



**République Algérienne Démocratique et Populaire**



**MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE**

**Université Abbes Laghrou – Khenchela –  
Faculté des Sciences et Technologie  
Département des Sciences de la Matière**

# **Polycopié**

## **Cours de Chimie Organique -1-**

**Deuxième Année Chimie**

**Présenté par :  
Dr . AICHI Med**

**2022/2023**

# Sommaire

CHAPITRE I	Page
Introduction.....	1
1- Représentation des molécules .....	1
a- La formule brute .....	1
b- La formule développée .....	1
c- La formule semi-développée.....	2
d- La formule condensée .....	2
e- La formule topologique.....	2
2- Nomenclature.....	2
a- Intérêt .....	2
b- Définition .....	2
3- Alcanes .....	3
3.1- Alcanes linéaires .....	3
3.2- Les cyclanes (alcanes cycliques).....	3
3.3- Alcanes ramifiés.....	4
3.3.1- Groupements alkyles normaux ou substituants normaux.....	4
3.3.2- Les règles de nomenclature UICPA.....	4
3.3.3- Groupements alkyles complexes (ou substituants complexes).....	6
Définition .....	6
3.3.4- Alcanes cycliques ou cyclanes ramifiés .....	8
4- Les alcènes et les alcynes .....	9
4.1- Nomenclature des alcènes .....	9
4.1.1- Alcènes linéaires .....	9
4.1.2- Alcènes cycliques .....	10
4.1.3- Alcènes ramifiés (ou substitués).....	10
5- Les alcynes .....	10
5.1- Nomenclature des alcynes.....	10
5.2- Groupements dérivant des alcynes .....	11
6- Nomenclature des fonctions organiques .....	11
6.1- Nomenclature des fonctions organiques simples.....	12
6.1.1- Nomenclature des alcools (R-OH).....	12
6.1.2- Les alcools ramifiés .....	12
6.1.3- Nomenclature des aldéhydes et cétones .....	13
a- Aldéhydes.....	13
b- Cétones .....	14
6.1.4- Les éthers oxydes (alcoxyalcane).....	15
6.1.5- Nomenclature des acides carboxyliques et dérivés .....	15
6.1.5.1- Acides carboxyliques .....	16
6.1.5.2- Chlorures d'acyle .....	16
6.1.5.3- Esters .....	17
6.1.5.4- Anhydrides d'acide .....	17
6.1.5.5- Amides .....	18
6.1.5.6- Nitriles .....	18
6.1.6- Nomenclature des amines.....	19
6.1.6.1- Amines I (R-NH <sub>2</sub> ) .....	19
6.1.6.2- Amines secondaires (R-NH-R') et amines tertiaires (R) <sub>3</sub> N .....	20
6.1.7- Nomenclature des dérivés substitués du benzène .....	21

6.1.7.1- Dérivés monosubstitués.....	21
6.1.7.2- Dérivés disubstitués.....	21
6.1.7.3- Dérivés polysubstitués.....	22
6.2- Nomenclature des composés plurifonctionnels.....	23
6.2.1- Plusieurs groupements fonctionnels identiques.....	23
6.2.2- Plusieurs groupements fonctionnels différents.....	25

Références.....	29
-----------------	----

## CHAPITRE II

Introduction.....	31
-------------------	----

1. Isomérie.....	32
1.1 Les différents types d'isomérie.....	32
Isomères .....	32
a-Isomères de constitution (plane).....	32
b-Stéréoisomères .....	33
1.2 Isomérie de constitution.....	33
1.2.1- Isomérie de squelette ou de chaîne.....	33
1.2.2- Isomérie de position.....	33
1.2.3- Isomérie de fonction.....	34
1.2.4- Tautomérie.....	34
a- équilibre cétone-énol .....	34
b- équilibre énamine-imine.....	34
1.3- Calcul du nombre d'insaturations.....	34
2. Représentation des molécules organiques.....	35
2.1- Différentes façons de représenter une molécule organique.....	35
2.2- La représentation en perspective ou cavalière.....	35
2.3- La projection de Fischer.....	36
2.4- La projection de Newman.....	37
3. La stéréoisomérie.....	37
3.1- Stéréoisomérie de conformation.....	37
a-Définition .....	37
b-Analyse conformationnelle.....	38
3.1.1- Cas des hydrocarbures linéaires.....	38
a- Conformation du l'éthane .....	38
b- Conformation de butane .....	39
3.1.2- Cas des cycles: Cyclohexane.....	40
a- La forme chaise.....	40
b- La forme bateau.....	41
3.2- Intéraction diaxiale 1,3.....	42
3.3- Cas d'un cyclohexane monosubstitué.....	42
3.4- Cas d'un cyclohexane disubstitué.....	43
4. Stéréoisomérie de configuration (Isomérie géométrique et optique).....	43
4.1-Chiralité et énantiomérie.....	43
4.2- Stéréocentres.....	44
Définition.....	44
4.3-Cas de chiralité.....	44
4.3.1- Composé avec un seul C*.....	44
a- Règles séquentielles de Cahn-Ingold-Prelog (CIP).....	45
b-Activité optique .....	47

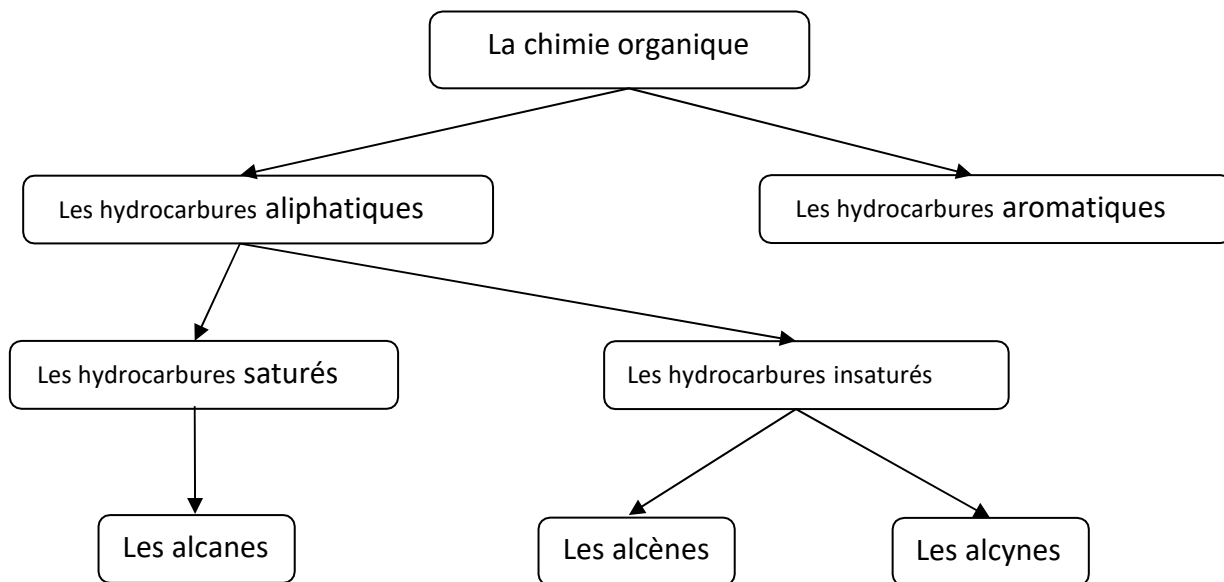
4.3.2- Molécules comportant plusieurs C* .....	49
5. Configuration relative .....	51
5.1- Nomenclature <i>érythro</i> et <i>thréo</i> .....	51
5.2- Nomenclature <i>méso</i> .....	53
6. Stéréoisomérisation géométrique.....	53
6.1- Isomérisation <i>cis-trans</i> .....	53
6.2- Isomérisation cyclanique.....	54
6.3- Nomenclature <i>E, Z</i> .....	55
a- Cas des alcènes.....	55
b- Cas des polyènes.....	56
Organigramme de stéréoisomérisation.....	57
Références.....	58

# **Chapitre I**

## **Nomenclature**

**Introduction :**

Les hydrocarbures sont des composés organiques constitués uniquement de C et de H. On les classe d'après les structures de la chaîne carbonée et d'après le degré de saturation de l'atome de carbone : (alcanes, alcènes, alcynes et benzéniques).

**1- Représentation des molécules :**

Les molécules organiques peuvent être représentées de différentes manières plus ou moins détaillées.

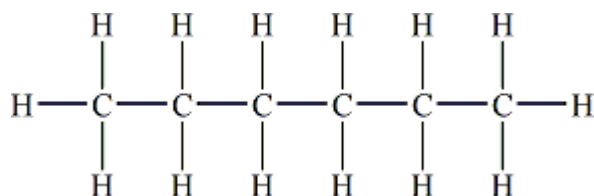
**a- La formule brute :**

La formule brute d'un composé donne sa composition en chacun des éléments le constituant :  $C_3H_8O$  pour le propanol,  $C_8H_9O_2N$  pour le paracétamol.

**b- La formule développée :**

Elle donne l'agencement des atomes au sein de la molécule. Elle fait apparaître toutes les liaisons tout en respectant la valence de chaque atome (4 pour C, 1 pour H, 2 pour O, 3 pour N...).

**Exemple:**  $C_6H_{14}$

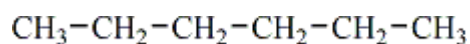
**N.B :**

Les formules développées sont rarement utilisées. Il est préférable d'utiliser les formules semi-développées moins encombrantes.

**c- La formule semi-développée :**

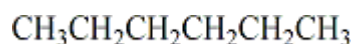
Elle ne s'obtient en ne représentant pas les liaisons des atomes d'hydrogène avec les autres atomes.

**Exemple :** C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>

**d- La formule condensée :**

Les liaisons C-C et C-H n'apparaissent pas.

**Exemple :** C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>

**e- La formule topologique :**

La chaîne carbonée est disposée en zigzag avec éventuellement des ramifications et des segments doubles ou triples pour les liaisons multiples. Les atomes de C et H ne sont pas représentés. Les hétéroatomes sont mentionnés ainsi que les atomes d'hydrogènes qui leur sont attachés.

**Exemple :** C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>



Chaque bout de segment correspond à un atome de carbone C.

**2- Nomenclature :****a- Intérêt :**

Les premières molécules organiques étaient extraites de produits naturels et portaient le nom de leur découvreur ou un nom rappelant leur origine. Ce nom ne renseignait en rien sur la structure de la molécule.

Avec l'explosion des méthodes d'extraction et surtout de la synthèse organique, un nombre considérable de molécules a fait son apparition, nécessitant l'introduction de règles de nomenclature systématique.

**b- Définition :**

La nomenclature est un ensemble de règles permettant de nommer, un composé donné en précisant l'enchaînement de ses atomes de carbone, ainsi que la nature et la position des différentes fonctions qu'il renferme.

Une nomenclature systématique a été établie par un organisme international, l'UICPA (Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée), souvent désigné par son nom anglais IUPAC.

(1) Le nom de la molécule doit contenir toutes les informations sur l'organisation des atomes dans la

- molécule, à savoir : Présence de la fonction chimique principale ;
- (2) Chaîne carbonée la plus longue comportant la fonction principale ;
  - (3) Présence des substituants par ordre alphabétique et fonctions chimiques secondaires ;
  - (4) Indication de la stéréochimie.

### **3- Alcanes :**

Les alcanes sont des hydrocarbures saturés ou paraffines (peu réactifs) dans lesquels les atomes de carbone sont liés par des liaisons  $\sigma$  (sigma). Toutes les autres valences des carbones sont liées à des atomes d'hydrogène.

Ils sont de formule brute générale  $C_nH_{2n+2}$  (acycliques linéaires ou ramifiés) et  $C_nH_{2n}$  (monocycliques).

Ils sont représentés par R-H, R étant le groupe alkyle tel que:  $R = -C_nH_{2n+1}$

Le plus simple des alcanes est le méthane ( $n = 1$ )  $CH_4$

Pour  $n = 2$ , on a  $C_2H_6$

Pour  $n = 3$ , on a  $C_3H_8$  ou  $C_3H_6$  (cyclique)

#### **3.1- Alcanes linéaires :**

Le nom des alcanes linéaires est composé d'un préfixe indiquant le nombre d'atomes de carbone suivi de la terminaison « ane ». Ils sont aussi désignés comme alcanes "normaux" (précédés de « n »).

Les premiers termes des alcanes linéaires portent les noms suivants :

$CH_4$  méthane,  $CH_3CH_3$  éthane,  $CH_3CH_2CH_3$  propane,  $CH_3(CH_2)_2CH_3$  butane,

$CH_3(CH_2)_3CH_3$  pentane, ou *n*-pentane

$CH_3(CH_2)_4CH_3$  hexane, ou *n*-hexane

$CH_3(CH_2)_5CH_3$  heptane....

#### **N.B :**

Si on ne précise pas, il s'agit de l'alcane normal.

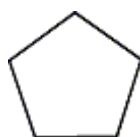
#### **3.2- Les cyclanes ou alcanes cycliques :**

Les cyclanes porteront le même nom que l'alcane linéaire correspondant au même nombre d'atomes de carbone précédé du préfixe « cyclo ».

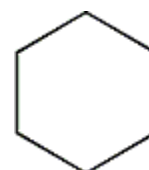
#### **Exemples :**



cyclopropane



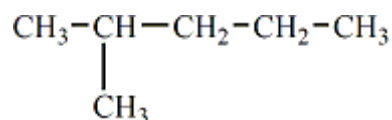
cyclopentane



cyclohexane

**3.3- Alcanes ramifiés :**

Un alcane ramifié peut être vu comme un alcane linéaire substitué par des substituant hydrocarbonés sans liaison multiple. De tels groupements sont appelés substituants alkyles.

**Exemple :****3.3.1- Groupements alkyles normaux ou substituants normaux :**

Il s'agit de l'alcane normal par enlèvement d'un atome d'hydrogène. Ils s'obtiennent à partir des alcanes normaux ( $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ ) et sont de formule générale  $-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$  et ils portent le nom de substituant.

Leurs noms dérivent de l'alcane correspondant par remplacement de la terminaison -ane par -yle.

**Tableau 1 :** Quelques exemples des alkyles dérivés des alcanes correspondants.

Alcane	$\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$	Alkyle	$-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$
Méthane	$\text{CH}_4$	Méthyle (Me)	$-\text{CH}_3$
Éthane	$\text{C}_2\text{H}_6$	Éthyle (Et)	$-\text{C}_2\text{H}_5$
Propane	$\text{C}_3\text{H}_8$	Propyle (Pr ou <i>n</i> -Pr)	$-\text{C}_3\text{H}_7$

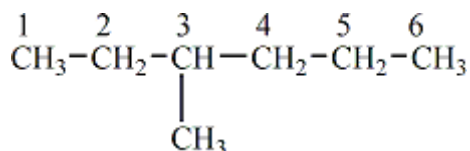
**3.3.2- Les règles de nomenclature UICPA :**

**Règle UICPA n°1 :** La chaîne principale est toujours la chaîne carbonée la plus longue, elle porte le nom de l'alcane correspondant. Si une molécule présente deux ou plusieurs chaînes d'égale longueur, on choisit comme chaîne principale, celle qui porte le plus grand nombre de substituants.

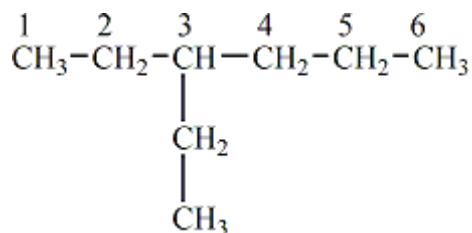
**Règle UICPA n°2 :** En préfixe, on ajoute le nom (sans le « e » final) du groupement alkyle fixé sur la chaîne principale. On donne le plus petit indice au carbone qui porte ce groupement. Lorsqu'il y a plusieurs groupements, on numérote la chaîne dans le sens qui donne l'indice le plus faible entre les deux modes de numérotation possibles.

**Règle UICPA n°3 :** Lorsqu'il y a plusieurs groupements identiques, on place les indices : di, tri, tétra, penta, hexa, hepta, octa, nona, déca... devant le nom du groupement.

**Règle UICPA n°4 :** Lorsqu'il y a plusieurs chaînes latérales, on les nomme dans l'ordre alphabétique. Le plus petit nombre étant affecté au groupe placé en tête dans l'ordre alphabétique.

**Exemples :**

3-méthylhexane

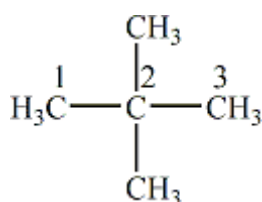


3-éthylhexane

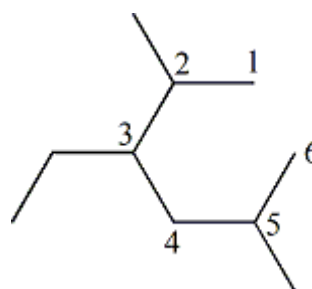
**Remarques :**

-Les termes di, tri, tétra..., n'entrent pas dans l'ordre alphabétique.

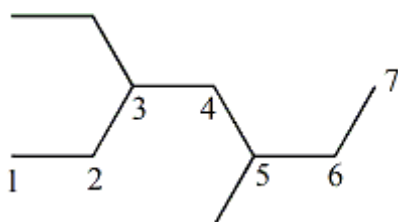
-Lorsque les indices des groupes alkyles sont les mêmes dans les deux sens de numérotations le premier nommé recevra l'indice le plus petit.



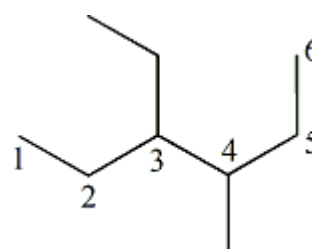
2,2-diméthylpropane



3-éthyl-2,5-diméthylhexane

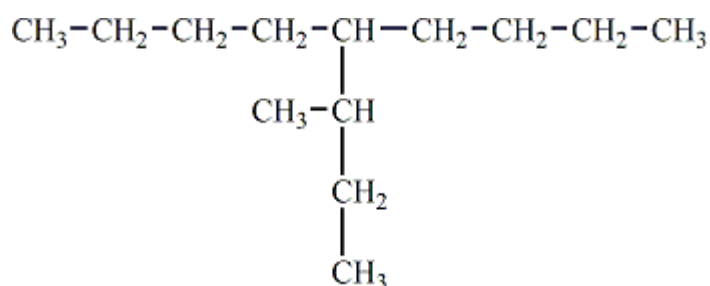


3-éthyl-5-méthylheptane



3-éthyl-4-méthylhexane

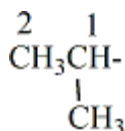
**Règle UICPA n°5 :** La nomenclature des chaînes latérales suit les mêmes règles que celle des chaînes principales avec la seule exception que le carbone d'attache ou de bronchement à la chaîne principale porte le numéro 1.

**Exemple :**

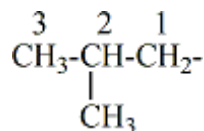
5-(1-méthylpropyl)nonane

**3.3.3- Groupements alkyles complexes ou substituants complexes :****Définition :**

Les groupements alkyles complexes sont des groupements alkyles portant eux-mêmes des groupements alkyles plus petits.

**Exemples :**

isopropyle ou 1-méthyléthyle



isobutyle ou 2-méthylpropyle

**Tableau 2 :** Exemples de quelques groupements alkyles complexes.

Groupement alkyle	Nom usuel	Nom systématique
$\begin{array}{c} 2 \quad 1 \\ \text{CH}_3-\text{CH}- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	isopropyle ( <i>i</i> -Pr)	1-méthyléthyle
$\begin{array}{c} 3 \quad 2 \quad 1 \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	isobutyle ( <i>i</i> -Bu)	2-méthylpropyle
$\begin{array}{c} 3 \quad 2 \quad 1 \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	<i>sec</i> -butyle (butyle secondaire) ( <i>s</i> -Bu)	1-méthylpropyle
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ 2 \quad 1 \\ \text{CH}_3-\text{C}- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	<i>tert</i> -butyle (butyle tertiaire) ( <i>t</i> -Bu)	1,1-diméthyléthyle

**Remarques :**

Les termes *sec*, *tert* n'entrent pas dans l'ordre alphabétique.

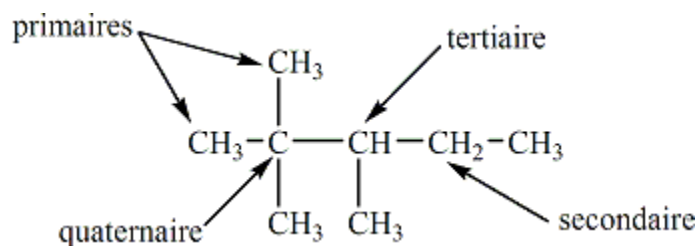
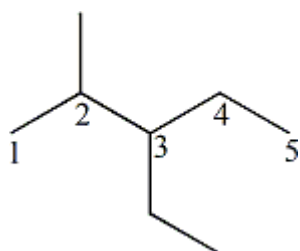
- Les carbones primaire, secondaire, tertiaire et quaternaire sont définis comme :

C primaire       ≡   lié à un seul atome de carbone

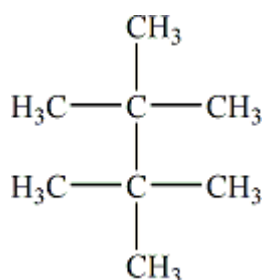
C secondaire    ≡   lié à deux atomes de carbone

C tertiaire       ≡   lié à trois atomes de carbone

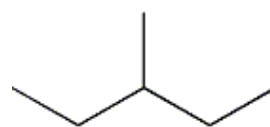
C quaternaire    ≡   lié à quatre atomes de carbone

**Exemple :****Exemples :****Exemple 1 :**

3-éthyl-2-méthylpentane



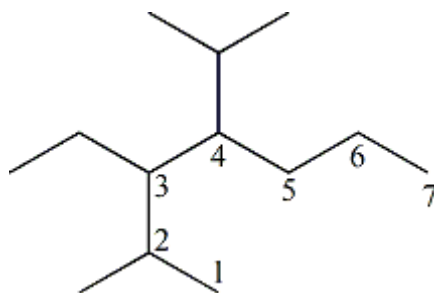
2,2,3,3-tétraméthylbutane



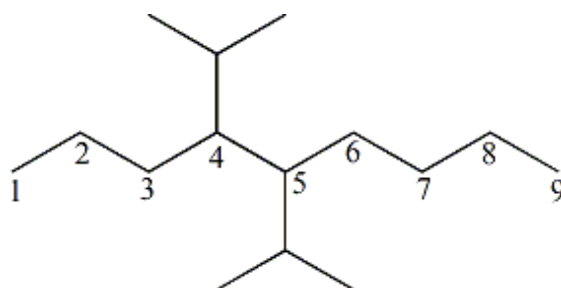
3-méthylhexane

**N.B :**

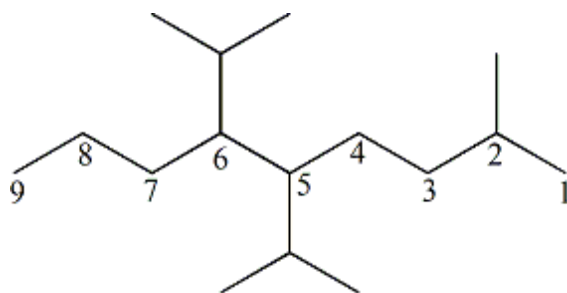
La chaîne principale est celle qui a le maximum de substituents.

**Exemple 2 :**

3-éthyl-4-isopropyl-2-méthylheptane ou 3-éthyl-4-(1-méthyléthyl)-2-méthylheptane

**Exemple 3 :**

4,5-diisopropylnonane

**Exemple 4 :**

5,6-diisopropyl-2-méthylnonane ou 5,6-bis(1-méthyléthyl)- 2-méthylnonane

**Remarque :**

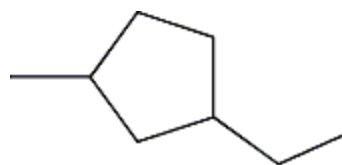
Les préfixes multiplicatifs (bis, tris, tétrakis...) multiplient un substituant lui-même substitué (exemples 3 et 4 précédents).

**3.3.4- Alcanes cycliques ou cyclanes ramifiés :**

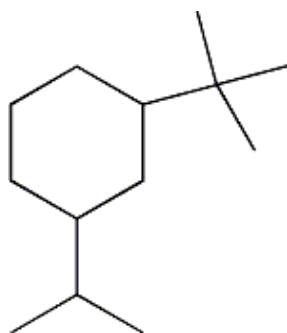
Le nom des alcanes cycliques ramifiés se forme en accolant le préfixe « cyclo » au nom de l'alcane de même nombre de carbone précédé des noms des substituants.

**Exemples :**

1-éthyl-1-méthylcyclopropane

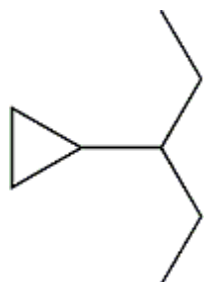


2-éthyl-4-méthylcyclopentane



1-*tert*-butyl-3-isopropylcyclohexane ou 1-(1,1-diméthyléthyl)-3-(1-méthyléthyl)cyclohexane

**N.B :** Si le substituant est de plus grande dimension c'est lui qui sera l'alcane substitué prenant le nom principal.



3-cyclopropylpentane

**4- Les alcènes :**

Les alcènes sont des hydrocarbures présentant une double liaison (composés insaturés). Le suffixe de la famille est : -ène. Leur formule générale est  $C_nH_{2n}$  avec  $n \geq 2$ .

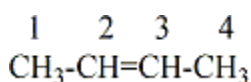
**4.1- Nomenclature des alcènes :****4.1.1- Alcènes linéaires :**

Leur nom est formé à partir du nom de l'alcane correspondant en remplaçant le suffixe « ane » par « ène » et le nom systématique est ainsi ; alc (ane) + ène.

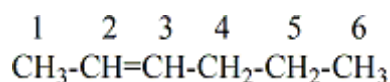
Le premier terme, en C2, « éthène » est appelé usuellement éthylène, d'où le nom de composés « éthyléniques » donné parfois aux alcènes.

Pour n = 3	$C_3H_6$	$CH_2=CH-CH_3$	propène
Pour n = 4	$C_4H_8$	$CH_2=CH-CH_2-CH_3$	butène

- On numérote la chaîne principale du côté le plus proche de la double liaison.

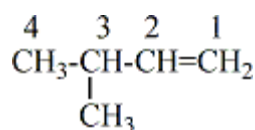


but-2-ène



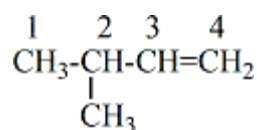
hex-2-ène

- Si la double liaison a le même numéro quel que soit le sens de numérotation de la chaîne principale, on attribuera aux substituants les numéros les plus bas possibles.

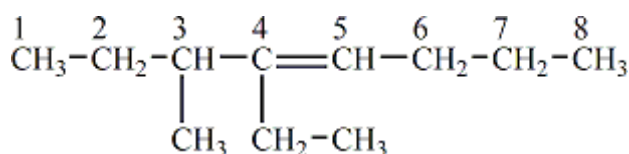
**Exemples :**

3-méthylbut-1-ène

et non pas



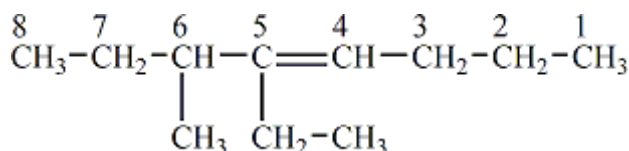
2-méthylbut-3-ène



éthyl-3-méthyl-oct-4-ène

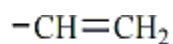
4-

et non pas

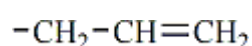


5-éthyl-6-méthyl-oct-4-ène

Le nom d'un radical insaturé dérivant d'un alcène s'obtient en remplaçant le suffixe « ène » par « ényle ». Cependant, les termes les plus simples ont reçu des noms usuels particuliers :



vinyle au lieu de éthényle



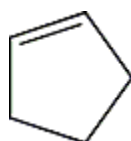
allyle au lieu de prop-2-ényle

**4.1.2- Alcènes cycliques :**

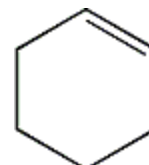
On les nomme comme pour les alcènes linéaires correspondants précédé du préfixe « cyclo » (cycloalcènes), la racine « alc » rendant compte du nombre de carbones dans le cycle.

**Exemples :**

cyclobutène



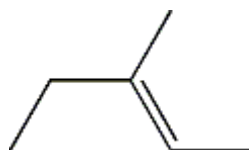
cyclopentène



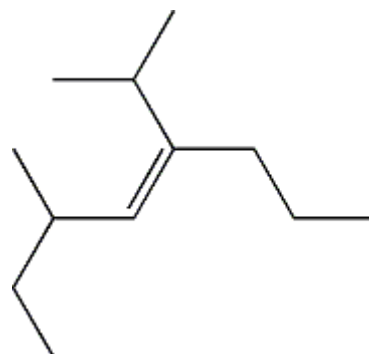
cyclohexène

**4.1.3- Alcènes ramifiés (ou substitués) :**

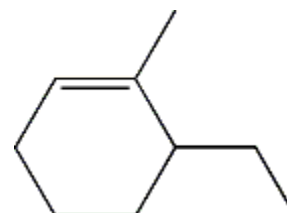
Les alcènes ramifiés linéaire ou cyclique sont nommés en faisant précédé le nom principal de l'alcène par les noms des substituants constituant les ramifications.

**Exemples :**

3-méthylpent-2-ène



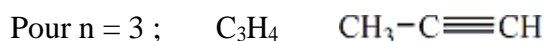
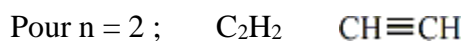
5-isopropyl-3-méthyloct-4-ène



3-éthyl-2-méthylcyclohexène

**5- Les alcynes :**

Les alcynes sont des hydrocarbures contenant une triple liaison. Le suffixe de la famille est *-yne*. Leur formule générale est  $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$  avec  $n \geq 2$ .



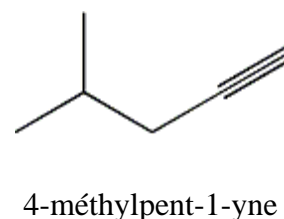
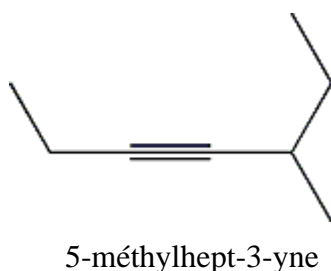
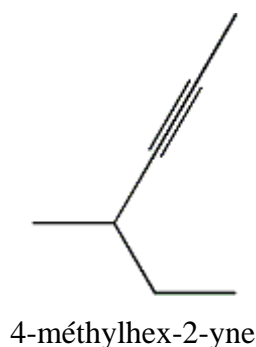
Le 1<sup>er</sup> terme est l'éthyne (de nom usuel « acétylène »), d'où l'appellation de composés « acétyléniques » attribuée aux alcynes.

**5.1- Nomenclature des alcynes :**

Leur nomenclature suit le même raisonnement que pour les alcènes en remplaçant juste la terminaison « ène » par « yne » (-yne remplaçant -ène).

La chaîne principale est la chaîne linéaire comportant le plus de carbones et comprenant obligatoirement la triple liaison.

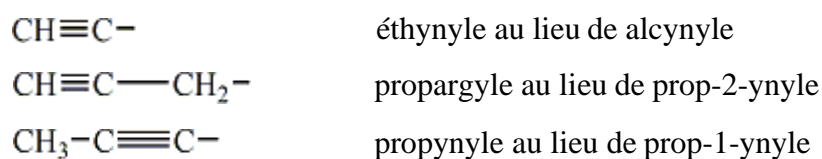
**Exemples :**



**5.2- Groupements dérivant des alcynes :**

Les groupements dérivés des alcynes ont leur terminaison en **ynyle**.

**Exemples :**

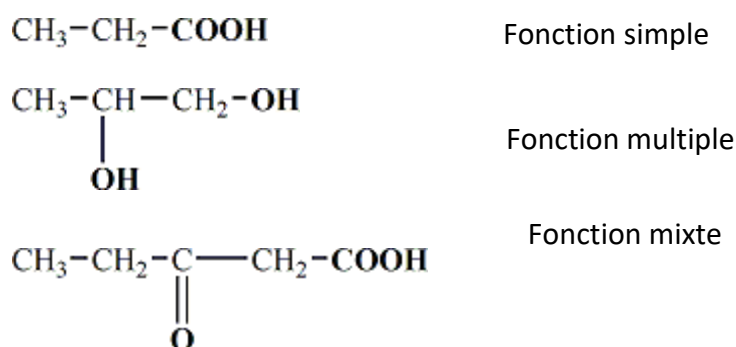


**6- Nomenclature des fonctions organiques :**

On distingue, en général, deux types de composés selon les fonctions qu'ils portent ; composés à fonctions simples et complexes.

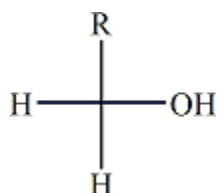
- Si la molécule contient un seul groupe fonctionnel, elle est dite à fonction simple.
- Si elle contient deux ou plusieurs groupes fonctionnels identiques, elle est dite à fonction multiple.
- Si elle contient des groupes fonctionnels différents, elle est dite à fonction mixte.

**Exemples :**

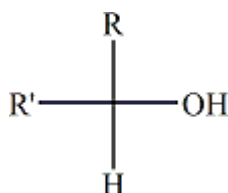


**6.1- Nomenclature des fonctions organiques simples :****6.1.1- Nomenclature des alcools (R-OH) :**

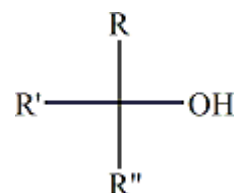
Le groupe fonctionnel d'une fonction alcool est le groupe hydroxyle OH. Il existe trois classes d'alcools, selon la classe du carbone porteur de l'hydroxyle.



alcool primaire

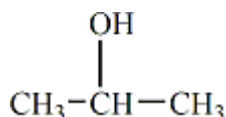


alcool secondaire

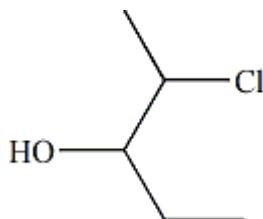


alcool tertiaire

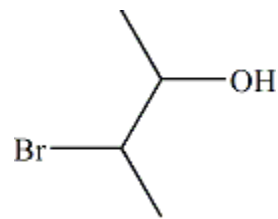
Le nom d'un alcool prend la terminaison « ol » au lieu de « ane » de l'alcane correspondant. Pour 1C; le méthanol, 2C l'éthanol, etc. A partir du propanol, il est nécessaire d'indiquer la position de « OH » dans le nom juste avant « ol » précédé et suivi de tiret.

**Exemples :**

propan-2-ol

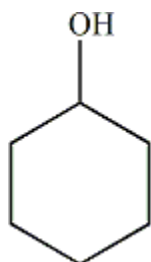


2-chloropentan-3-ol

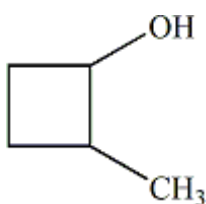


3-bromobutan-2-ol

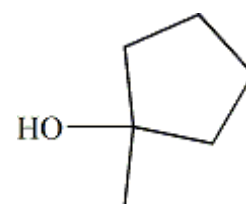
- Pour les alcools cycliques, le nom de l'alcool est précédé par le préfixe « cyclo ».

**Exemples :**

Cyclohexanol



2-méthylcyclobutanol



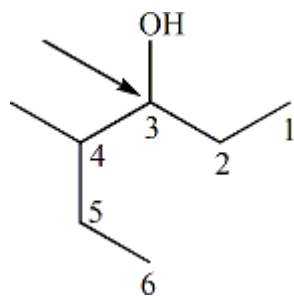
1-méthylcyclopentanol

**6.1.2- Les alcools ramifiés :**

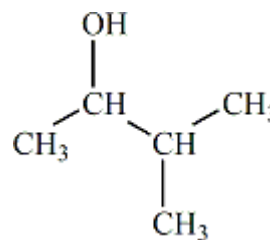
La chaîne de carbone la plus longue est numérotée de bout en bout de telle sorte que l'indice le plus faible soit attribué d'abord à « -OH », puis aux substituants éventuels.

**Exemples :**

La chaîne principale doit obligatoirement comporter le carbone portant la fonction alcool (OH).



4-méthylhexan-3-ol et non pas  
3-méthylhexan-4-ol



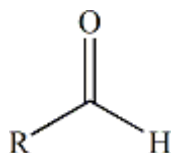
3-méthylbutan-2-ol et non pas  
2-méthylbutan-3-ol

### 6.1.3- Nomenclature des aldéhydes et cétones :

Les aldéhydes et les cétones sont des dérivés carbonylés (carbonyle « C=O »).

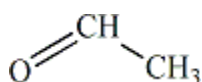
#### a- Aldéhydes :

La fonction aldéhyde est :

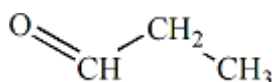


- Le nom de l'aldéhyde dérive de celui de l'alcane correspondant en remplaçant le suffixe « -ane » par « -al ».
- Le carbone du groupe -CHO porte toujours le numéro 1.

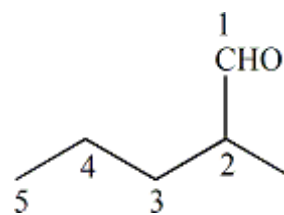
#### Exemples :



éthanal



propanal



2-méthylpentanal

**Tableau 3 :** Noms usuels de certains aldéhydes.

Aldéhyde	Nom systématique	Nom usuel
HCHO	méthanal	formaldéhyde
CH <sub>3</sub> CHO	éthanal	acétaldéhyde

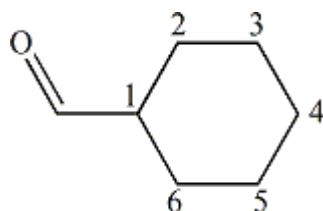
La fonction aldéhyde est une fonction « terminale » (obligatoirement au bout de chaîne).

#### Remarque :

Pour les aldéhydes cycliques (fonction aldéhyde greffée à un cycle), on utilise le suffixe « carbaldéhyde ». Dans ce cas, le carbone de la fonction aldéhyde est déjà pris en compte dans

le suffixe « carbaldéhyde » et donc ne sera pas pris en considération dans la numérotation lors de la nomenclature d'une molécule donnée.

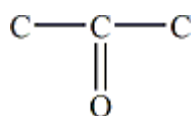
**Exemple :**



cyclohexanecarbaldéhyde

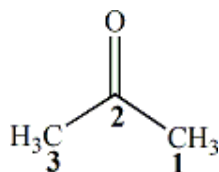
**b-Cétones :**

La fonction cétone est :



Le nom comporte le suffixe « one » (au lieu de « ane ») précédé de la position.

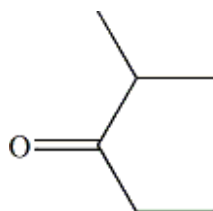
Le premier terme est l'acétone :



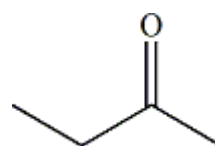
propan-2-one = acétone

La chaîne principale est la plus longue des chaînes contenant le groupement (C=O).

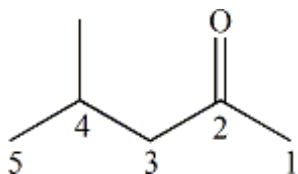
**Exemples :**



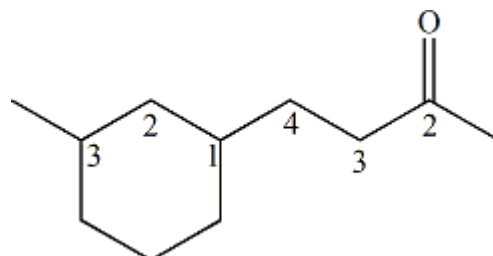
2-méthylpentan-3-one



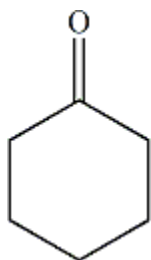
butan-2-one



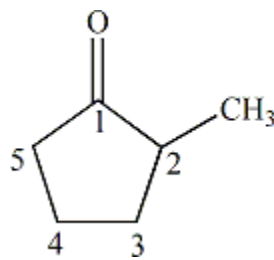
4-méthylpentan-2-one



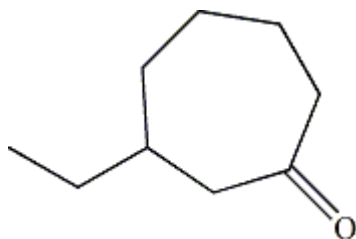
4-(3-méthylcyclohexyl)butan-2-one



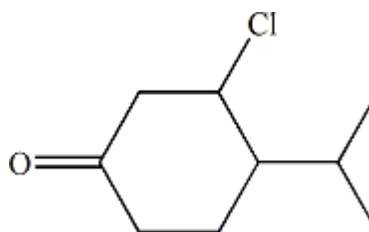
cyclohexanone



2-méthylcyclopentanone



3-éthylcycloheptanone



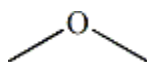
3-chloro-4-isopropylcyclohexanone

#### **6.1.4- Les éthers oxydes (alkoxyalcane) :**

Les éthers sont représentés par la formule générale R-O-R (éthers symétriques) ou R-O-R' (éthers mixtes). La formule générale des alkoxyalcane est :  $C_nH_{2n+2}O$ .

La chaîne la plus longue de part et d'autre de l'oxygène est la chaîne principale (R' par exemple) qui prend le nom de l'alcane correspondant. Le plus petit groupe RO- de l'éther R-O-R' sera alors considéré comme un substituant « alkoxy » de l'alcane R'-H. Le nom du substituant « alkoxy » pour les quatre premiers termes sont : méthoxy, éthoxy, propoxy, butoxy. A partir de cinq carbone et plus, ces substituants sont nommer « alkyloxy » donc on aura : pentyloxy pour cinq carbones, hexyloxy pour six carbones, heptyloxy pour sept carbones,...etc. Une autre façon de nommer un éther est de faire suivre le nom « oxyde », attribué à l'atome d'oxygène, par celui des groupements alkyles R et R' (liés à l'atome O), énumérés par ordre alphabétique.

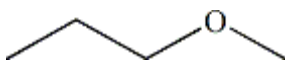
#### **Exemples :**



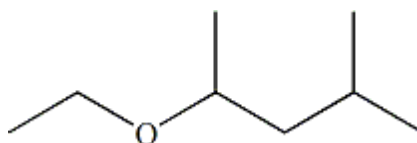
oxyde de diméthyle ou méthoxyméthane



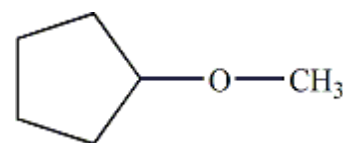
oxyde d'éthyle et de méthyle ou méthoxyéthane



méthoxypropane



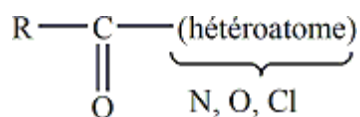
2-éthoxy-4-méthylpentane



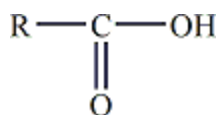
méthoxycyclopentane

#### **6.1.5- Nomenclature des acides carboxyliques et dérivés :**

Ce sont des dérivés qui ont pour structure générale :

**6.1.5.1- Acides carboxyliques :**

Un acide carboxylique est de formule générale :



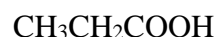
Le suffixe de la famille est -anoïque, mais beaucoup d'acides portent un nom usuel. Le nom de ces composés est formé de « acide » en plus du nom de l'alcane correspondant en ajoutant le suffixe « oïque » tout en omettant le « e » de « ane ».

**Exemples :**

acide méthanoïque



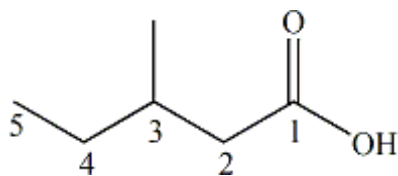
acide éthanoïque



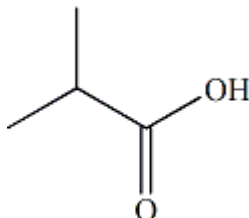
acide propanoïque

La fonction acide carboxylique est une fonction « terminale ».

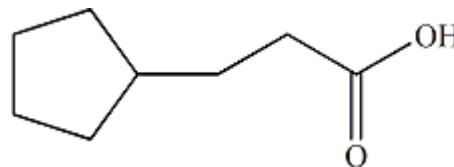
-Le carbone de la fonction sera numéroté 1. La numérotation est, ensuite, poursuivie sur la chaîne linéaire la plus longue.

**Exemples :**

acide 3-méthylpentanoïque



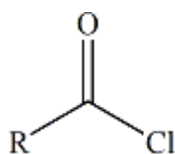
acide 2-méthylpropanoïque

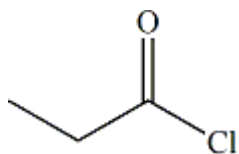


acide 3-cyclopentylpropanoïque

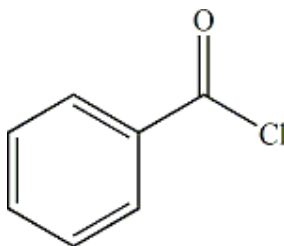
**6.1.5.2- Chlorures d'acyle :**

Le nom du chlorure d'acyle dérive du nom de l'acide correspondant. La terminaison « oïque » est remplacée par la terminaison « oyle ».

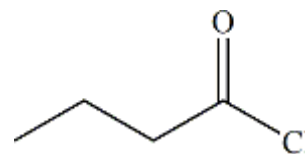


**Exemples :**

chlorure de propanoyle



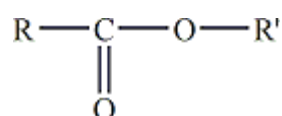
chlorure de benzoyle



chlorure de butanoyle

**6.1.5.3- Esters :**

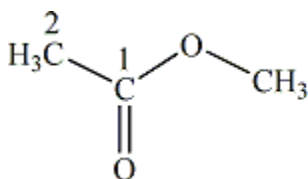
Un ester est caractérisé par l'enchaînement :



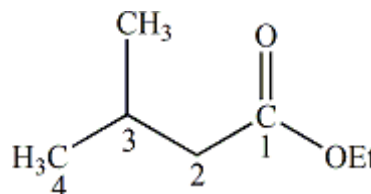
Le suffixe de la famille est -anoate d'alkyle.

Le carbone de la fonction -COO- porte l'indice 1.

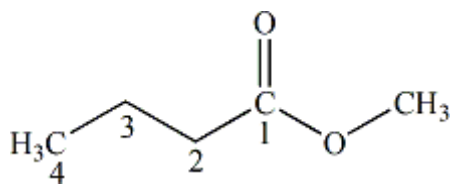
On numérote la chaîne de carbone la plus longue (donc pas du côté de l'oxygène -COO-).

**Exemples :**

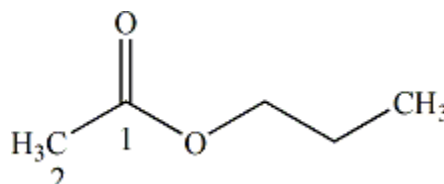
éthanoate de méthyle = acétate de méthyle



3-méthylbutanoate d'éthyle



butanoate de méthyle

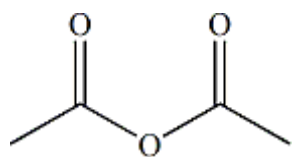


éthanoate de propyle = acétate de propyle

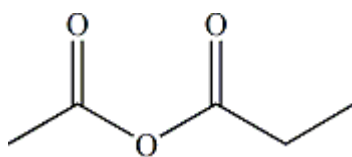
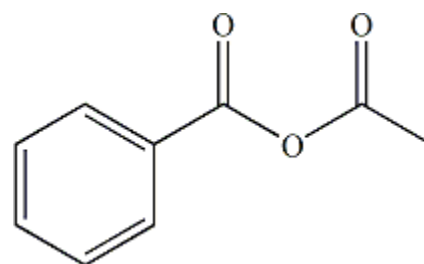
**6.1.5.4- Anhydrides d'acide :**

Un anhydride d'acide résulte de la « greffe » (avec élimination d'eau) de deux molécules d'acide carboxylique.

Le nom dérive de l'acide correspondant en remplaçant le terme « acide » par « anhydride ».

**Exemples :**

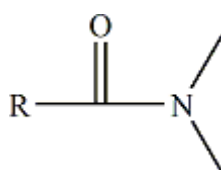
anhydride éthanoïque

anhydride éthanoïque  
propanoïque

anhydride benzoïque éthanoïque

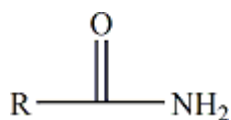
**6.1.5.5- Amides :**

Un amide est caractérisé par l'enchaînement :

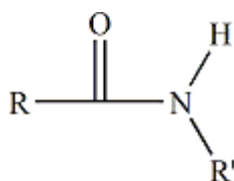


Le suffixe de la famille est « -anamide ».

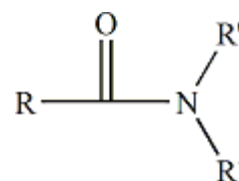
Comme les amines, ils peuvent être classés en trois familles selon le nombre d'hydrogènes portés par l'azote :



amide primaire

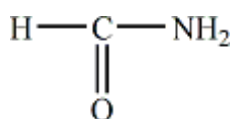


amide secondaire

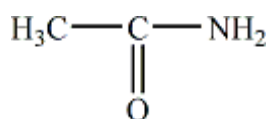


amide tertiaire

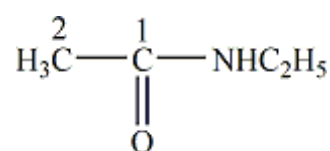
Le carbone du (C=O) est numéroté 1.

**Exemples :**

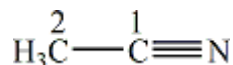
méthanamide = formamide



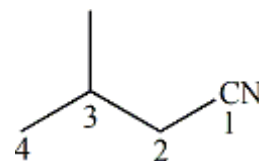
éthanamide = acétamide

N-éthyléthanamide  
= N-éthylacétamide**6.1.5.6- Nitriles :**

Le suffixe de la famille est « -anenitrile ». Le nom dérive de celui de l'alcane correspondant (+ suffixe nitrile).

**Exemples :**

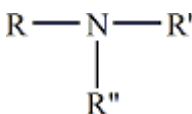
éthanenitrile = acétonitrile



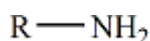
3-méthylebutanenitrile

**6.1.6- Nomenclature des amines :**

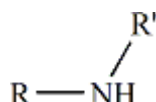
Les amines ou encore appelés alcanamines sont des composés comportant pour fonction un azote lié à des carbones ou à des hydrogènes. L'enchaînement général des amines est :



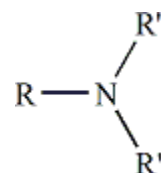
On distingue trois grandes classes d'amines, en fonction du nombre de carbones liés à l'azote :



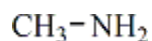
amine primaire



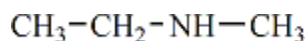
amine secondaire



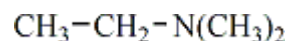
amine tertiaire

**Exemples :**

amine primaire



amine secondaire



amine tertiaire

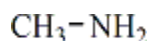
Le suffixe de la famille est « -anamine », ou « -an-x-amine », x étant l'indice de position du carbone lié à l'azote.

**6.1.6.1- Amines I (R-NH<sub>2</sub>) :**

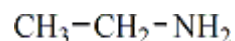
On choisie la chaîne de carbones la plus longue contenant le carbone relié à l'azote.

On affecte le plus petit indice possible d'abord au carbone relié à l'azote, puis aux substituants éventuels.

Les premiers termes sont la méthanimine (un carbone) et l'éthanamine (deux carbones).

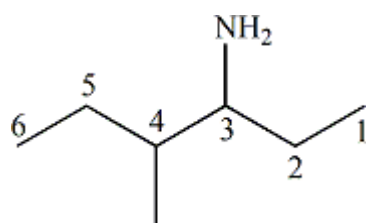


méthanimine ou méthylamine



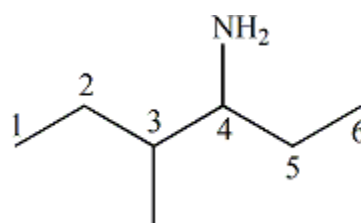
éthanamine ou éthylamine

Ainsi, on peut nommer le composé suivant :



4-méthylhexan-3-amine

et non pas



3-méthylhexan-4-amine

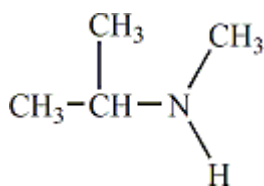
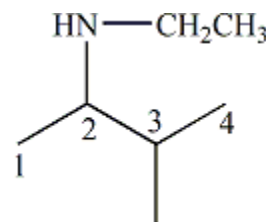
### 6.1.6.2- Amines secondaires (R-NH-R') et amines tertiaires (R)<sub>3</sub>N :

La chaîne la plus longue contenant l'azote « -N » donne la racine du nom (alcan-x-amine où «x» est l'indice de position de l'azote) précédé du nom du substituant.

Le nom du substituant est précédé de *N*- pour bien indiquer qu'il est relié à l'azote.

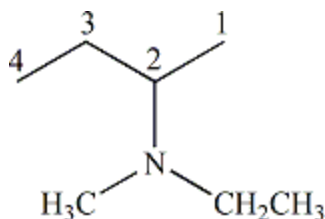
On énonce les noms des autres groupements devant celui de l'amine, dans l'ordre alphabétique.

#### Exemples :

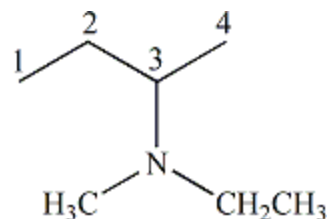
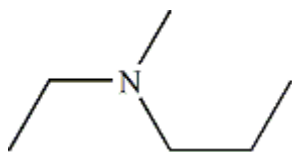
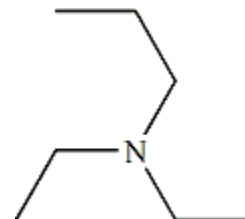
*N*-méthylpropan-2-amine*N*-éthyl-3-méthylbutan-2-amine

- Si les substituants alkyles sont identiques, on les nomme « *N,N*-di.....yl... ».

- La numérotation se fait toujours en attribuant le plus petit indice possible au carbone relié à l'atome d'azote N.

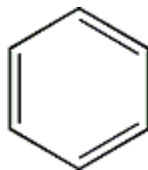
*N*-éthyl-*N*-méthylbutan-2-amine

et non pas

*N*-éthyl-*N*-méthylbutan-3-amine*N*-éthyl-*N*-méthylpropan-1-amine*N,N*-diéthylpropan-1-amine

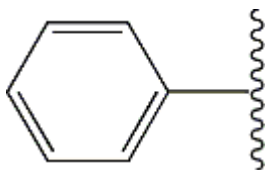
**6.1.7- Nomenclature des dérivés substitués du benzène :**

Le benzène a pour structure :

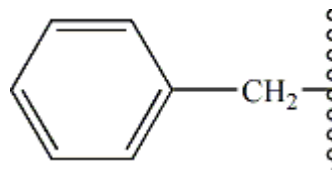


benzène,  $C_6H_6$

Les substituants dérivés du benzène sont :



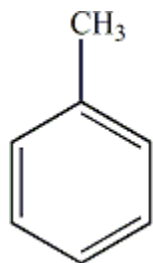
phényle ( $-C_6H_5$ , Ph-,  $\phi$ ...)



benzyle ( $-CH_2C_6H_5$ )

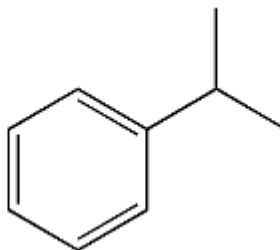
**6.1.7.1- Dérivés monosubstitués :**

Dans une molécule aromatique simple, le benzène devient la chaîne principale. On nomme en préfixe les noms des chaînes latérales greffées sur le benzène.

**Exemples :**

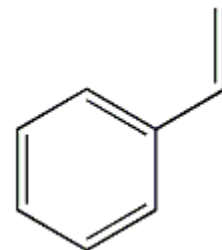
méthylbenzène

≡ toluène



isopropylbenzène

≡ cumène

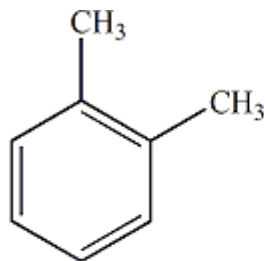


vinylbenzène

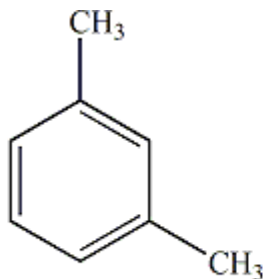
≡ styrène

**6.1.7.2- Dérivés disubstitués :**

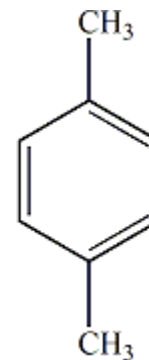
Les dérivés di-substitués du benzène peuvent exister sous trois formes isomères, pour lesquelles on emploie les préfixes ortho, méta et para, souvent abrégés en *o*, *m* et *p*, au lieu de « 1,2 », « 1,3 » et « 1,4 ».

**Exemples :**

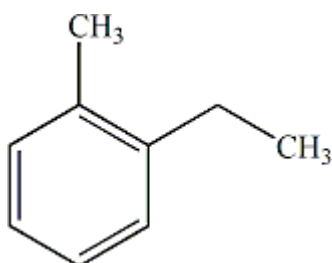
1,2-diméthylbenzène  
 ≡ *o*-diméthylbenzène  
 ≡ *o*-xylène



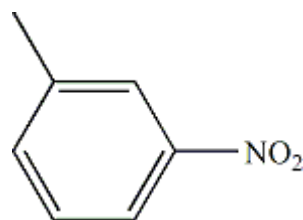
1,3-diméthylbenzène  
 ≡ *m*-diméthylbenzène  
 ≡ *m*-xylène



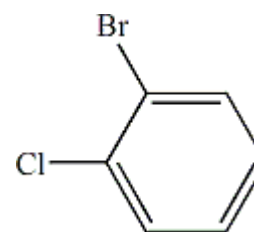
1,4-diméthylbenzène  
 ≡ *p*-diméthylbenzène  
 ≡ *p*-xylène



1-éthyl-2-méthylbenzène  
 ≡ 2-éthyltoluène  
 ≡ *o*-éthyltoluène



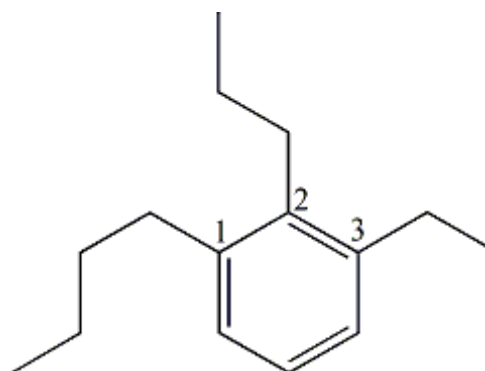
1-méthyl-3-nitrobenzène  
 ≡ *m*-nitrotoluène



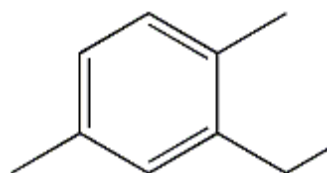
1-bromo-2-chlorobenzène  
 ≡ *o*-bromochlorobenzène

**6.1.7.3- Dérivés polysubstitués :**

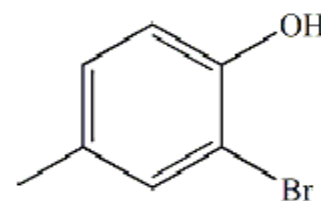
On numérote les carbones du benzène de façon à ce que l'ensemble des indices de position des substituants soit le plus faible possible.

**Exemples :**

1-butyl-3-éthyl-2-propylbenzène



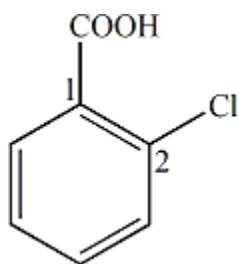
2-éthyl-1,4-diméthylbenzène



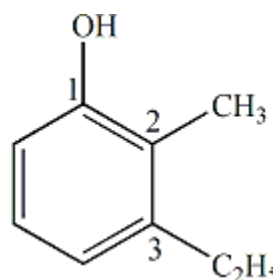
2-bromo-4-méthylphénol

Quand le benzène porte une fonction, le carbone relié à cette fonction est obligatoirement numéroté 1.

**Exemples :**

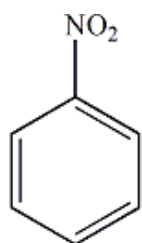


acide *o*-chlorobenzoïque  
(acide 2-chlorobenzoïque)

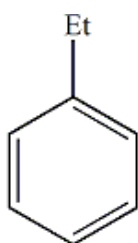


3-éthyl-2-méthylphénol

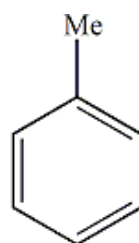
**Exemples :**



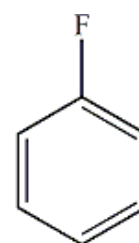
nitrobenzène



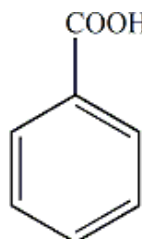
éthylbenzène



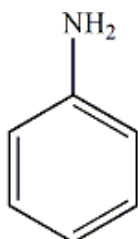
méthylbenzène (toluène)



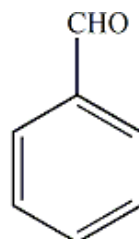
fluorobenzène



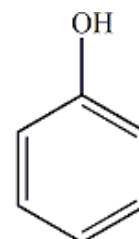
acide benzoïque



aniline



benzaldéhyde



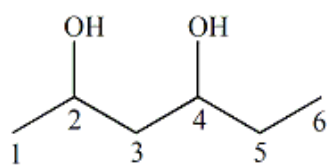
phénol

**6.2- Nomenclature des composés plurifonctionnels :**

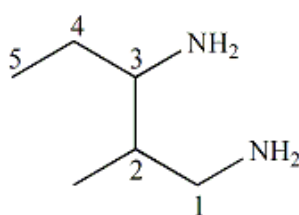
On distingue deux catégories de composés plurifonctionnels ; des composés à groupements fonctionnels identiques et composés à groupements fonctionnels différents.

**6.2.1- Plusieurs groupements fonctionnels identiques :**

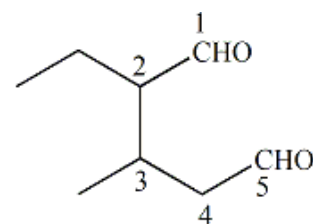
- On utilise les multiplicateurs di, tri, tétra, penta, hexa, etc. placés devant le suffixe de la fonction, précédés des indices de position des groupements fonctionnels.
- La chaîne principale est la chaîne de carbone la plus longue contenant soit tous les carbones de la fonction pour les fonctions qui en comportent un (-COOH, -CHO etc.), soit tous les carbones portant le groupement fonctionnel (pour les fonctions telles que -OH, -NH<sub>2</sub>, etc.).
- On attribue les plus petits indices possibles aux carbones des fonctions (ou aux carbones qui portent le groupement fonctionnel).

**Exemples :**

hexane-2,4-diol



2-méthylpentane-1,3-diamine

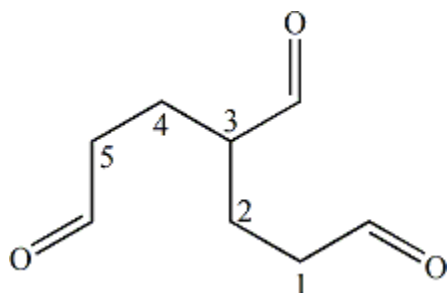


2-éthyl-3-méthylpentanedial

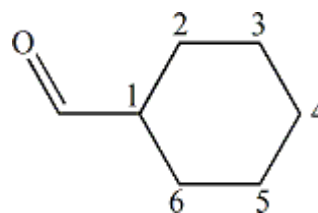
**Remarques :**

Dans le cas du propan-1-ol, par exemple, où on omet le « e ». Ce dernier est ajouté après « an », car il est suivi d'une consonne (exemple : hexane-2,4-diol).

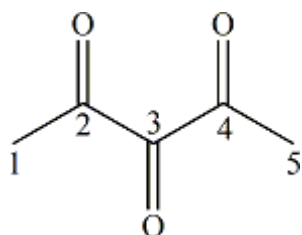
- Pour les molécules portant plus de deux fonctions aldéhyde ou pour les aldéhydes cycliques (fonction aldéhyde greffée à un cycle), on utilise le suffixe « carbaldéhyde ». Dans ce cas, le carbone de la fonction aldéhyde est déjà pris en compte dans le suffixe « carbaldéhyde » et ne sera pas considéré dans la numérotation lors de la nomenclature d'une molécule donnée.



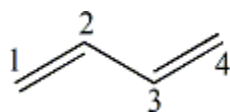
pentane-1,3,5-tricarbaldéhyde



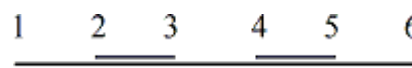
cyclohexanecarbaldéhyde



pentane-2,3,4-trione



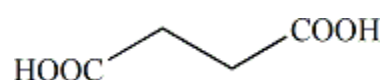
buta-1,3-diène (butadiène)

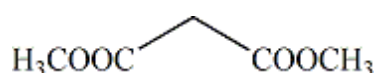


hexa-2,4-diyne

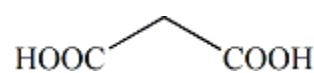
**Remarque :**

Dans le cas du but-2-ène, par exemple, on ajoute un « a » après « but » car suivi d'une consonne (butadiène).

acide éthanedioïque  
ou acide oxaliqueacide butanedioïque  
ou acide succinique



propanedioate de diméthyle  
ou malonate de diméthyle



acide propanedioïque  
ou acide malonique

### **6.2.2- Plusieurs groupements fonctionnels différents :**

Une des fonctions sera prioritaire (voir tableau 4) et son suffixe figurera à la fin du nom. Les autres seront considérées comme des fonctions secondaires et elles figureront dans le nom en tant que substituant (dans le préfixe).

- La plus longue chaîne linéaire de carbones donne la racine du nom, et :

a- contient obligatoirement le carbone de la fonction prioritaire (ou le carbone la portant) ;

b- contient un maximum des liaisons multiples présentes (doubles ou triples) ;

c- ne contient pas forcément la ou les fonctions secondaires.

**Tableau 4 :** Le plus petit indice possible est attribué à la fonction prioritaire, puis au carbone  $sp^2$  (double liaison) ou  $sp$  (triple liaison), pour l'indication de l'insaturation éventuelle puis aux substituants.

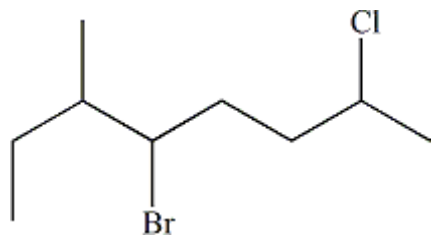
	Fonctions		Préfixe non prioritaire	Suffixe prioritaire
<b>Fonctions trivalentes</b>	1-Acides carboxyliques	-COOH		acide....oïque
	2- Esters	-COOR		..oate de R(alkyle)
	3- Amides	-CONH <sub>2</sub>		...amide
	4-Nitriles	-C≡N	Cyano...	...nitrile
<b>Fonctions divalentes</b>	5- Aldéhydes	-CHO	Formyl...	...al
	6- Cétones	-CO-	Oxo...	...one
<b>Fonctions monovalentes</b>	7-Alcools	-OH	Hydroxy....	...ol
	8-Amines	-NH <sub>2</sub>	Amino...	...amine

**N.B :** Les halogènes ne sont jamais prioritaires, ils sont toujours désignés par des préfixes

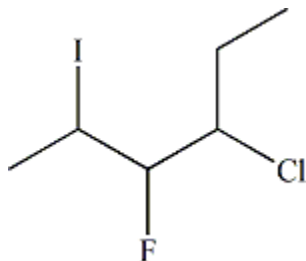
« halogéno ».

-F fluoro                      -Cl chloro

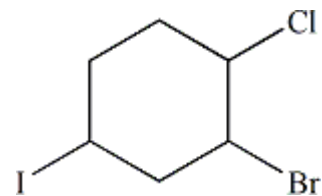
-Br bromo                     -I iodo

**Exemples :**

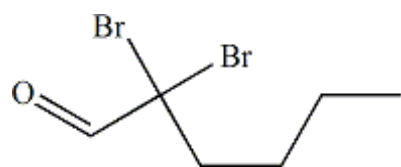
5-bromo-2-chloro-6-méthyl-octane



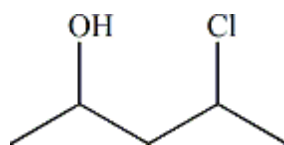
4-chloro-3-fluoro-2-iodo-hexane



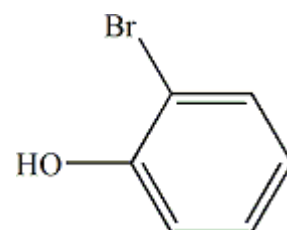
2-bromo-1-chloro-4-iodo-cyclohexane



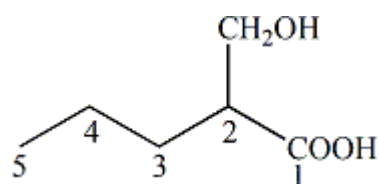
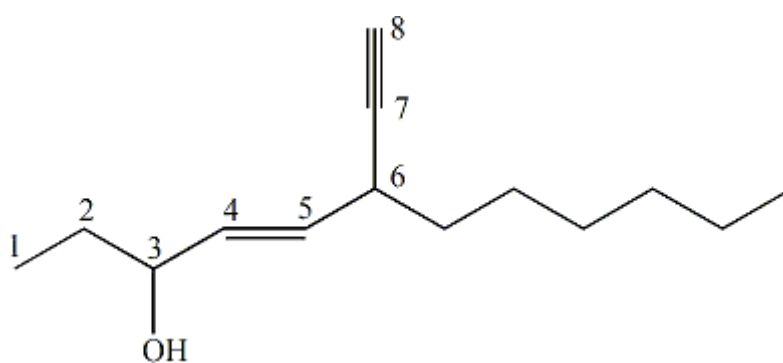
2,2-dibromo-hexanal



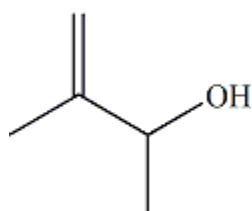
4-chloro-pentan-2-ol



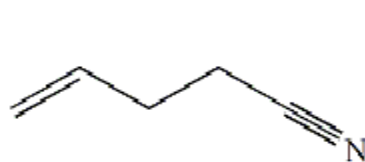
2-bromo-phénol

acide 2-(hydroxyméthyl)  
pentanoïque

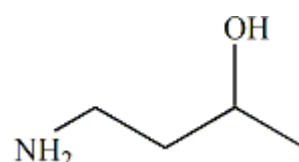
6-hexyloct-4-én-7-yn-3-ol



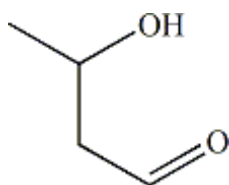
3-méthylbut-3-én-2-ol



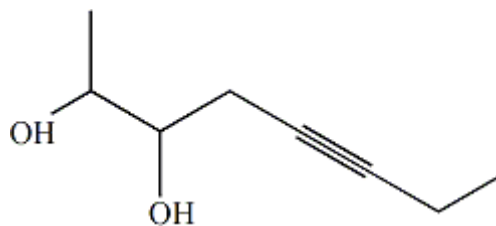
pent-4-ènenitrile



4-aminobutan-2-ol



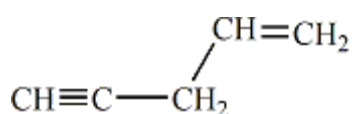
3-hydroxybutanal



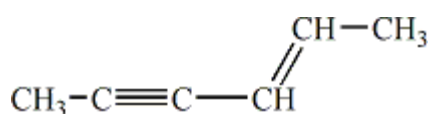
oct-5-yne-2,3-diol

**Remarque :**

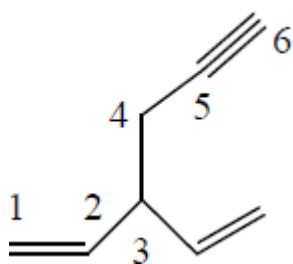
Dans le nom, l'indication d'une double liaison (èn) est placée avant l'indication de la triple liaison (yn), on parle d'ailleurs d'« ényne ».

**Exemples :**

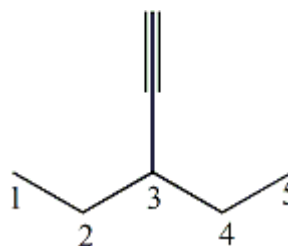
pent-1-én-4-yne



hex-2-én-4-yne et non pas hex-4-én-2-yne



3-vinylhex-1-én-5-yne

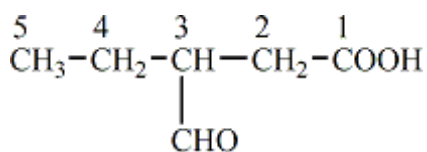


3-éthynylpenta-1,4-diène

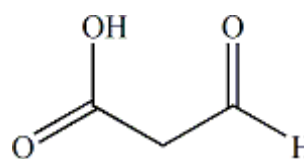
Pour ce dernier composé, au maximum deux liaisons multiples peuvent être comprises dans la chaîne principale : une double + une triple, ou les deux doubles. Le nombre de carbones est équivalent dans les deux cas (C5). Dans ce cas, on donne la priorité à la double liaison.

**Remarque :**

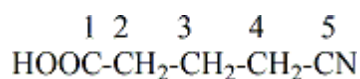
Si l'aldéhyde se trouve en présence d'un autre groupement fonctionnel considéré comme prioritaire, son groupement carbonyle (C=O), portera le préfixe « -oxo » dans le cas où son carbone fait partie de la chaîne principale -(C) HO ou « -formyl » dans le cas où il n'en fait pas partie -CHO.

**Exemples :**

acide 3-formylpentanoïque

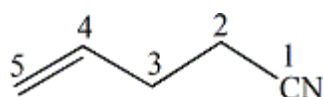
acide 3-oxopropanoïque  
ou acide 2-formyléthanoïque

Dans l'acide 3-oxopropanoïque, il y a deux possibilités de nomenclature. Dans le cas de « acide 2-formyléthanoïque » le terme « formyl » le carbone de ce groupe est déjà indiqué dans le préfixe, n'est donc pas pris en compte dans la chaîne principale. Par contre, dans le cas de « acide 3-oxopropanoïque » le terme « oxo » ne comporte pas ce carbone est donc sera pris en considération lors de la nomenclature.



acide 4-cyanobutanoïque

Dans l'acide 4-cyanobutanoïque, le terme « cyano » représente le groupe –CN, et le carbone de ce groupe est déjà indiqué dans le préfixe. Il n'est donc pas pris en compte dans la chaîne principale.



pent-4-ènenitrile

Pour le cas du pent-4-ènenitrile, ici la fonction prioritaire est bien le nitrile par rapport à l'alcène, il n'est plus une fonction secondaire et dans ce cas-là le carbone du « –CN » sera pris en compte lors de la nomenclature.

**Références :**

- [1] Evelyne Chelain, Nadège Lubin-Germain, Jacques Uziel, Maxi-fiches. Chimie organique, 3<sup>ème</sup> Édition, DUNOD, 2015.
- [2] Nadège-Lubin Germain, Jacques Uziel, Chimie organique en 25 fiches, DUNOD, 2008.
- [3] Pierre Krausz, Rachida Benhaddou, Robert Granet, Mini manuel de chimie organique, 2<sup>ème</sup> Édition, DUNOD, 2008.
- [4] Françoise Rouquérol, Gilberte Chambaud, Roland Lissillour, Exercices résolus de chimie physique, 3<sup>ème</sup> Édition, DUNOD, 2008.
- [5] Paul Depovere, Aide-mémoire de Chimie organique, DUNOD, 2006.
- [6] Hervé Galons, Chimie Organique - Pharma essentiel du cours et exos, 3<sup>ème</sup> Édition, MASSON, 2007.
- [7] Jonathan Clayden, Nick Greeves, Stuart Warren, Peter Wothers, Chimie Organique, De BOECK, 2003.
- [8] René Milcent, Chimie organique, Stéréochimie, entités réactives et réactions, EDP Sciences, 2007.
- [9] William A. Johnson, Invitation à la chimie organique, De BOECK, 2002.
- [10] Sylvain Robert, Notes de cours Chimie Organique 1, COR-1001, Qu'pla, Automne 2000.
- [11] André Durupthy, Odile Durupthy, Rosine Fanguet, Magali Giacino, Alain Jaubert, Objectif prép CHIMIE, HACHETTE, 2008.
- [12] Karim Slama, Chimie générale et organique, Édition WOLTERS KLUWER, 2000.
- [13] Richard Huot, Gérard-Yvon Roy, Chimie Organique : Notions fondamentales, Exercices résolus, 5<sup>ème</sup> édition, Éditions Saint-Martin, 2011.
- [14] Paul Arnaud, Cours de chimie organique, 14<sup>ème</sup> Édition, Gauthier-Villars, 1989.
- [15] Colette Ouahes, Chimie Organique, sciences biomédicales et sciences de la nature, Office des publications universitaires (OPU), 2003.
- [16] Yamina Tchoulak-Dahoun, Principaux éléments de la nomenclature des composés chimiques, Office des Publications Universitaires (OPU), 2004.
- [17] Élise Marche, Chimie organique-UE1, 4<sup>ème</sup> Édition, DUNOD, 2013.
- [18] Pierre Krausz, Rachida Benhaddou, Robert Granet, Mini manuel de chimie organique, Cours + Exos, 2<sup>ème</sup> Édition, DUNOD, Paris, 2012.
- [19] Élise Marche, Chimie organique-UE1, 1<sup>ère</sup> Année santé, 3<sup>ème</sup> Édition, EdiScience, 2013.
- [20] Harold Hart, Leslie E. Craine, David J. Hart, Christopher M. Hadad, Chimie organique 1, 12<sup>ème</sup> Édition, DUNOD, Paris, 2008.

[21] Élise Marche, Fiches de révision en chimie générale, Rappels de cours, QCM et QROC corrigés, EdiScience, DUNOD, Paris, 2008.

[22] Adam Carter, Tiffany Culver, Robert Cichewicz, Practice Problems in Biomedical Organic Chemistry: Self-Guided Problems and Answers for Students in Bioorganic and Organic Chemistry, Volume I. (1<sup>st</sup> Edition), 2016.

[23] John D. Robert, Marjorie C. Caserio, Basic Principles of Organic Chemistry, 2<sup>nd</sup> Edition. W. A. Benjamin, Inc., Menlo Park, CA, 1977.

# **Chapitre II**

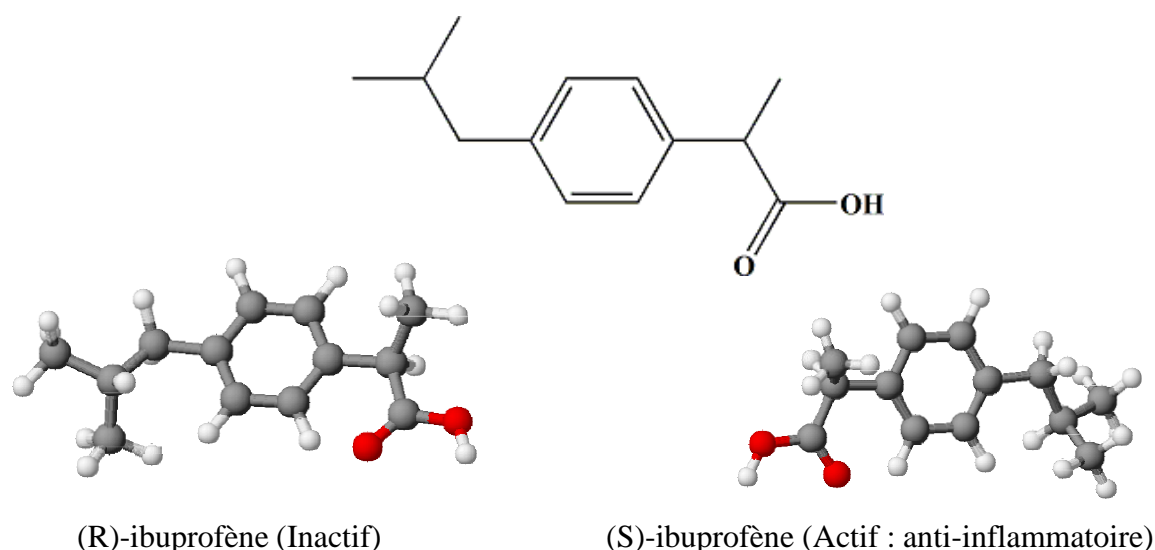
## **Stéréochimie**

**Introduction :**

La stéréochimie précise plus particulièrement la disposition spatiale des atomes dans les molécules. C'est une étude tridimensionnelle des arrangements dans l'espace des atomes d'une structure donnée (constitution bien définie).

Le nombre des atomes connus à présent est relativement petit par rapport aux molécules qui existent déjà et d'autres qui ont été synthétisées. Ceci fait que pour une même formule brute donnée, plusieurs molécules peuvent se présenter. Afin de bien différencier ces dernières, on a recours à leur représentation dans l'espace. D'où la naissance de ce qu'on appelle la stéréochimie qui a pour objet l'étude des propriétés dépendant de la géométrie des molécules. Cette discipline donne une large description spatiale des molécules en se basant sur les notions de conformation et configuration tout en précisant la disposition des atomes dans l'espace et la façon dont celle-ci peut varier au cours du temps. L'analyse conformationnelle, basée sur l'étude des degrés de liberté des différents mouvements possibles, cherche à connaître le degré de flexibilité pour trouver les formes les plus stables ayant une énergie plus faible. L'analyse des configurations, qui nécessite une barrière d'énergie importante pour passer d'une configuration à l'autre, permet de distinguer les structures des stéréoisomères et aussi d'établir les relations d'énantiomérisie et de diastéréoisomérisie.

L'activité optique est aussi traitée dans ce chapitre. A titre d'exemple, la molécule d'ibuprofène possède un centre chiral. Par conséquent, deux isomères optiques sont possibles : la forme (S)-ibuprofène et la forme (R)-ibuprofène.



**Figure 1 :** Structure chimique des deux formes énantiomères de l'ibuprofène

Les deux isomères optiques de l'ibuprofène présentent des effets biologiques différents.

L'isomère (S) a un grand intérêt dans la médecine car il est pharmacologiquement actif et

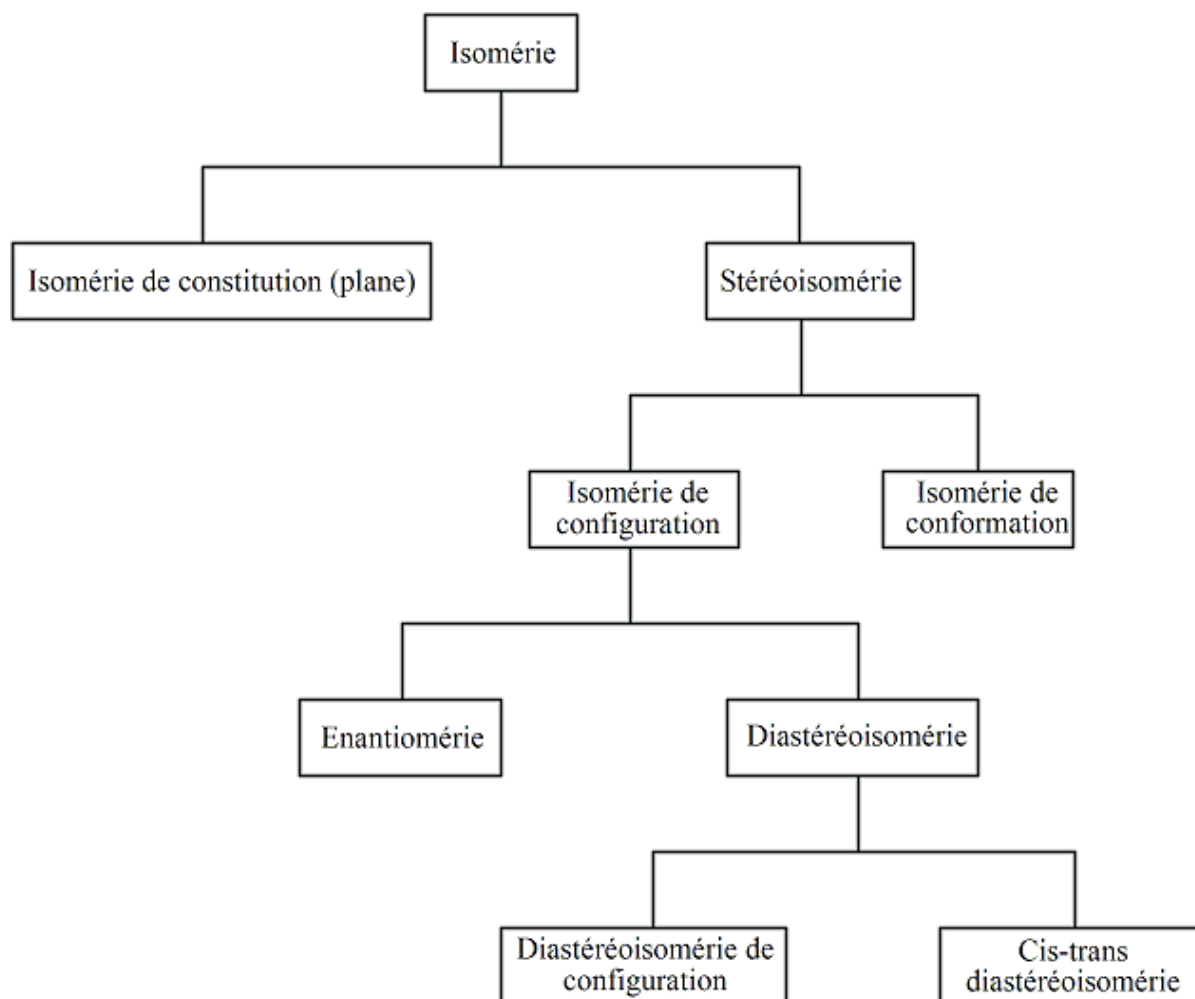
constitue un analgésique et anti-inflammatoire. Par contre, la configuration R, quant à elle, est inactive.

Dans ce chapitre, les rappels de cours traitant essentiellement la stéréochimie ont été abordés en détail.

## **1. Isomérisation :**

### **1.1 Les différents types d'isomérisation :**

Les différents types d'isomérisation sont regroupés dans l'organigramme suivant :



**Figure 2 :** Organigramme des différents types d'isomérisation

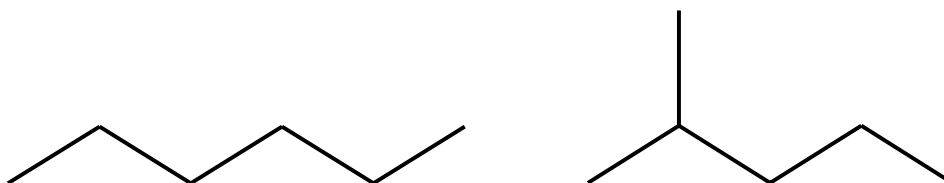
### **Isomères :**

Molécules qui possèdent la même formule brute mais des formules développées différentes (ordre et nature de liaison, arrangement).

Il y a deux grands types d'isomérisation : isomérisation plane et stéréoisomérisation.

#### **a- Isomères de constitution (plane) :**

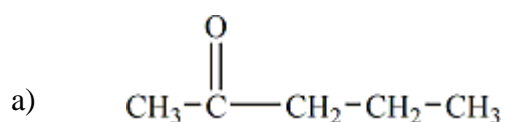
Ce type d'isomérisation est aussi encore appelé plane. Les atomes sont reliés de façon différente entre eux.

**Exemples :****b- Stéréoisomères :**

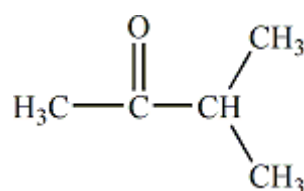
Les atomes des molécules sont connectés de façon identique, mais leurs géométries sont différentes.

**1.2 Isomérisie de constitution :****1.2.1- Isomérisie de squelette ou de chaîne :**

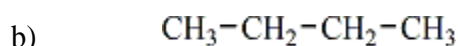
Les composés ne diffèrent que par leur chaîne carbonée (ramification).



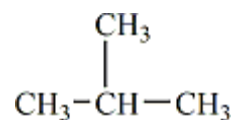
pentan-2-one



3-méthylbutan-2-one



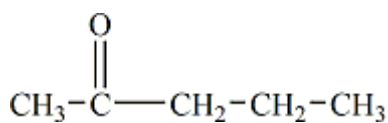
butane



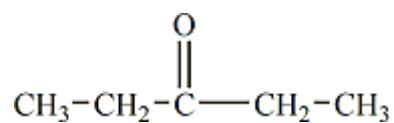
2-méthylpropane

**1.2.2- Isomérisie de position :**

Les composés diffèrent par la position d'une fonction.



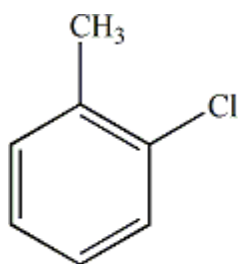
pentan-2-one



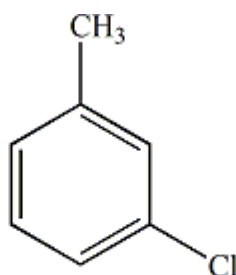
pentan-3-one

**Remarque :**

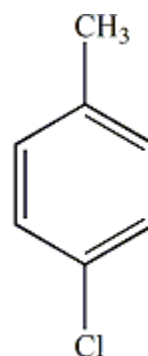
Les isomères de position sont également rencontrés dans le cas de noyaux benzéniques polysubstitués.



ortho



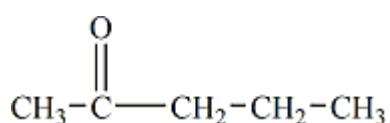
méta



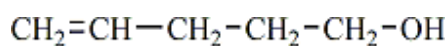
para

**1.2.3- Isomérisation de fonction :**

Les composés diffèrent par la nature d'une fonction.



pentan-2-one



pent-4-én-1-ol

**1.2.4- Tautomérie :**

On appelle tautomères des isomères de fonction qui coexistent en équilibre chimique. On peut passer de l'un à l'autre réversiblement.

**a- équilibre cétone-énol :**

cétone

énol

**b- équilibre énamine-imine :**

énamine

imine

**1.3- Calcul du nombre d'insaturations :**

Le degré (nombre) d'insaturation correspond au nombre de liaisons  $\pi$  et de cycles présents dans une molécule.

Il suffit de connaître la formule brute du composé pour calculer le degré d'insaturation.

$$N_i = (2n_C + 2 - n_H + n_N - n_X)/2$$

Avec :

$n_C$  : le nombre d'atomes de carbone

$n_H$  : le nombre d'atomes d'hydrogène

$n_N$  : le nombre d'atomes d'azote

$n_X$  : le nombre d'atomes d'halogène

$N_i$  : le nombre d'insaturations ou de cycle

**Remarque :**

Le nombre des atomes d'oxygène ne rentre pas en compte dans le calcul.

**Exemples :**

1-  $C_5H_{12}$  :

$N_i = (2n_C + 2 - n_H + n_N - n_X)/2 = (2 \times 5 + 2 - 12)/2 = 0$  insaturation, alors la molécule est saturée.

2-  $C_5H_{10}$  :

$N_i = (2n_C + 2 - n_H + n_N - n_X)/2 = (2 \times 5 + 2 - 10)/2 = 1$  insaturation, on dit que ce composé possède une double liaison ou un cycle.

3-  $C_6H_9BrO_2$  :

$N_i = (2n_C + 2 - n_H + n_N - n_X)/2 = (2 \times 6 + 2 - 9 - 1)/2 = 2$  insaturations, donc, on peut tirer les possibilités suivantes :

- deux doubles liaisons ou une triple liaison
- une double liaison + un cycle
- ou bien deux cycles

**2. Représentation des molécules organiques :**


En chimie, il y a différentes façons de représenter une molécule organique.

**2.1- La représentation de Cram (projective ou Coin Volant) :**

La représentation de Cram permet de visualiser les molécules organiques dans l'espace.

- Les liaisons dans le plan de feuille en trait plein tout en respectant les angles de liaison

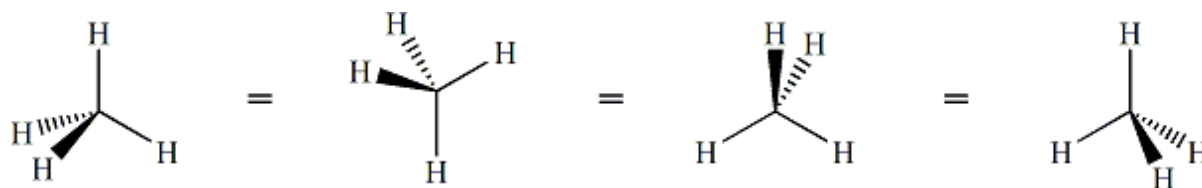
\_\_\_\_\_

- Les liaisons en avant par un triangle allongé plein 

- Les liaisons en arrière par des traits pointillés 

**Exemple :**

-Le méthane :  $CH_4$



**2.2- La représentation en perspective ou cavalière :**

Les liaisons sont représentées par des segments qui représentent la perspective de la molécule.

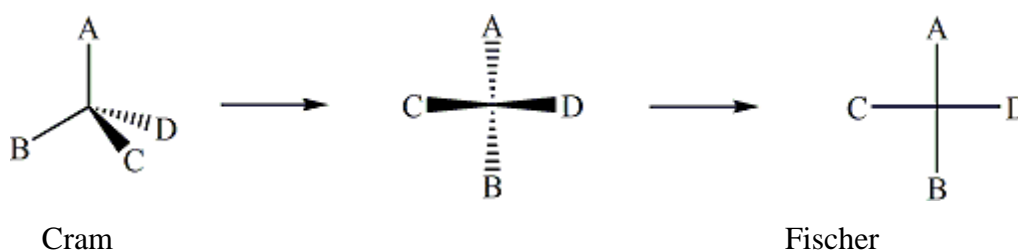
Elle est utilisée pour représenter les molécules cycliques surtout le cyclohexane et ses dérivés.

**Exemple :**



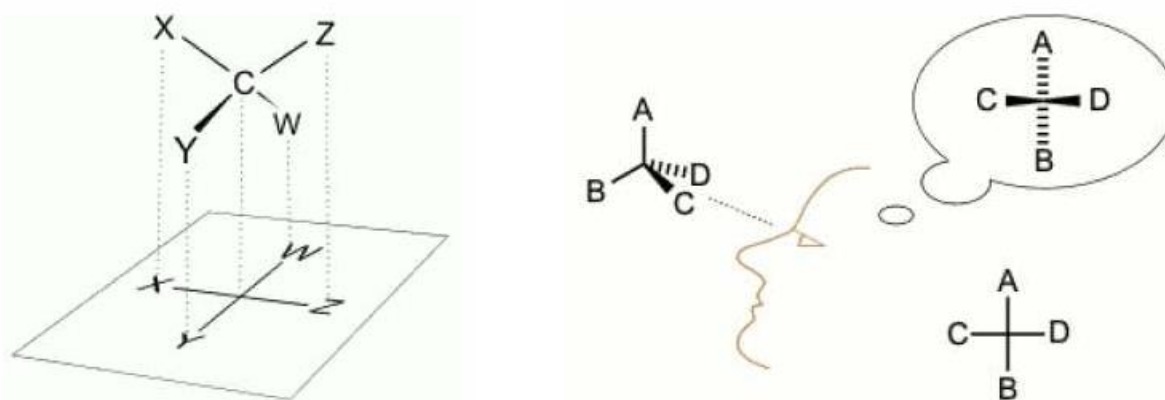
**2.3- La projection de Fischer :**

La projection de Fischer est une représentation plane d'une molécule organique tridimensionnelle.



Les traits verticaux représentent les liaisons en arrière du plan de la figure.

Les traits horizontaux représentent les liaisons en avant du plan de la figure.



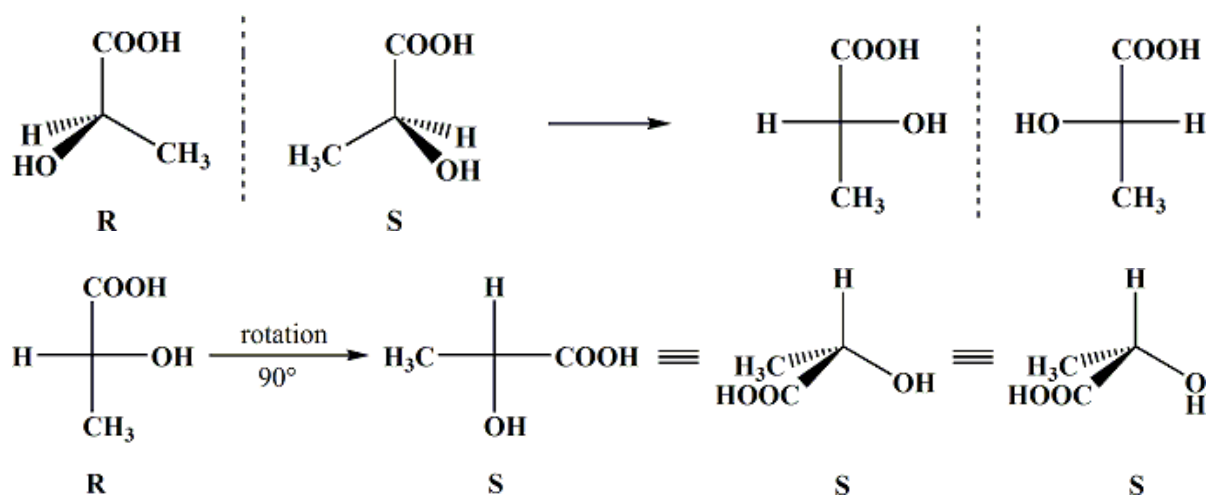
**Figure 3 :** Passage de la représentation de Cram à Fischer

La chaîne carbonée la plus longue est placée verticalement et numérotée de haut en bas.

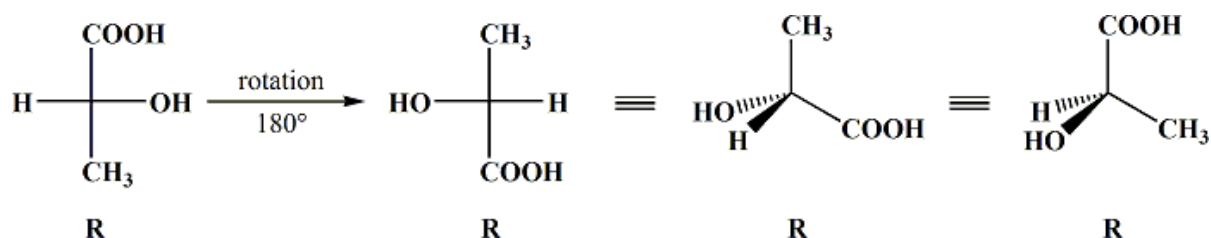
Le chaînon de plus faible indice (le plus souvent associé au carbone le plus oxydé) est placé en haut.

**Remarque :**

On remarque à l'aide de quelques manipulations simples de ces représentations qu'une rotation de  $90^\circ$  transforme un isomère optique en son inverse tandis qu'une rotation de  $180^\circ$  le laisse inchangé.

**Exemple** : L'acide lactique

Une rotation de 90° change un isomère à son inverse optique.



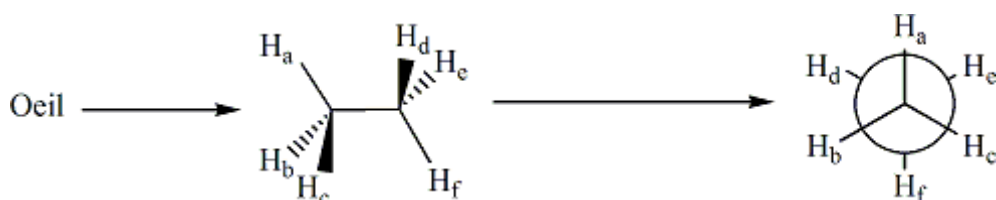
Une rotation de 180° ne change pas un isomère.

**2.4- La projection de Newman :**

La projection de Newman est utilisée pour montrer la disposition relative des liaisons formées par deux atomes de carbone adjacents.

La molécule est regardée selon l'axe de la liaison étudiée.

La molécule est projetée dans le plan de la feuille. L'atome de devant représenté par un cercle, celui de derrière est masqué par celui de devant.

**Exemple** : Molécule d'éthane

**Figure 4** : Projection de Newman

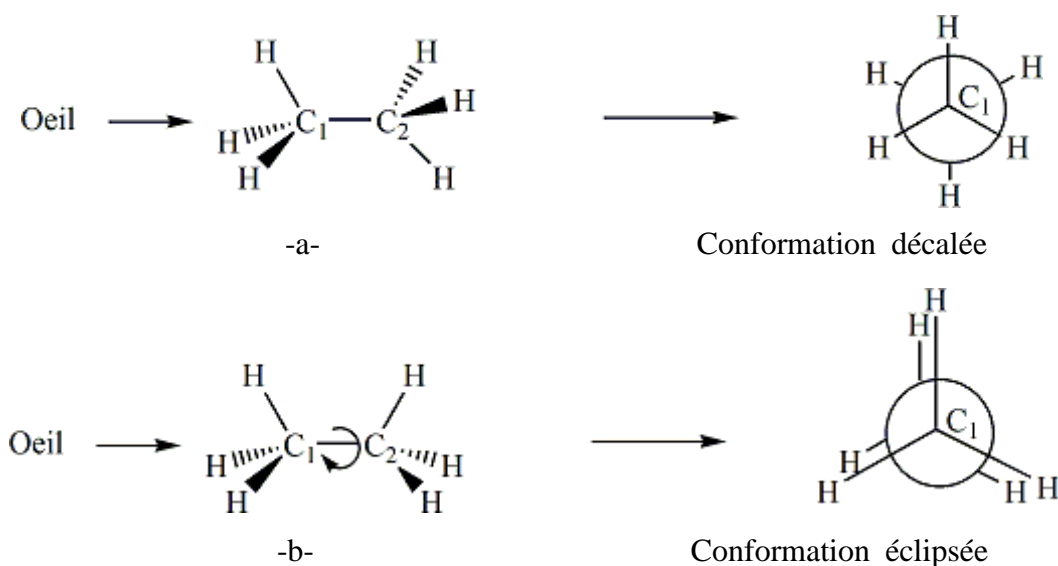
**3. La stéréoisomérisation :****3.1- Stéréoisomérisation de conformation :****a- Définition :**

Des structures spatiales que peut prendre une molécule et qui ne diffèrent que par rotation autour de ses liaisons simples sont appelées conformations de la molécule (ou conformères).

**b-Analyse conformationnelle :**

C'est l'étude des équilibres entre les différentes conformations d'une même molécule. La barrière d'énergie à franchir pour passer d'une conformation à l'autre est faible, ce qui explique que les molécules tournent librement autour de la liaison C-C.

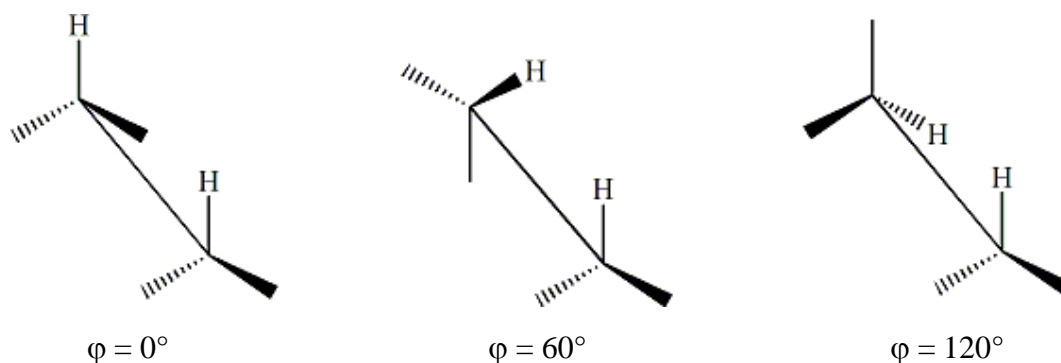
En d'autres termes, l'analyse conformationnelle est l'étude des stabilités relatives des différentes conformations en analysant leurs énergies potentielles respectives.

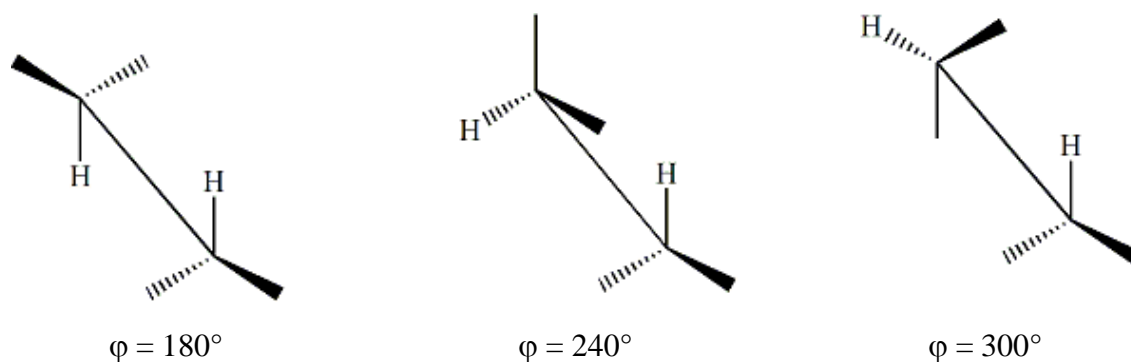
**3.1.1- Cas des hydrocarbures linéaires :****a- Conformations de l'éthane :**

L'éthane éclipsé présente la conformation la moins stable (énergie potentielle maximale), tandis que, l'éthane décalé a la conformation la plus stable (énergie potentielle minimale). Les deux conformères a et b sont des stéréoisomères de conformation.

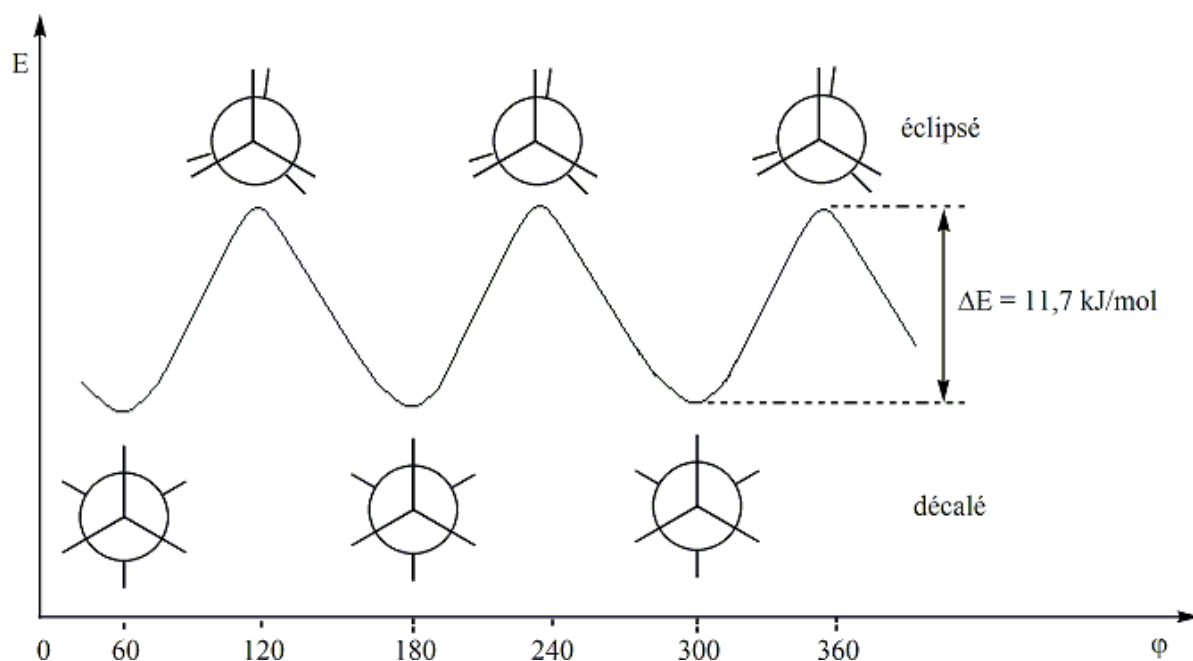
A température ambiante, il y a libre rotation autour de la liaison simple. Le passage de l'un à l'autre se fait sans rupture de liaison.

La valeur de l'énergie potentielle de la molécule varie en fonction de l'angle dièdre  $\varphi$  entre deux liaisons C – H prises comme référence. Elle est de l'ordre de 12 kJ lorsque les atomes sont en vis-à-vis.





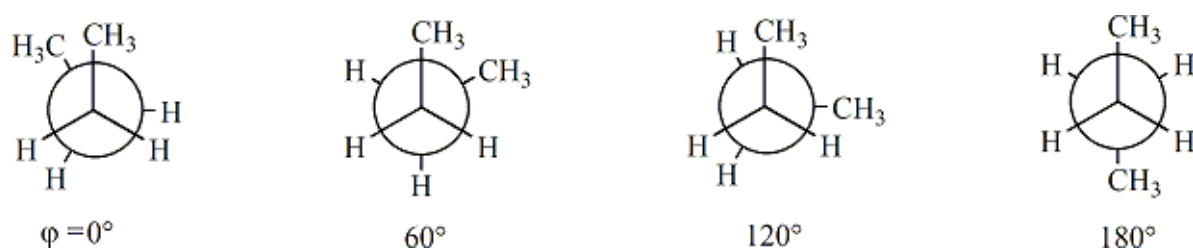
La variation de l'énergie potentielle en fonction de  $\varphi$  est :



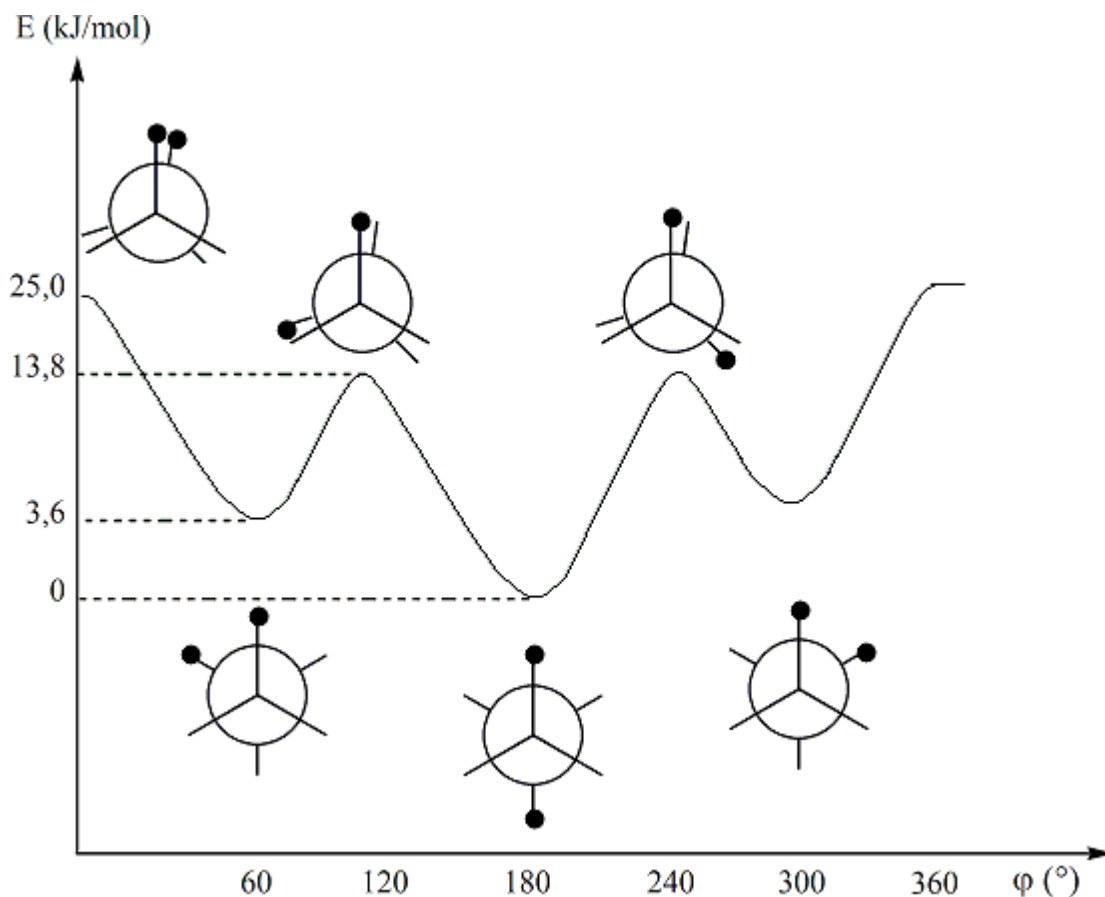
**Figure 5 :** Niveaux d'énergie potentielle molaire relatifs de quelques conformations remarquables de l'éthane.

### **b- Conformation du butane :**

Dans le cas du butane, par rotation autour de la liaison  $C_2-C_3$ , on distingue quatre conformères d'énergies et de symétries particulières.



La variation d'énergie de formation est maintenant la suivante :

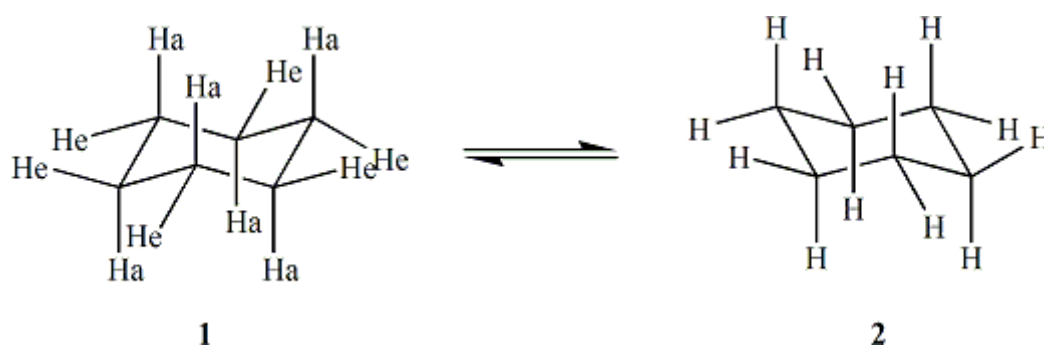


**Figure 6** : Niveaux d'énergie potentielle relatifs de quelques conformations remarquables du butane.

### 3.1.2- Cas des cycles : Cyclohexane

Il existe deux conformations privilégiées pour le cyclohexane : la conformation chaise et la conformation bateau.

#### a- La forme chaise :



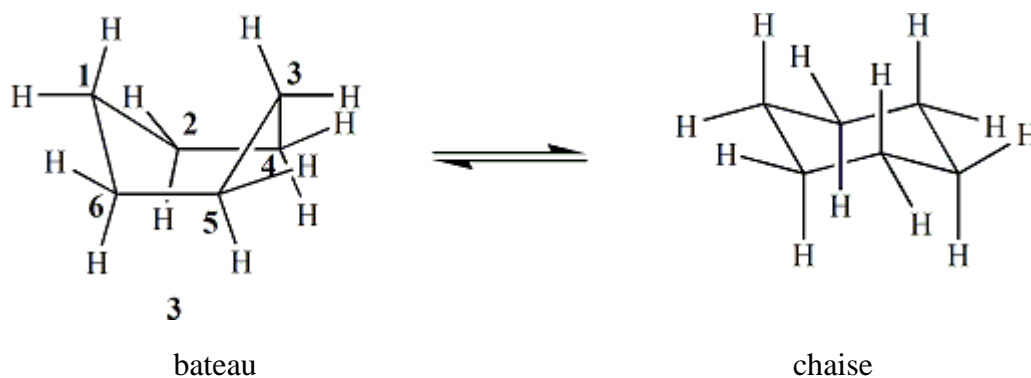
Dans la conformation chaise il y a deux types de liaisons C-H :

- six liaisons perpendiculaires au plan moyen du cycle, sont dites liaisons axiales (Ha) ;
- six liaisons qui s'étendent latéralement hors du cycle, sont dites équatoriales (He).

Il y a un équilibre d'inversion entre les deux formes chaises 1 et 2 en passant par la conformation bateau 3 (voir ci-dessous).

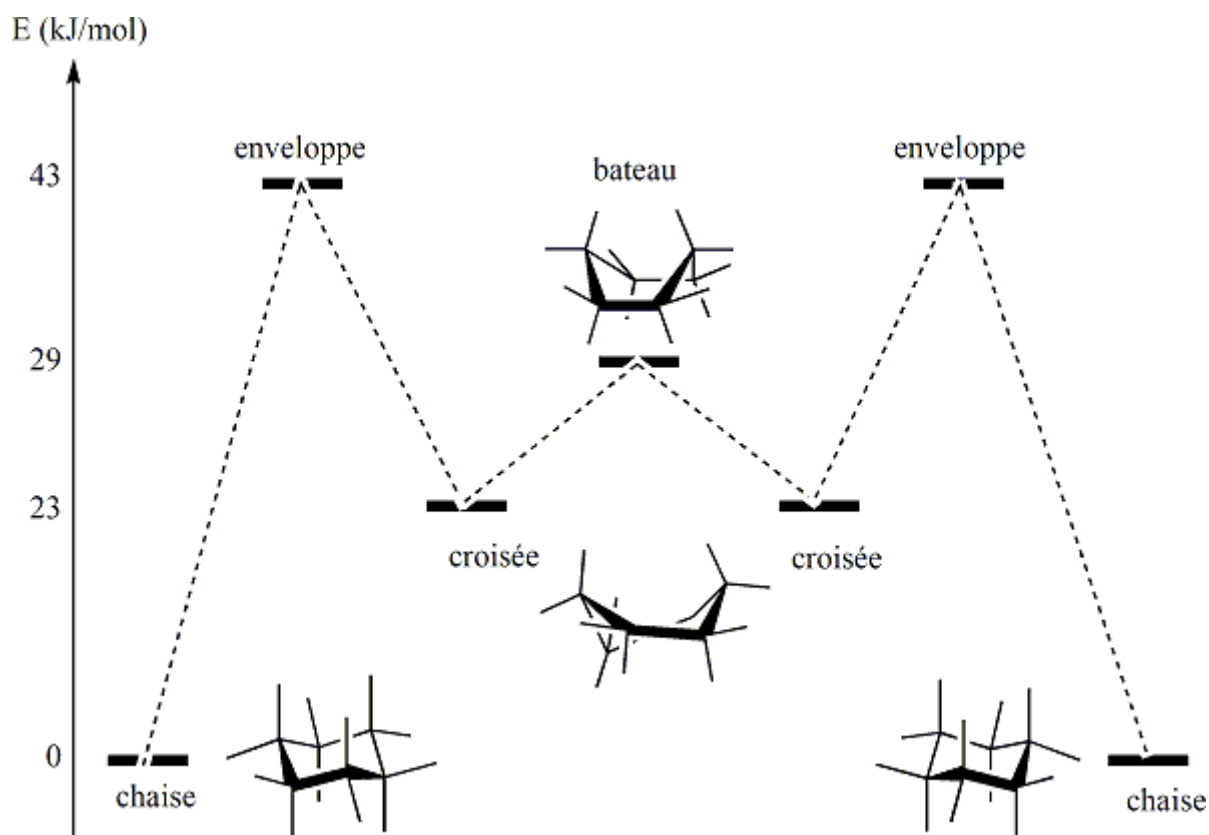
Au cours de cette inversion, toutes les liaisons axiales deviennent équatoriales et toutes les liaisons équatoriales deviennent axiales.

**b- La forme bateau :**



Dans la représentation en perspective, les quatre atomes de carbone C2 ; C4 ; C5 et C6 sont dans le même plan.

Les deux autres sont au dessous et au dessus de ce plan pour la forme chaise et au dessus de ce plan pour la forme bateau.



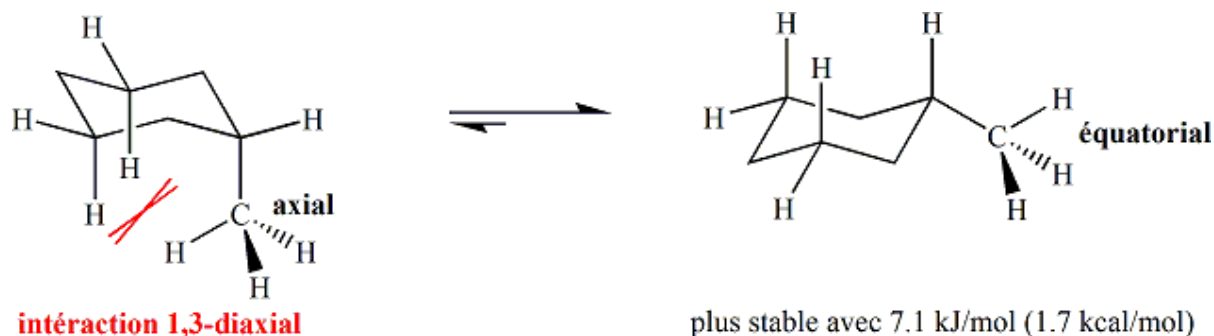
**Figure 7 :** Niveaux d'énergie potentielle relatifs de quelques conformations du cyclohexane.

Ce diagramme fait apparaître plusieurs conformères : les conformations chaises et croisées. Les conformations « bateaux » et « enveloppes » sont des maxima de la courbe d'énergie potentielle. Pour passer d'une conformation chaise à une autre, le cyclohexane passe par des conformations moins stables. Le niveau d'énergie particulièrement bas du cyclohexane en conformation chaise par rapport aux autres conformations permet de dire qu'à température ambiante, la population de cette conformation est importante.

En effet, la conformation bateau est une forme éclipsée alors que la conformation chaise est une forme décalée. Cette dernière est donc la plus stable.

Par la suite, on n'étudiera que cette conformation. Il ne faut cependant pas en conclure que les autres conformations ne sont pas accessibles dans des cas particuliers : de nombreuses molécules polycycliques rigides sont bloquées dans les conformations « bateau » et « croisée ».

### **3.2- Interaction diaxiale 1,3 :**



Le substituant « méthyle » en position axiale interfère avec les hydrogènes axiaux en position 3 (C3) et 5 (C5).

Cette interférence est dite : interaction diaxiale 1,3.

### **Remarque :**

Plus le substituant est gros, plus l'interaction diaxiale 1,3 est importante (encombrement stérique ou aussi appelé gêne stérique).

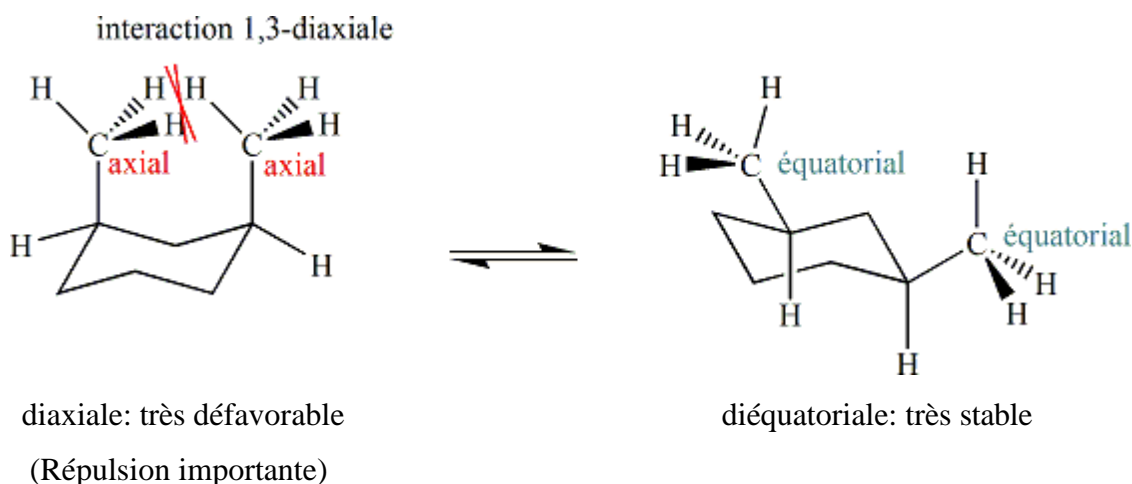
### **3.3- Cas d'un cyclohexane monosubstitué :**

Dans le cas du méthylcyclohexane, par exemple, le méthyle peut se placer en position axiale ou équatoriale.

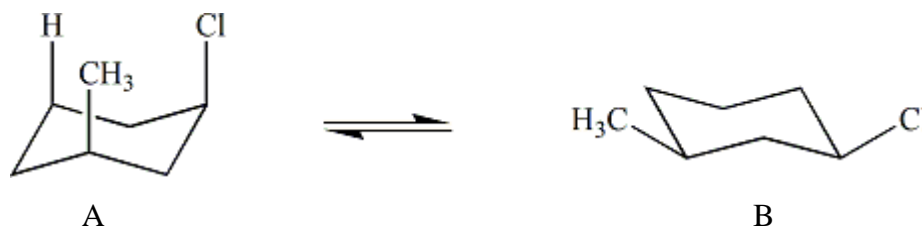


**3.4- Cas d'un cyclohexane disubstitué :****Exemple 01 :** *Cis*-1,3-diméthylcyclohexane

*Cis*-1,3-diméthylcyclohexane peut avoir les deux méthyles en position axiale (a, a) ou tous les deux en position équatoriale (e, e) comme il peut avoir les couples méthyles en position (a, e) et (e, a) d'égale énergie mais moindre que celle de (a, a) et plus grande que celle de (e, e).



En fait, le conformère avec les deux méthyles en position équatoriale est le plus stable.

**Exemple 02 :** 1-chloro-3-méthylcyclohexane

Le conformère A contient une interaction 1,3-diaxiale Me/H, Cl/H, et une autre interaction Me/Cl.

D'autre part, le conformère B n'a pas d'interactions 1,3-diaxiale.

Ainsi, le conformère B, avec un méthyle et un chlore en position équatoriale, est plus stable que A (différence d'énergie de 3,7 kcal/mol).

**4. Stéréoisomérisie de configuration (Isomérisie géométrique et optique) :****4.1- Chiralité et énantiomérisie :**

La chiralité (du grec «  $\chi\epsilon\rho$  », la main) c'est la non superposition de l'objet et de son image par rapport à un miroir plan.

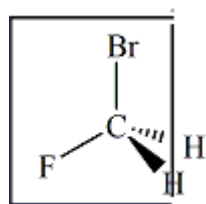
**Exemple :** main gauche et main droite.

En d'autres termes, la molécule est chirale si elle...

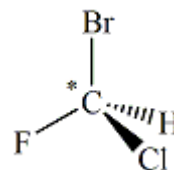
- n'a ni centre, ni plan de symétrie.

- contient un seul stéréocentre.

- Plan de symétrie



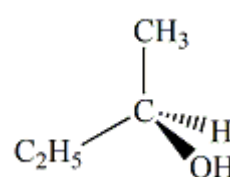
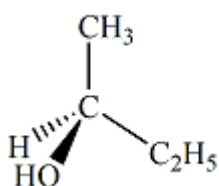
Pas de plan de symétrie



- La molécule et son image forment un couple d'énantiomères (ou isomères optiques ou encore inverses optiques).

- **Exemple :**

Miroir



- Molécule

Image

- Couple d'énantiomères

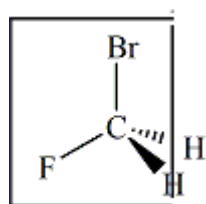
- **4.2- Stéréocentres :**

- Pour que la molécule soit chirale, il faut qu'elle possède un carbone asymétrique ou stéréocentre.

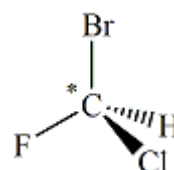
- **Définition :**

- Un carbone asymétrique ou stéréocentre est un carbone tétraédrique hybridé  $sp^3$  qui possède quatre substituants différents donc ni centre, ni axe, ni plan de symétrie. Il est noté  $C^*$ .

- **Exemple :**



- achirale



chirale

- Exemples de carbones qui ne sont pas asymétriques :  $CH_2$ ,  $CH_3$ ,  $C=C$ ,  $C\equiv C$ , et  $C=O$ .

- **4.3- Cas de chiralité :**

- Dans une molécule chirale, la disposition spatiale des quatre substituants autour du  $C^*$  est appelée configuration absolue.

- **4.3.1- Composé avec un seul  $C^*$  :**

- Pour distinguer les deux énantiomères d'un composé chiral, on détermine la configuration absolue du C\* de chaque énantiomère.
- Cette détermination se fait selon la procédure suivante :
- 1°) On classe les quatre substituants du C\* par ordre de priorité décroissante selon les règles séquentielles de Cahn-Ingold-Prelog (CIP) ( $1 > 2 > 3 > 4$ ).
- 2°) On regarde le C\* selon l'axe opposé au substituant classé 4<sup>ème</sup>.
- 3°) Si pour passer du 1<sup>er</sup> substituant au 2<sup>ème</sup> substituant puis au 3<sup>ème</sup>, on tourne dans le sens des aiguilles d'une montre, on a la configuration R (Rectus : droite).
- Si on tourne dans le sens inverse c'est S (Sinister : gauche).
- **a- Règles séquentielles de Cahn-Ingold-Prelog (CIP) :**

- La règle de base est qu'un niveau doit être complètement exploré avant de passer au suivant.

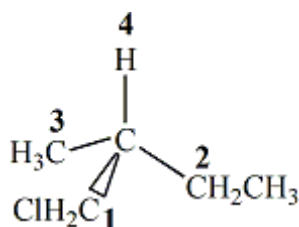
- **Règle 1 :**

- La priorité des atomes diminue quand le numéro atomique diminue (si Z augmente, la priorité augmente). Pour les groupes qui ne diffèrent que par leur composition isotopique, les isotopes les plus lourds prévalent.

-  $\text{Cl} > \text{O} > \text{N} > \text{C} > \text{H}$  et  ${}^3_1\text{H} > {}^2_1\text{H} > {}^1_1\text{H}$

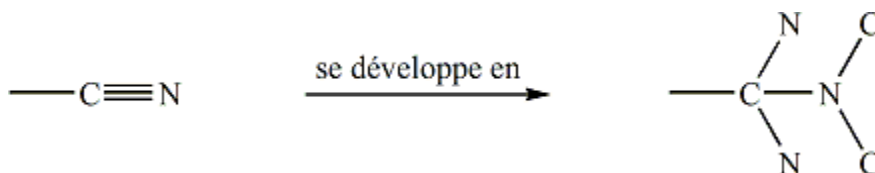
- **Règle 2 :**

- En cas d'égalité au premier rang, on applique la règle 1 avec les atomes de rang 2.

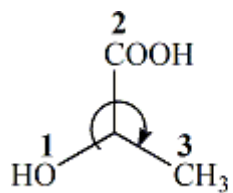
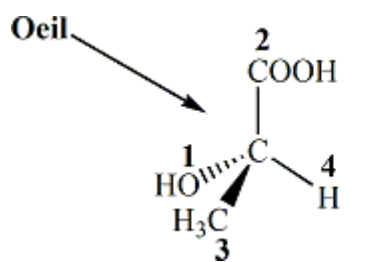


- **Règle 3 :**

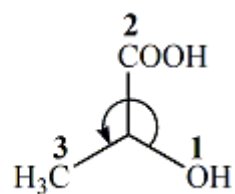
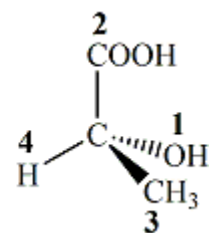
- Une liaison multiple équivaut à plusieurs liaisons simples entre deux atomes (règle de duplication).







R



S

**Remarque :**

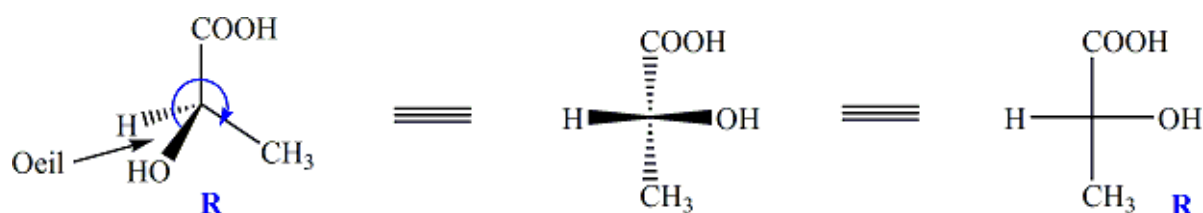
On peut déterminer la configuration absolue sur la projection de Fischer :

Si le substituant 4 est placé sur la verticale, on lit directement la séquence 1→2→3 (vers la droite c'est R, vers la gauche c'est S).

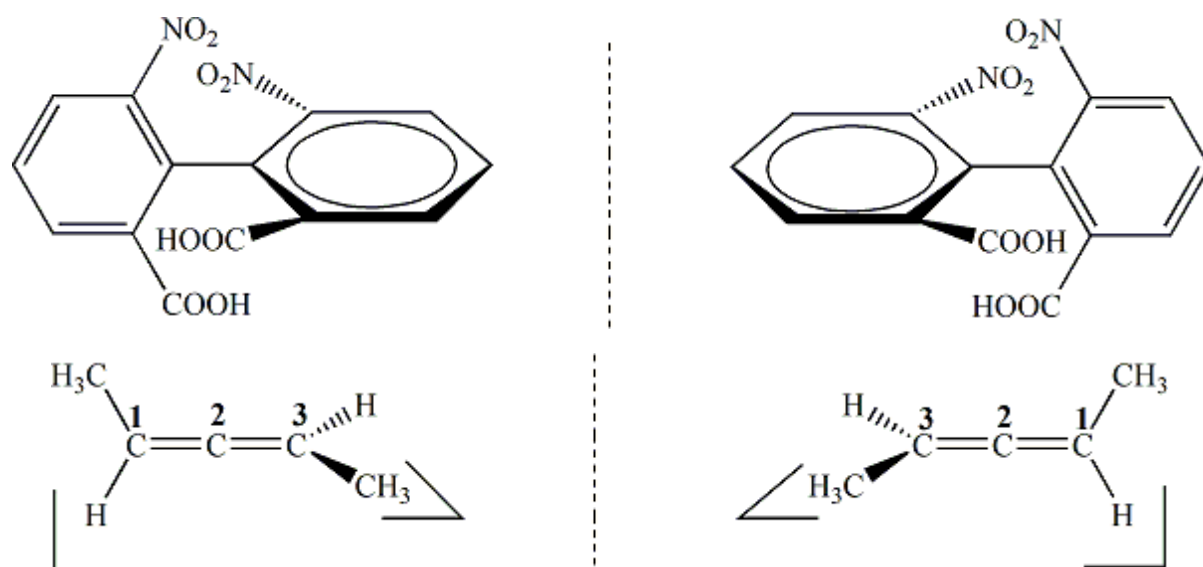
Si le substituant 4 est sur l'horizontal, on regarde le sens 1→2→3 puis on inverse ce sens pour trouver soit R soit S.

**Exemple :**

Passage de Cram à Fischer



En revanche, certaines molécules peuvent être chirales, sans posséder de carbone asymétrique.

**Exemples :**

En conclusion, la chiralité est une propriété globale de la molécule, il ne faut pas se focaliser sur la présence ou l'absence de carbones asymétriques, même si la présence de ces derniers rend très souvent la molécule chirale.

**b-Activité optique :**

Toutes les propriétés physiques classiques (température de fusion et d'ébullition, masse volumique, solubilité, etc.) de deux énantiomères sont identiques. Ils ont également les mêmes caractères chimiques, sauf parfois à l'égard d'une autre molécule chirale.

La seule propriété permettant de distinguer deux énantiomères est l'action d'une solution de chacun d'eux sur la lumière polarisée.

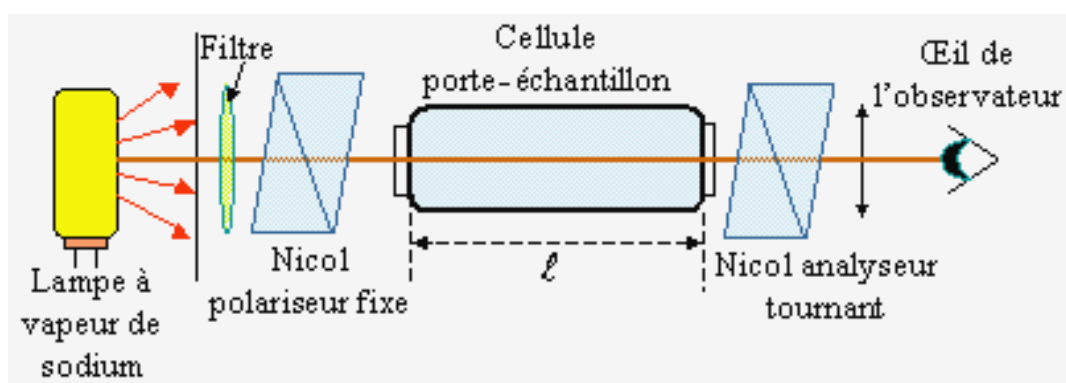
La solution d'un énantiomère dévie la lumière polarisée d'un angle  $\alpha$ . La solution de l'autre énantiomère, à la même température et à la même concentration, dévie la lumière polarisée d'un angle  $-\alpha$ .

Lorsque la déviation du plan de polarisation de la lumière polarisée est vers la droite ou ( $\alpha$  est positif), l'énantiomère est dit : dextrogyre ou (d) ou (+).

Dans le cas contraire, il est lévogyre ou (l) ou (-).

D'où leurs noms isomères optiques ou inverse optique.

On dit alors que la substance est optiquement active ou chirale.



**Figure 8** : Polarimètre

Pour chacun des deux énantiomères d'une molécule chirale, on définit un pouvoir rotatoire spécifique.

$$\left[ \alpha \right]_{\lambda}^t \quad \text{donné par la loi de Biot :} \quad \left[ \alpha \right]_{\lambda}^t = \frac{\alpha}{l \cdot c}$$

$\alpha$  : angle de rotation optique observée ou le pouvoir rotatoire de la solution (en degrés).

$l$  : longueur de la cuve contenant la solution (en dm).

$c$  : concentration de la solution (en g/mL).

$T$  : température ( $^{\circ}\text{C}$ ).

$[\alpha]$  est le pouvoir rotatoire spécifique qui dépend lui-même de la température, de la longueur d'onde utilisée, et du solvant notamment (on donne souvent dans les tables ce pouvoir rotatoire spécifique à  $20^{\circ}\text{C}$  et pour la longueur d'onde de la raie jaune du sodium à 589,3 nm).



Pouvoir rotatoire du (R)-camphre = + 44.26° Pouvoir rotatoire du (S)-camphre = - 44.26°

Un mélange en concentrations égales de deux énantiomères est appelé un mélange racémique. Un mélange 50-50 des deux énantiomères (un mélange racémique) a un pouvoir rotatoire nul et est optiquement inactif. En d'autres termes, il ne dévie pas la lumière polarisée.

#### **4.3.2- Molécules comportant plusieurs C\* :**

La diastéréoisomérisie est due à la présence de deux (ou plus) C\* dans une molécule.

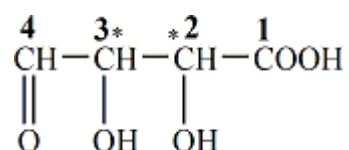
De telles molécules sont fréquentes dans la nature et notamment dans les composés naturels : sucres, acides aminés...

Si la molécule contient n carbones asymétriques le nombre maximal de stéréoisomères possibles est 2<sup>n</sup>.

#### **Remarque :**

Une molécule contenant plus d'un carbone asymétrique n'est pas nécessairement chirale. Pour une structure donnée, il n'existe qu'une molécule image dans un miroir ; les autres structures possibles sont des diastéréoisomères.

#### **Exemple :**



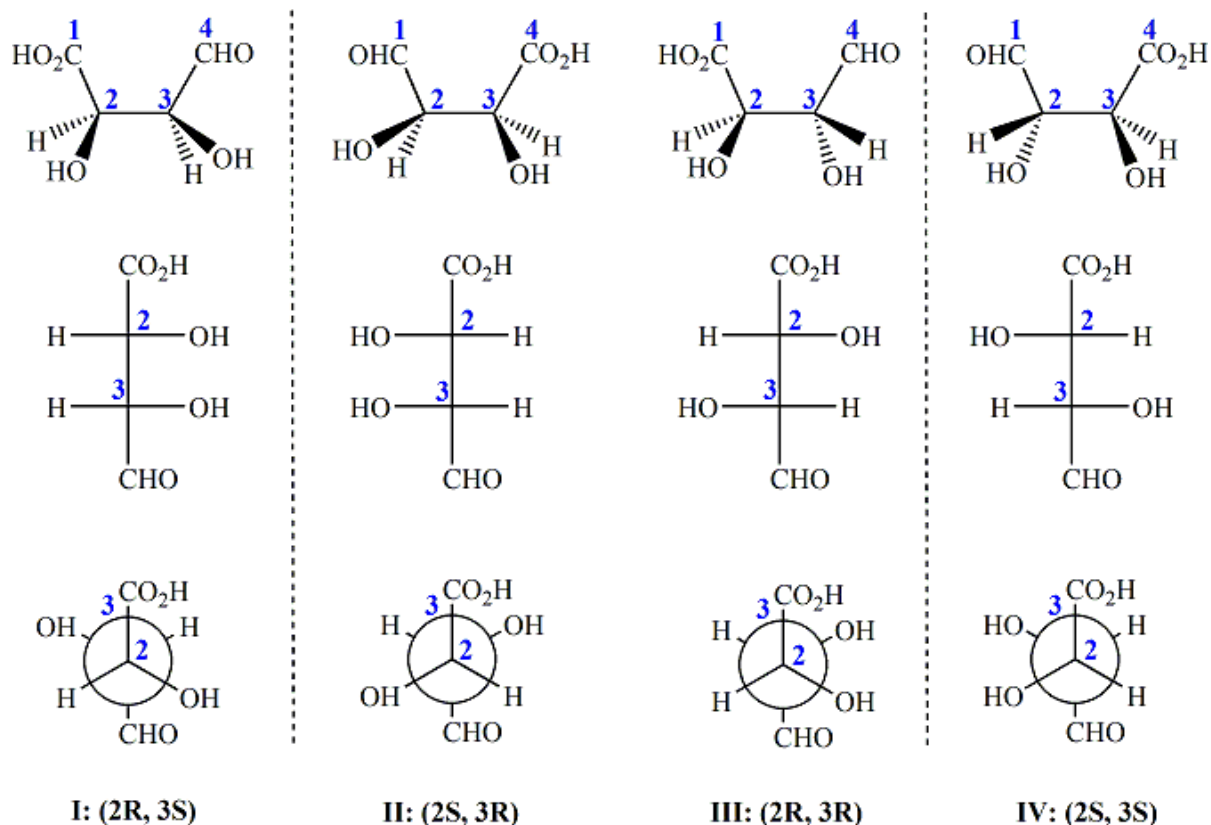
Deux carbones asymétriques C2\* et C3\* → quatre stéréoisomères.

- Classement des quatre substituants de chaque C\* (règles CIP)

C2\*: OH > CO<sub>2</sub>H > C3 > H

C3\*: OH > CO<sub>2</sub>H > C2 > H

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



**Figure 9** : Différents énantiomères et stéréoisomères possibles pour une molécule comportant deux carbones asymétriques.

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

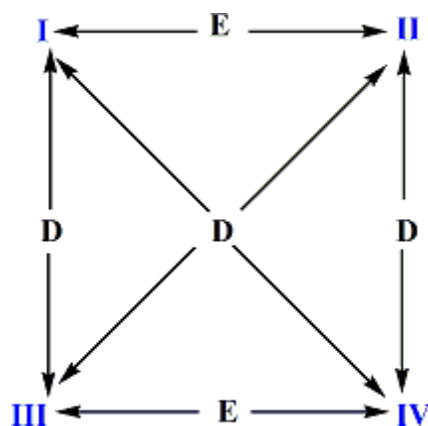
- Les stéréoisomères de chacun des couples suivants :

(I, III) ; (I, IV) ; (II, III) et (II, IV) diffèrent l'un de l'autre par la configuration absolue d'un seul C\*.

Ils forment des couples de diastéréoisomères.

- Deux diastéréoisomères ont des propriétés physiques et chimiques différentes. Leur mélange équimolaire est optiquement actif.

Leur séparation se fait par les méthodes classiques (distillation, recristallisation...)



E : Enantiomères

D : Diastéréoisomères

La distinction entre énantiomères et diastéréoisomères est donc de nature géométrique.

### Notes importantes :

Les énantiomères ont mêmes propriétés physicochimiques. Cela veut dire qu'ils auront même points de fusion, même points d'ébullition, même propriétés de dissolution dans les solvants, etc.

D'autre part, les diastéréoisomères ont des propriétés physicochimiques différentes.

## 5. Configuration relative :

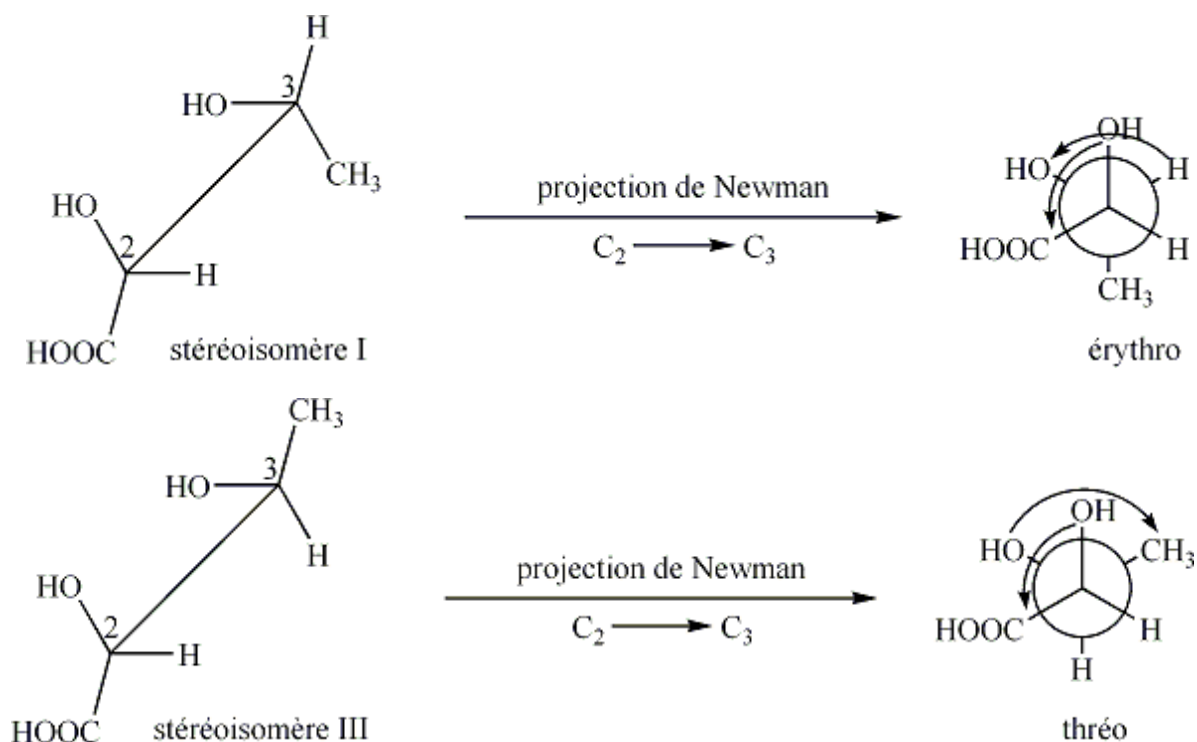
### 5.1- Nomenclature érythro et thréo :

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

- En projection de Newman :

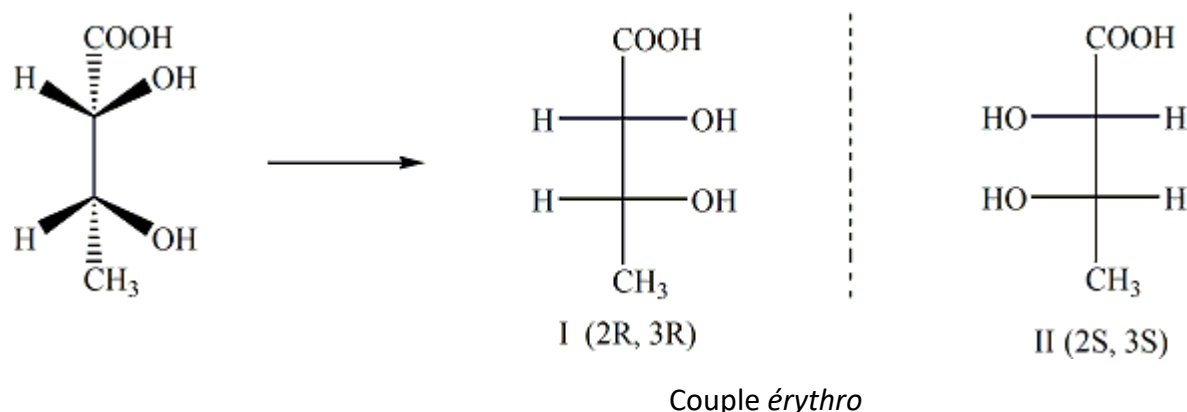
On regarde la molécule dans l'axe  $C^*_n \rightarrow C^*_{n+1}$  ou  $n-1$ , puis on projette dans le plan de la feuille. On classe sur chaque  $C^*$  les substituants par ordre décroissant selon les règles de Cahn-Ingold-Prelog.

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



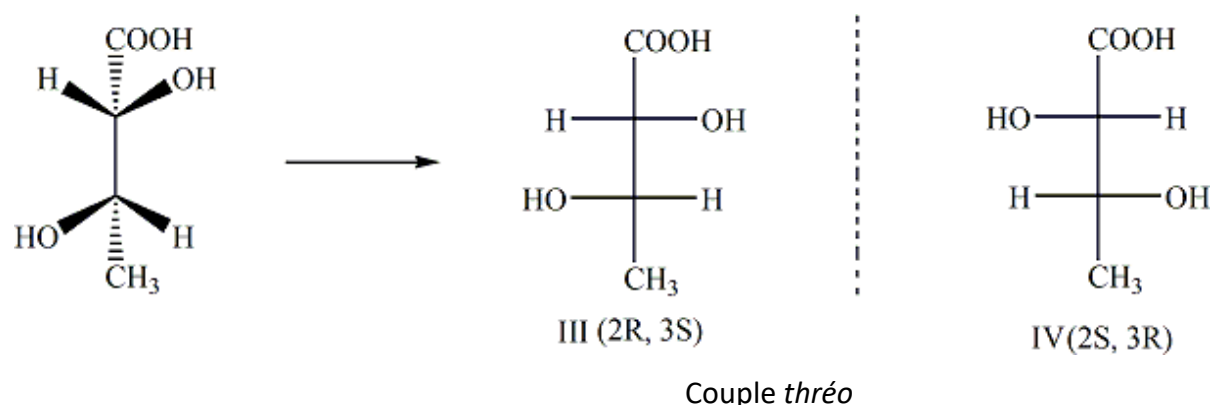
Quand les substituants identiques se trouvent du même côté de la chaîne carbonée, les composés sont dits *érythro*.

**Exemple :**



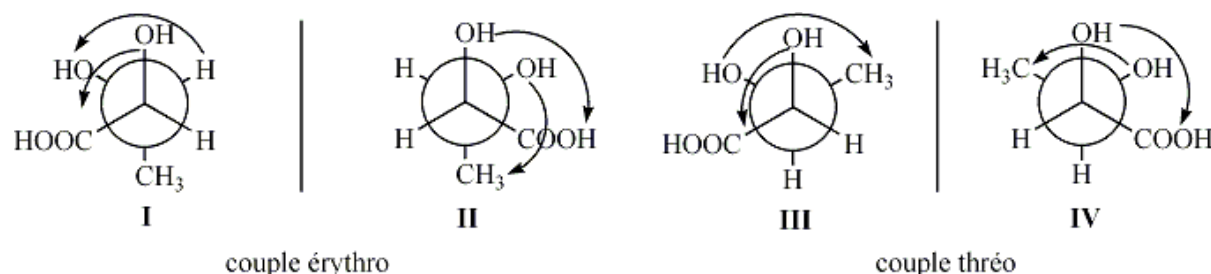
Si par contre ces substituants se trouvent de part et d'autre de la chaîne carbonée, ils sont dits *thréo*.

**Exemple:**



**Remarque :**

1 - Les composés *érythro* et *thréo* sont deux diastéréoisomères, chacun dédoublable en deux énantiomères. L'énantiomère du *thréo* est *thréo*, et l'énantiomère de l'*érythro* est *érythro*.



- Pour déterminer la configuration absolue R ou S d'un C\*, il faut regarder dans l'axe (C\* → substituant le moins prioritaire) et non dans l'axe C\*<sub>n</sub> → C\*<sub>n+1</sub> ou n-1, les sens de rotation ne sont pas nécessairement les mêmes.

- Pour déterminer la nomenclature *érythro-thréo*, il n'est pas nécessaire de connaître les configurations absolues.

### 5.2- Nomenclature *méso* :

Le composé *méso* est un cas particulier du composé *érythro*. Le composé « *méso* » est achiral, même s'il possède des carbones asymétriques, il n'a pas d'action sur la lumière polarisée (optiquement inactif). Un composé « *méso* » est identifié par la présence d'un plan de symétrie.

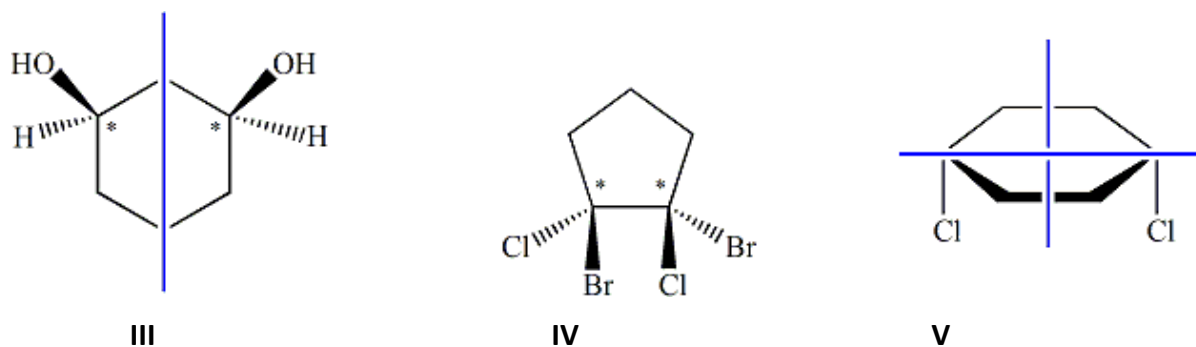
#### Exemple :



Dans le composé I, il y a deux carbones asymétriques, mais il n'y a pas de plan de symétrie, donc pas de composé *méso*. Dans le composé II, il y a un plan de symétrie (et deux carbones asymétriques), donc le composé est *méso*.

On peut rencontrer la forme « *méso* » même pour les composés cycliques.

#### Exemple :



III : plan de symétrie donc c'est un composé *méso*.

IV : pas de plan de symétrie donc ce n'est pas un composé *méso*.

V : il n'y a pas de stéréocentres. Ce n'est pas un composé *méso* bien qu'il y ait des plans de symétrie.

## 6. Stéréoisomérisme géométrique :

### 6.1- Isomérisme *cis-trans* :

L'isomérisme *cis-trans* est une des stéréoisomérismes. Dans ce type d'isomérisme, on spécifie la disposition des substituants par rapport à la double liaison dans le cas des alcènes.

Si les substituants se trouvent de part et d'autre, on dit alors que l'alcène est : *trans*. S'ils sont du même côté, on dit alors que l'alcène est : *cis*.

Cis signifie « du même côté » et trans signifie « à travers ».

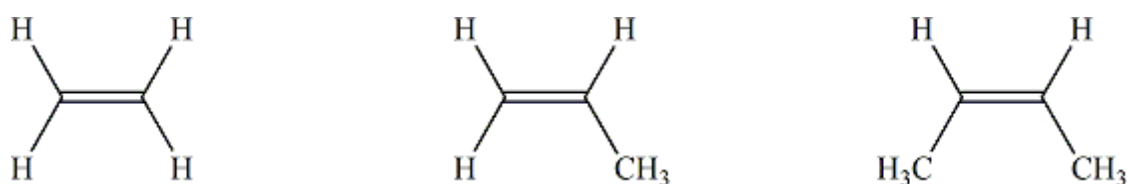
### **Rappel :**

- Les stéréoisomères sont des isomères qui ont des atomes reliés entre eux de la même façon, avec un arrangement spatial différent (géométrie).

L'isomérisation *cis-trans* est possible pour les alcènes di-substitués.

- “Di-substitués” signifie que la double liaison porte deux substituants autre que l'hydrogène sur les deux carbones.

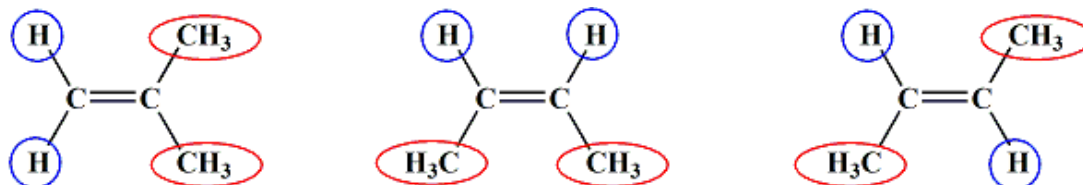
### **Exemple :**



Di-substitués

- L'isomérisation *cis-trans* requiert que les deux carbones de la double liaison soient substitués, respectivement.

### **Exemple :**



Isomérisation *cis-trans* impossible

isomère cis : *cis*-but-2-ène

isomère trans : *trans*-but-2-ène

### **Remarque :**

L'isomère *trans* est plus stable que le *cis*. Par exemple :



encombrement stérique

*cis*-but-2-ène

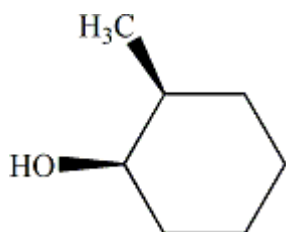
*trans*-but-2-ène

### **6.2- Isomérisation cyclanique :**

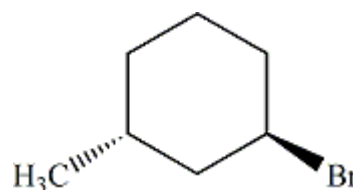
L'appellation *cis-trans* est utilisée surtout pour les cycles. Ces derniers sont des structures rigides à semi rigides qui ne présentent pas de possibilité de libre rotation comme les

structures ouvertes. Selon la position des substituants par rapport au plan moyen du cycle on peut différencier plusieurs isomères. Par analogie à l'isomérisie géométrique, ces isomères sont encore identifiés « *cis* » et « *trans* » selon que les substituants prioritaires, définis par les règles de CIP sont situés du même coté (*cis*) ou de part et d'autre (*trans*) du plan moyen du cycle.

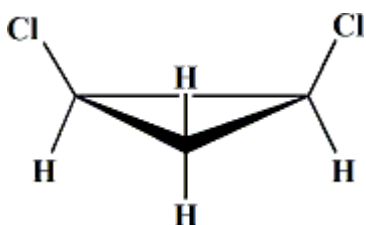
### Exemples :



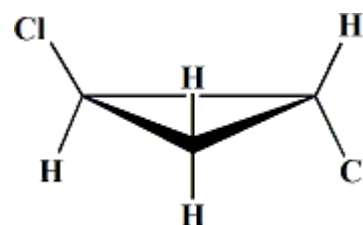
*cis*-2-méthylcyclohexanol



*trans*-1-bromo-3-méthylcyclohexane



*cis*-1, 2-dichlorocyclopropane



*trans*-1, 2-dichlorocyclopropane

### 6.3- Nomenclature *E, Z* :

#### a- Cas des alcènes :

On utilise la nomenclature *E* et *Z* à la place de *cis* et *trans* pour les alcènes tri-substitués ou tétra-substitués.

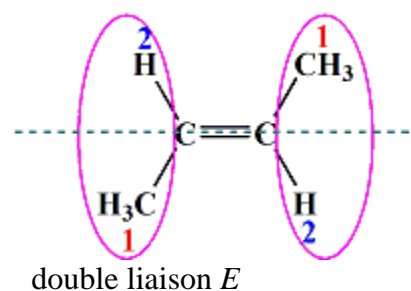
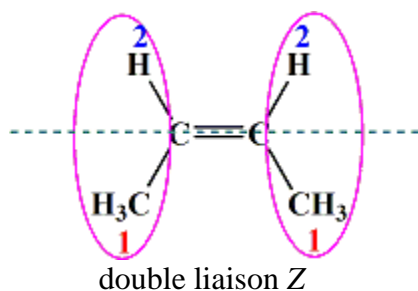
Pour ce faire, il faut suivre les règles :

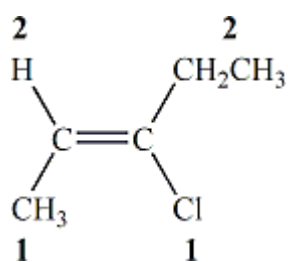
- Déterminer les priorités de chaque groupe (règles CIP) porté par la double liaison.
- Classer les premiers atomes des substituants par ordre décroissant de leur numéro atomique.
- Plus grand est le numéro atomique, plus grande est la priorité.  $\text{Br} > \text{Cl} > \text{O} > \text{N} > \text{C} > \text{H}$

*E* de l'allemand « *entgegen* » (signifie opposé) = de part et d'autre de la double liaison

*Z* de l'allemand « *Zusammen* » (signifie ensemble) = du même côté de la double

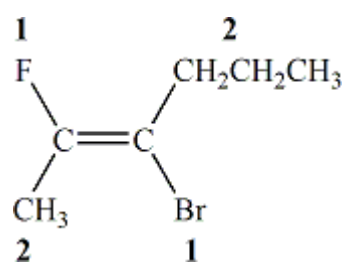
liaison **Exemples :**





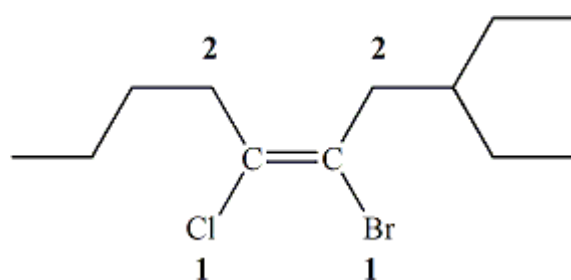
Z

composé 1



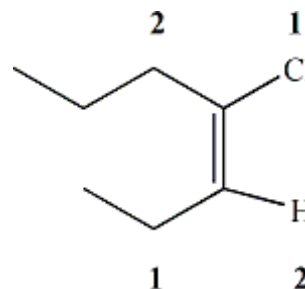
E

composé 2



Z

composé 3

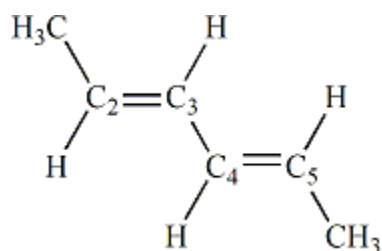
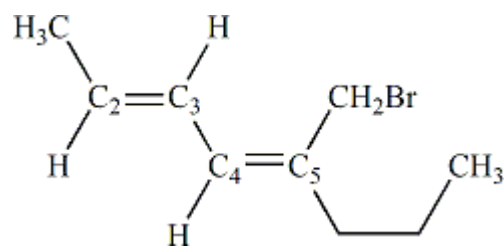


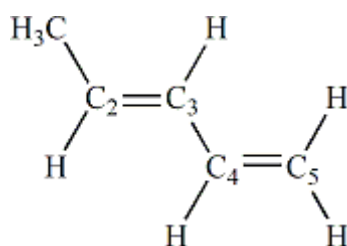
E

composé 4

**b- Cas des polyènes :**

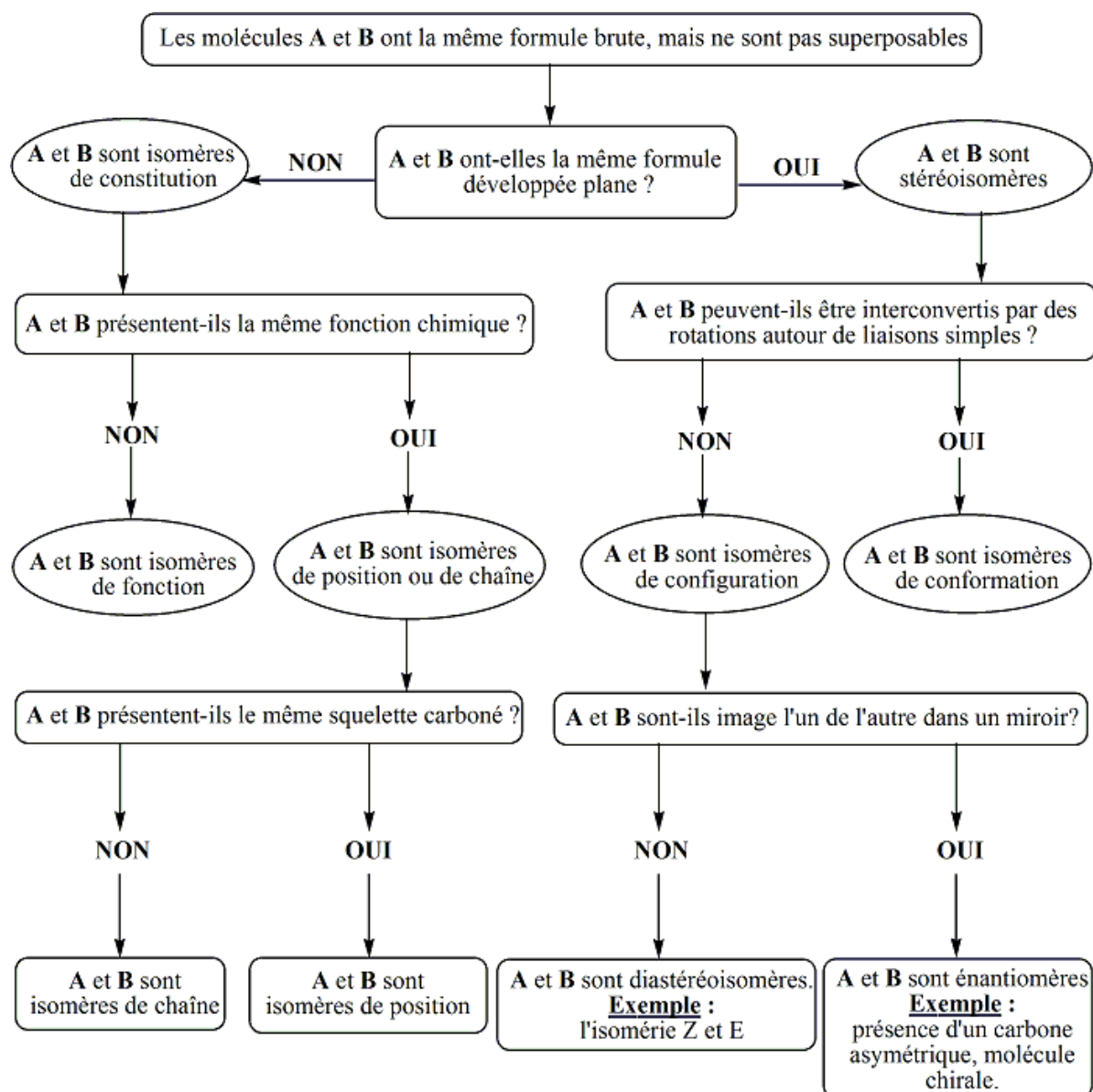
Chaque double liaison est caractérisée par son isomérisation. On aura ainsi par exemple le (*E*), (*E*)-hexa-2,4-diène (composé 5) ou on peut encore noter même les numéros des carbones (*2E*), (*4E*)- hexa-2,4-diène, le (*Z*), (*E*)-1-bromo-2-propyl-hexa-2,4-diène (composé 6) mais le composé 7 ne présentant qu'une seule possibilité d'isomérisation géométrique sur la double liaison C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> sera appelé le (*E*)-penta-1,3-diène.

**Exemples :**(*E*), (*E*)-hexa-2,4-diène  
composé 5(*Z*), (*E*)-1-bromo-2-propyl-hexa-2,4-diène  
composé 6



(E)-penta-1,3-diène

composé 7

**Organigramme de stéréoisomérisation :**

**Références :**

- [1] André Durupthy, Jacques Estienne, Magali Giacino, Alain Jaubert, Claude Mesnil, Chimie PCSI 1<sup>ère</sup> année, HACHETTE, 2010.
- [2] Richard Huot, Gérard-Yvon Roy, Chimie Organique : Notions fondamentales, Exercices résolus, 5<sup>ème</sup> Édition, Éditions Saint-Martin, 2011.
- [3] Paul Arnaud, Cours de chimie organique, 14<sup>ème</sup> Édition, Gauthier-Villars, 1989.
- [4] Colette Ouahes, Chimie Organique, sciences biomédicales et sciences de la nature, Office des publications universitaires (OPU), 2003.
- [5] Christian Bellec, Jean Pierre Celerier, Gérard Lhommet, La chimie au P.C.E.M et premier cycle universitaire, VUIBERT, 1981.
- [6] Élise Marche, Chimie organique-UE1, 4<sup>ème</sup> Édition, DUNOD, 2013.
- [7] Simon Beaumont, Tous les exercices de chimie MP-PSI-PT, DUNOD, 2008.
- [8] André Durupthy, Odile Durupthy, Rosine Fanguet, Magali Giacino, Alain Jaubert, Objectif prép CHIMIE, HACHETTE, 2008.
- [9] Pierre-Camille Lacaze, Mohamed Jouini, Jean-Christophe Lacroix, Hyacinthe Randriamahazaka, Manuel de chimie organique, P. C. E. M, Premier cycle, Ed. HERMANN, 2006.
- [10] Pierre Krausz, Rachida Benhaddou, Robert Granet, Mini manuel de chimie organique, Cours + Exos, 2<sup>ème</sup> Édition, DUNOD, Paris, 2012.
- [11] Élise Marche, Chimie organique-UE1, 1<sup>re</sup> Année santé, 3<sup>ème</sup> Édition, EdiScience, 2013.
- [12] Harold Hart, Leslie E. Craine, David J. Hart, Christopher M. Hadad, Chimie organique 1, 12<sup>ème</sup> Édition, DUNOD, Paris, 2008.
- [13] Élise Marche, Fiches de révision en chimie générale, Rappels de cours, QCM et QROC corrigés, EdiScience, DUNOD, Paris, 2008.
- [14] André Collet, Jeanne Crassous, Jean-Pierre Dutasta et Laure Guy, Molécules chirales, Stéréochimie et propriétés, EDP Sciences/CNRS Éditions, Paris, 2006.
- [15] Soderberg Timothy, "Organic Chemistry with a Biological Emphasis Volume I", Chemistry Faculty. 1, University of Minnesota Morris Digital Well, 2016.
- [16] Adam Carter, Tiffany Culver, Robert Cichewicz, Practice Problems in Biomedical Organic Chemistry: Self-Guided Problems and Answers for Students in Bioorganic and Organic Chemistry, Volume I. 1<sup>st</sup> Edition, 2016.
- [17] John D. Robert, Marjorie C. Caserio, Basic Principles of Organic Chemistry, 2<sup>nd</sup> Edition. W. A. Benjamin, Inc. Menlo Park, CA, 1977.
- [18] William Reusch, Virtual Text of Organic Chemistry, Michigan State University, 19

