'eau

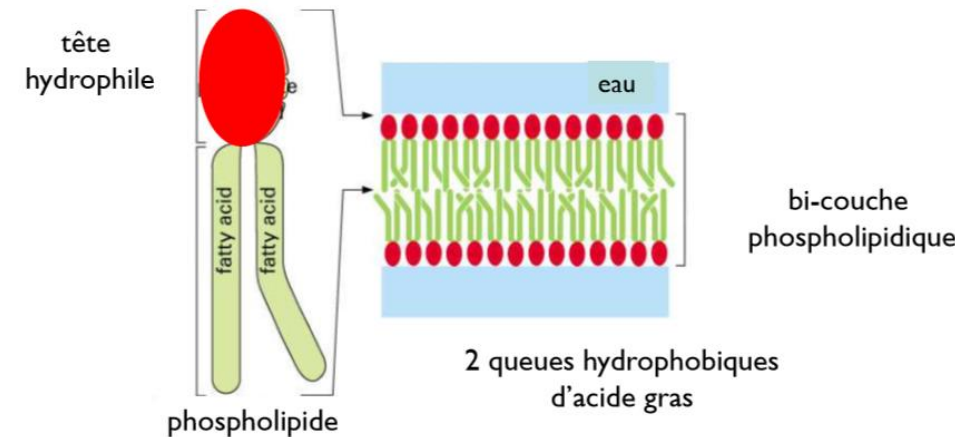
# LES INTERACTIONS HYDROPHOBES

**L'effet hydrophobe** : ne résulte pas d'une répulsion entre les molécules d'eau et d'alcane !!!



Les interactions hydrophobes sont essentielles en biologie.

Organisation des membranes cellulaires



Repliement des protéines....

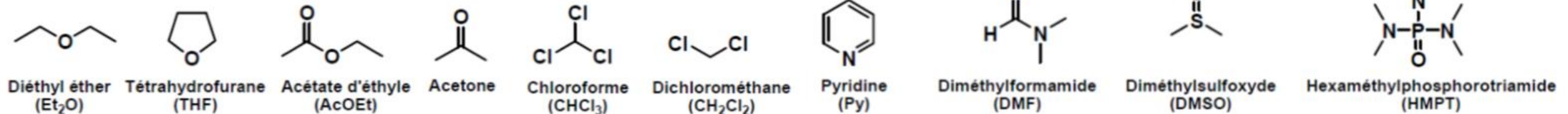
# LA SOLVATATION



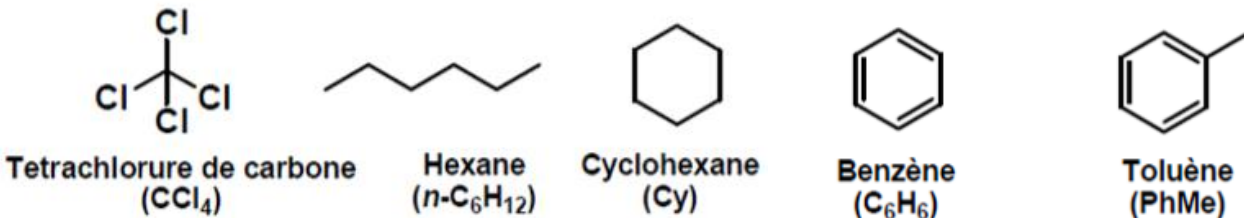
On va définir 3 catégories de solvants

1- **Solvants polaires protiques** qui sont donneurs de liaisons H :  
 $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MeOH}$ ,  $\text{EtOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$

2- **Solvants polaires aprotiques** qui sont accepteurs de liaisons H



3 - **Solvants apolaires** : pas de moments dipolaires permanents (ou très faible)



# THE END

**Prenez une pause vous en avez besoin, comme ce petit tuteur !**

