

FORMULES DES COMPOSÉS ORGANIQUES

FONCTION	FORMULE	NOMENCLATURE SUFFIXES	NOMENCLATURE PREFIXES
Acide carboxylique	$-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$	⊕ Acide cyclo... carboxylique // Acide... oïque	carboxy
Acide sulfonique	$-\text{SO}_2\text{OH}$	Acide... sulfonique	sulfo
Ester	$-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{R}'$	⊕ cyclo... carboxylate d'alkyle // ... oate d'alkyle	alkoxycarbonyl ou alkoxyloxy
Halogénure d'acide	$-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{X}$	halogénure d'alkyle	halogénoformyl
Amide, Imide	$-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{N}-$	⊕ carboxamide // amide	carbamoyl ... amido
Nitrile	$-\text{C}\equiv\text{N}$	⊕ carbonitrile // nitrile	cyano
Aldéhyde	$-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$	⊕ carbaldéhyde // ... al	formyl oxo
Thioaldéhyde	$-\overset{\text{S}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$	thioformyl thiooxo	
Cétone	$-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}$... one	oxo
Thiocétone	$-\overset{\text{S}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}$	thione	thiooxo
Alcool, Phénol	$-\text{OH}$... ol	hydroxy
Thiol	$-\text{SH}$	thiol	sulfanyl mercapto
Amine	$-\text{NH}_2$... amine	amino
Imine	$-\text{N}=\text{C}$... imine	imino
Oxyde d'éther	$-\text{OR}$		alkoxy
Sulfure	$-\text{SR}$		alkylthio
Alcène	$\text{C}=\text{C}$... ène	ényl
Alcyne	$\text{C}\equiv\text{C}$... yne	ynyl
Halogène	$-\text{X}$		halogéno
Nitro	$-\text{NO}_2$		nitro

(classées par ordre de priorité)

STÉRÉOISOMÉRIE DE CONFIGURATION

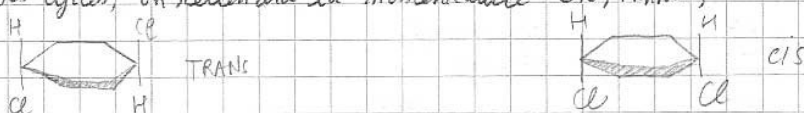
Deux stéréoisomères de configuration correspondent à deux molécules de même formule brute, de même même formule semi-développée mais non superposables malgré toute libre rotation autour de la liaison σ . Pour passer de l'un à l'autre, il faut rompre une liaison chimique (forte barrière énergétique). On distingue :

- Enantiomères : stéréoisomères de configuration images l'un de l'autre dans un miroir plan.
- Diastéréoisomères : stéréoisomères de configuration qui ne sont pas énantiomères.

Diastéréoisomère géométrique : la liaison π empêche la libre rotation et permet l'existence de deux diastéréoisomères Z et E.



- les règles CIP (de Cahn, Ingold et Prelog) nous donnent un ordre de priorité ; $a > b$ si $Z_a > Z_b$ puis en cas d'égalité, passage au rang suivant. On retiendra qu'une route prioritaire suffit, et qu'une liaison multiple équivaut à plusieurs liaisons simples.
- dans le cas des cycles, on retiendra la nomenclature CIS, TRANS,



Chiralité

Une molécule est chirale si elle n'est PAS superposable avec son image dans un miroir plan.

Dans ce cas elle fait tourner d'un angle α la direction de vibration d'une lumière rectilignement polarisée.

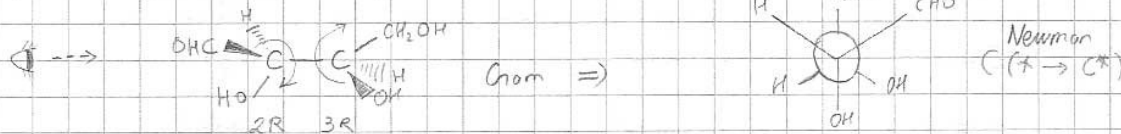
- Loi de Biot : $\alpha = [\alpha_0] \cdot l \cdot C$: $\alpha > 0$ (dextrogyre) (+)
 $\alpha < 0$ (lévogyre) (-)

- Composés à 1 carbone asymétrique C^* : 2 énantiomères, R et S.



- Composés à 2 carbones asymétriques C^* : 4 stéréoisomères en l'absence de symétrie.

- { RR // SS → couple R^*R^*
 - { RS // SR → couple R^*S^*
- ↳ diastéréoisomères



Lorsque les substituants sur chaque C^* sont identiques deux à deux, il n'y a plus que 3 stéréoisomères.

- { RR // SS
- { RS \equiv SR dit méso achiral (plan de symétrie).

Énantiosélectivité : les propriétés biologiques d'une substance sont liées à sa configuration. Il est important suite à une synthèse conduisant à un racémique de réaliser une résolution, c'est-à-dire le dédoublement du racémique en ses deux énantiomères purs grâce à un réactif lui-même chiral.

CONFORMATIONS

Deux conformations distinctes correspondent à une configuration unique. On passe de l'une à l'autre par simple rotation ou torsion sans rupture de liaisons (barrière d'énergie faible).

Dans le cas des chaînes ouvertes, type butane on étudie l'énergie potentielle E_p en fonction de l'angle de rotation $\alpha = (Me, Me)$. On distingue quatre conformations particulières :

$\alpha = 0$: éclipse syn, $\alpha = \pi/3$: décalée gauche,

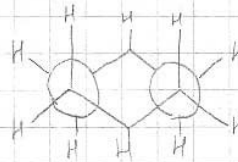
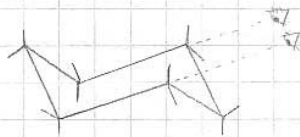
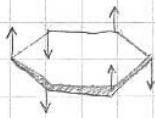
$\alpha = 2\pi/3$: éclipse anti, $\alpha = \pi$: décalée anti,

La conformation la plus stable est la décalée anti, mais la distribution selon les diverses conformations est régie par une statistique de Boltzmann :

$$n_i = A \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right)$$



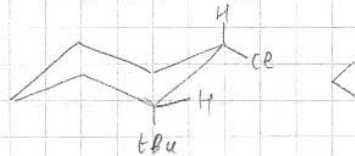
Dans le cas des cycles, les cycles à 5 ou 6 C sont les plus stables car ils permettent par plissement d'éviter toute tension angulaire. Le cyclohexane adopte essentiellement une conformation chaise :



car cette conformation correspond à une décalée anti.

- la présence d'un substituant distingue alors deux types de chaise (équilibre d'interconversion chaises).
- Règle de Barton : le substituant occupe préférentiellement une position équatoriale (dans le plan moyen du cycle) plutôt qu'une position axiale (perpendiculaire au plan moyen du cycle).
- Dans le cas de deux substituants, c'est le plus volumineux que l'on place en priorité en équatorial :

CHAISE CIS



• Signalons qu'un pont en 1,4 impose la conformation bateau :



INTRODUCTION A RÉACTIVITÉ ET SYNTHÈSE ORGANIQUE.

Une liaison chimique est caractérisée par :

- sa polarité : existence d'un moment dipolaire permanent ($\mu = q \cdot l_{AB} = \delta e \cdot l_{AB}$) lié à la différence d'électronégativité entre $A^{\delta+}$ et $B^{\delta-}$.
- sa polarisabilité : aptitude du nuage électronique à se déformer sous l'action d'un champ extérieur (solvant ou interactions d'autres molécules), liée à sa taille.

Les contraintes physiques d'un composé organique sont d'autant plus élevées que les forces intermoléculaires sont fortes. La solubilité dans l'eau nécessite la possibilité de formation de liaisons hydrogène ($A \leftarrow H^{\delta+} \dots | \overset{\delta-}{O} H_2$)

Les effets électroniques

- Effet inductif : ($\pm I$) traduction de la différence d'électronégativité entre carbone et hétéroatome (électron σ) $CH_3 \rightarrow Cl$ (Cl: effet $-I$; $CH_3 \leftarrow Li$ (Li: effet $+I$).
 - Effet mésomère : ($\pm M$) traduction d'une délocalisation électronique pour des systèmes conjugués (électron π) $CH_2 = \overset{\ominus}{C} H - \overset{\oplus}{C} H$ (C: effet $+M$; $CH_2 = \overset{\ominus}{C} H \rightleftharpoons \overset{\oplus}{C} H = \overset{\ominus}{O}$ $-CHO$: effet $-M$).
- L'effet $\pm M$ est prépondérant devant l'effet $\pm I$ essentiellement au niveau des structures chargées.

L'effet stérique traduit l'imperméabilité de la matière. Il augmente avec la taille et la ramification.

Dans une réaction organique, le substrat est le composé organique et le réactif le composé minéral, ou à défaut le composé organique intervenant par son hétéroatome.

On distingue le concept cinétique nucléophile / électrophile : ...

- Réactif nucléophile : riche en électrons, procédant par don vers un centre positif d'une molécule (site électrophile).
- Réactif électrophile : pauvre en électrons, procédant par capture d'électrons d'un centre négatif (site nucléophile).

... et le concept thermodynamique acide / base de Lewis :

- Acide de Lewis : lacune électronique susceptible de capter un doublet d'électrons.
- Base de Lewis : doublet non liant pouvant être cédé.

Les acides durs (fort caractère ionique) réagissent sur les bases dures, les acides mous (fort caractère covalent) sur les bases molles (théorie HSAB).

Les mécanismes, font apparaître des intermédiaires réactionnels, de type :

- carbocation ou carbon radical, électrophile et stabilisés par des groupements donneurs.
- carbanion, nucléophile et stabilisé par groupement attracteur.

Le postulat de Hammond permet de prévoir l'importance de l'énergie d'activation d'une ECD.

- Réaction endothermique : E_a élevée, état de transition tardif ou de structure voisine du produit.
- Réaction exothermique : E_a faible, état de transition précoce ou de structure voisine du réactif.

Divers types de contrôle

- Contrôle thermodynamique : T élevée, équilibre atteint : on obtient majoritairement le produit le plus stable.
- Contrôle cinétique : T faible, durée plus courtes : on obtient majoritairement le produit qui se forme le plus rapidement. Il correspond à un contrôle de charge ou à un contrôle stérique.

Le choix des conditions opératoires permet d'orienter vers le produit désiré :

- Chimiosélectivité : réaction sélective d'une fonction chimique.
- Régiosélectivité : formation sélective d'un des deux isomères de constitution.
- Stéréosélectivité : formation sélective d'un stéréoisomère de configuration.
- Stéréospécificité : chaque stéréoisomère réactif conduit exclusivement à un stéréoisomère produit.

LA DOUBLE LIAISON CARBONE - CARBONE

Les alcènes sont des hydrocarbures de formule C_nH_{2n} , présentant une double liaison $C=C$. Cela impose une structure localement plane (C trigonaux) avec blocage à la libre rotation par l.π.

La double liaison $C=C$ est un site riche en électrons, donc nucléophile et base de Lewis. Elle est attaquée par des électrophiles ou des acides de Lewis. On étudie ici :

- les additions électrophiles ioniques (AE) ;
- les additions électrophiles radicalaires (AR).

Addition électrophile ionique AE : deux mécanismes limités :

- Mécanisme par carbocation (électrophile de petite taille, type H^+)

Hydrohalogénéation : $CH_3-CH=CH_2 + H-X \rightarrow CH_3-\underset{\begin{array}{c} | \\ X \end{array}}{CH}-CH_3$ (halogénoalcane).

Hydratation : $CH_3-CH=CH_2 + H_2O \xrightarrow{H_2SO_4} CH_3-\underset{\begin{array}{c} | \\ OH \end{array}}{CH}-CH_3$ (alcool)

On observe une régiosélectivité Markovnikov : l'addition correspond à la fixation du H^+ sur le carbone le moins substitué de façon à créer le carbocation le plus stable.

Remarquons que la vitesse augmente avec la substitution de l'alcène (effet activateur des alkyles) et la polarisabilité de $H-X$.

- Mécanisme par ion ponté (électrophile volumineux, type Br_2).

Dihalogénéation : $R-CH=CH-R' + Br_2 \rightarrow R-\underset{\begin{array}{c} | \\ Br \end{array}}{CH}-\underset{\begin{array}{c} | \\ Br \end{array}}{CH}-R'$

On passe par un ion ponté bromonium puis attaque anti de Br^- . On observe une diastéréosélectivité anti à 100% pour I_2 et Br_2 et partielle pour Cl_2 (stabilité moindre de l'ion ponté chloronium).

Remarquons que l'on retrouve à la fois régiosélectivité et diastéréosélectivité pour l'action des réactifs dissymétriques, type $Cl-Br$ sur un alcène dissymétrique présentant l'isomérisme Z, E.

Addition électrophile radicalaire AR : hydrobromation en présence de radicaux libres.

- Initiation par peroxydes : $R'OOR' \rightarrow 2R'O^\bullet$

- Transfert : $R'O^\bullet + HBr \rightarrow R'OH + Br^\bullet$.

• Propagation : $Br^\bullet + CH_3-CH=CH_2 \rightarrow CH_3-\dot{C}H-CH_2Br$
 $CH_3-\dot{C}H-CH_2Br + HBr \rightarrow CH_3-CH_2-CH_2-Br + Br^\bullet$

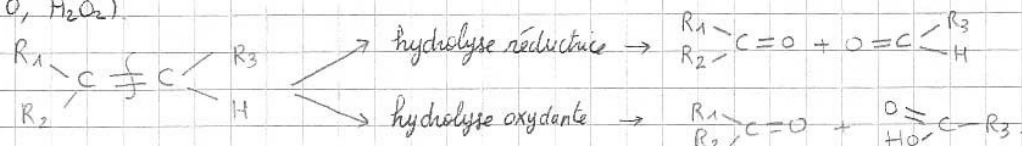
- Rupture : $2Br^\bullet \xrightarrow{M} Br_2$.

Le bilan de propagation traduit une régiosélectivité Kharasch.

Contrôle stérique : attaque du brome sur le carbone le moins encombré.

Il y a absence de stéréosélectivité.

Coupage par ozonolyse : action de l'ozone O_3 , $-80^\circ C$, dans CH_2Cl_2 par exemple, suivie d'une hydrolyse réductrice (soit $(CH_3)_2S$ soit Zn en milieu H^+ dû à CH_3COOH) ou d'une hydrolyse oxydante (H_2O, H_2O_2).



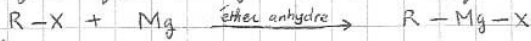
- Méthode utilisée en analyse.

• On peut également utiliser du permanganate concentré en milieu acide (MnO_4^- , H^+/Mn^{2+}) pour couper les alcènes en cétones + acides carboxyliques.

LES ORGANOMAGNÉSIENS MIXTES

Les organométalliques possèdent une liaison carbone-métal polarisée $\overset{\delta-}{C} - \overset{\delta+}{M}$
 $\overset{\delta-}{R} - \overset{\delta+}{Mg}X$ organomagnésien mixte, $\overset{\delta-}{R} - \overset{\delta+}{Li}$ organolithien etc.

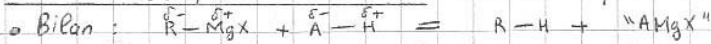
La synthèse des organomagnésiens se fait en milieu rigoureusement anhydre selon :



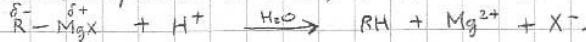
leur stabilité étant assurée par un solvant aprotique et base de Lewis. On peut ainsi préparer également $Ph-MgX$ ou $CH_2=CH-MgX$ mais pas $R-C\equiv C-MgX$.

Les organomagnésiens sont des sources de carbanions R^- , d'où des propriétés basiques de Brönsted (attaque d'un proton H^+) et des propriétés nucléophiles ou basiques de Lewis (attaque d'un $C^{\delta+} \Rightarrow$ allongement de chaînes).

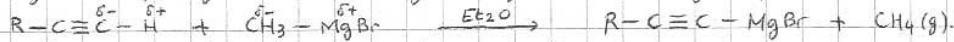
Réactions acide/base de Brönsted avec les composés à H mobile :



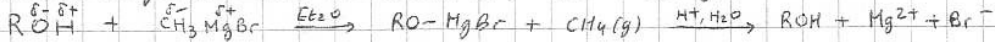
• Avec l'eau, réaction parasite à éviter, ou réaction de dosage :



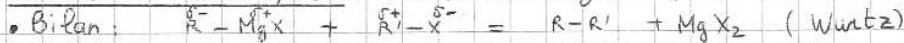
• Avec alcyne vrai, synthèse d'un organomagnésien acétylénique :



• sans intérêt en synthèse dans les autres cas, hormis dosage :

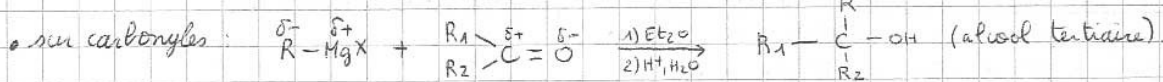
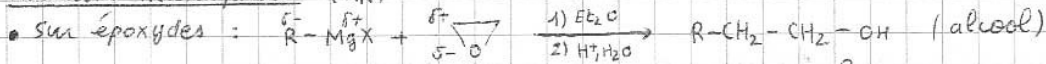


Substitutions nucléophiles sur dérivé halogéné (S_N) :

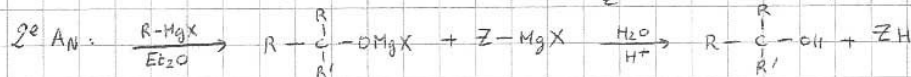
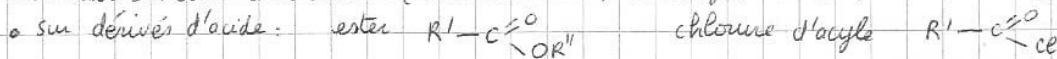


• Réaction parasite lors de la synthèse (d'où Mg en excès), mais utile pour allongement de chaîne.

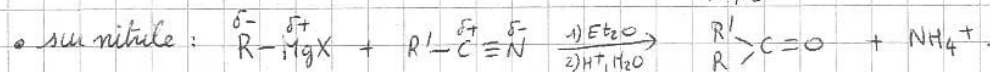
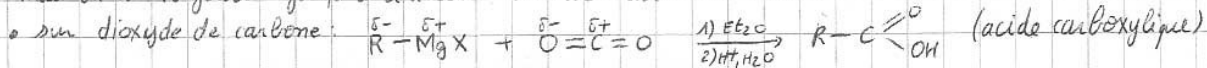
Additions nucléophiles (A_N)



On choisit la classe de l'alcool (méthanal \rightarrow I, aldéhyde \rightarrow II, cétone \rightarrow III)



Comme $\nu(\text{chlorure d'acyle}) > \nu(\text{cétone}) > \nu(\text{ester})$, on peut s'arrêter au stade de la cétone avec un chlorure d'acyle mais on va toujours jusqu'à l'alcool tertiaire avec un ester.



On passe ici par une imine $\begin{matrix} R' \\ \diagup \\ C \\ \diagdown \\ R \end{matrix} = N-H$ qui s'hydrolyse en cétone.

Dosage classique : S_N sur le diiode selon $R-MgX + I-I \xrightarrow{\text{totale}} R-I + I-MgX$
 puis dosage de I_2 en excès par le thio-sulfate $S_2O_3^{2-}$.