

ⵜⴰⴷⵓⴷⴰ ⵜⴰ ⵎⴰⵖⵔⵉⵜ
ⵜⴰⵖⴻⵔⴰⵏⵜ ⵜⴰⵙⴻⵔⴰⵏⵜ ⵜⴰⵙⴻⵔⴰⵏⵜ
ⵏ ⵜⴰⵙⴻⵔⴰⵏⵜ ⵜⴰⵙⴻⵔⴰⵏⵜ



المملكة المغربية
وزارة التربية الوطنية والتكوين المهني
والتعليم العالي والبحث العلمي

المركز الجهوي لمهن التربية والتكوين - الدار البيضاء - مكات

ⵏ ⵜⴰⵙⴻⵔⴰⵏⵜ ⵜⴰⵙⴻⵔⴰⵏⵜ ⵜⴰⵙⴻⵔⴰⵏⵜ ⵜⴰⵙⴻⵔⴰⵏⵜ ⵜⴰⵙⴻⵔⴰⵏⵜ

Centre Régional des Métiers de l'Education et de la Formation Casablanca-Settat

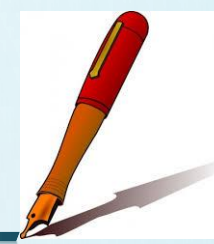
Chimie Organique



Réalisé par : Pr A. ATIBI

Année de formation : 2019/2020
2^{ème} semestre

Plan



- INTRODUCTION
- Nomenclature
- Stéréochimie
- Mécanisme réactionnel
- Conclusion

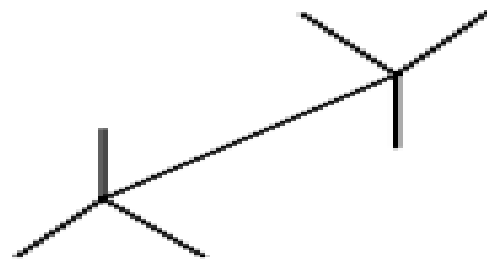
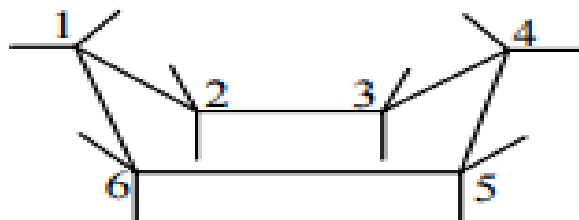
Stéréochimie

Représentation conventionnelle des molécules organiques

La représentation en **perspective** est essentiellement utilisée pour des molécules cycliques :

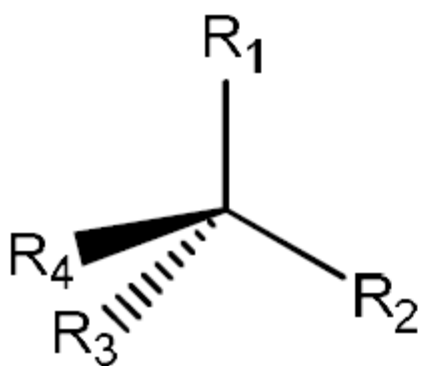
Les traits verticaux ou horizontaux représentent des liaisons dans le plan

Les traits obliques représentent des liaisons à l'extérieur du plan (sans préciser à l'avant ou à l'arrière)



Représentation conventionnelle des molécules organiques

Représentation de Cram



Représente une liaison dans le plan de projection

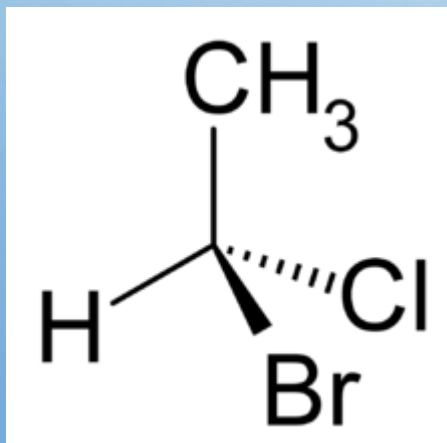


Représente une liaison en arrière du plan de projection

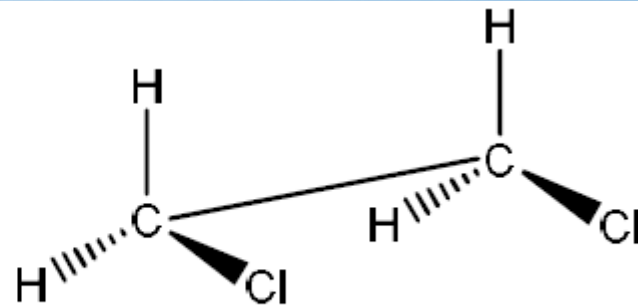
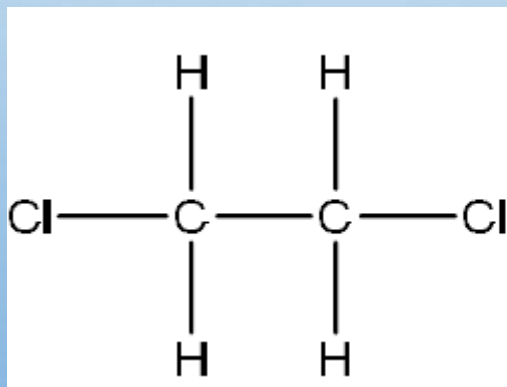


Représente une liaison en avant du plan de projection

Exemple : la molécule CH_3CHBrCl



la molécule 1,2 dichloroéthane $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$



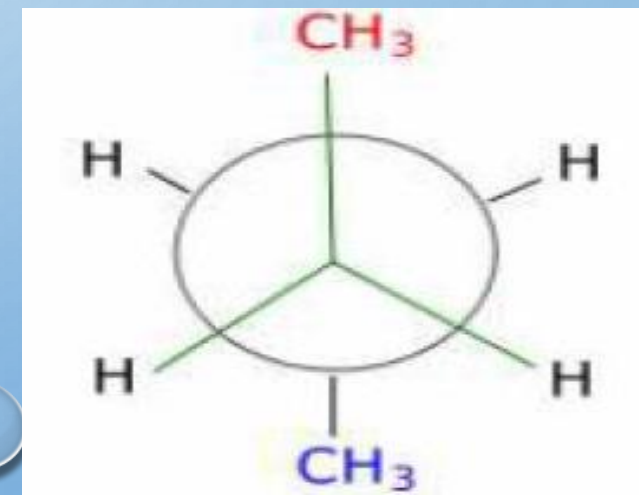
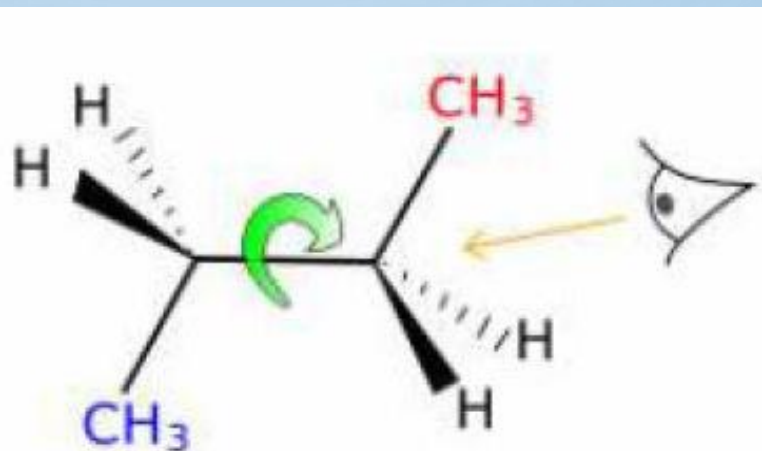
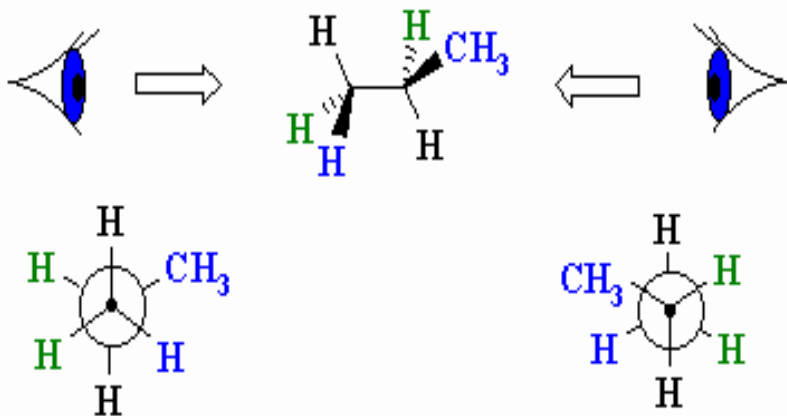
Représentation conventionnelle des molécules organiques

Projection de Newman

La molécule est regardée dans l'axe d'une liaison simple C-C entre deux atomes de carbone voisins. Les liaisons issues des deux atomes sont projetées sur un plan perpendiculaire à l'axe de la liaison étudiée.

Les liaisons de l'atome le plus proche (de l'observateur) sont représentées par des segments partant du même point, formant des angles de 120° .

Le second carbone (le plus éloigné de l'observateur), éclipsé par le premier, est représenté par un cercle. Les liaisons de cet atome sont représentées par des segments s'arrêtant à la périphérie du cercle.



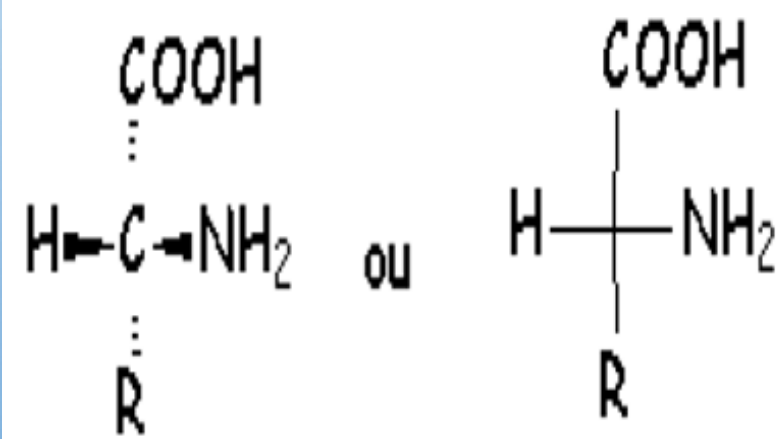
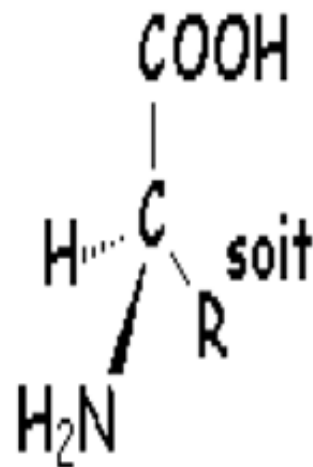
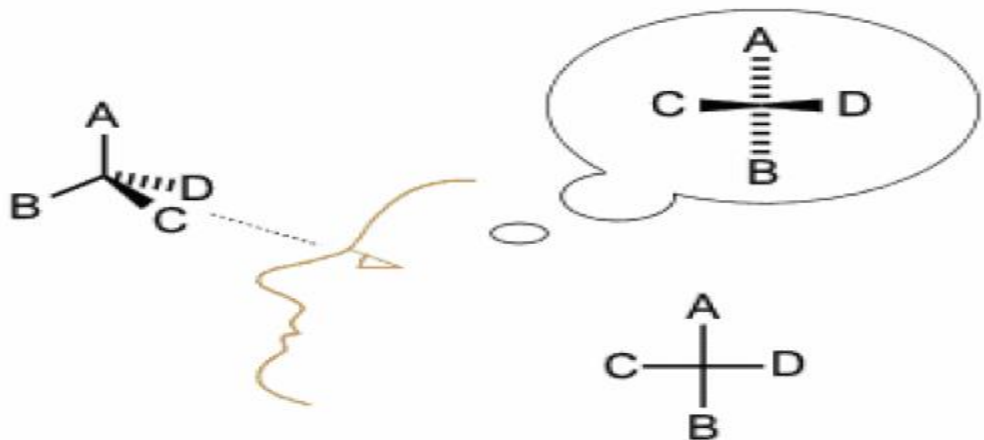
Représentation conventionnelle des molécules organiques

Projection de Fisher

Les liaisons sont représentées par des traits pleins verticaux et horizontaux, selon les conventions suivantes :

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

La chaîne carbonée la plus longue est placée verticalement et numérotée de haut en bas, en plaçant en haut le carbone ayant le plus petit indice en nomenclature (IUPAC).



Isomérisation

Les isomères sont des espèces chimiques de même formule brute qui diffèrent par :

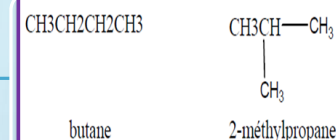
L'ordre ou la nature des liaisons = **isomérisation de constitution**

Les isomères de chaîne et de position présentent les mêmes fonctions, donc des propriétés chimiques semblables, mais des propriétés physiques différentes.

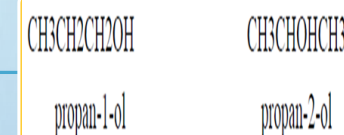
La disposition des atomes dans l'espace = **stéréoisomérisation**

Ce sont des isomères ayant même formule brute et même formule semi-développée, mais qui diffèrent entre eux par la disposition des atomes dans l'espace.

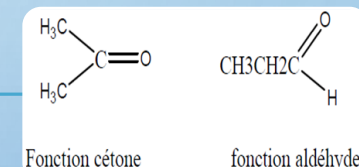
Isomérisation de chaîne : deux isomères ont des squelettes carbonés différents.



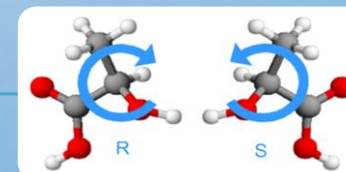
Isomérisation de position : deux isomères ne diffèrent que par la position d'un atome ou groupement d'atomes.



Isomérisation de fonction : les isomères ont des groupements fonctionnels différents. Ces isomères ont des propriétés chimiques et physiques différentes.



Isomérisation de conformation : les isomères sont obtenus par une rotation autour d'une liaison formellement simple. On les appelle des **conformères**.



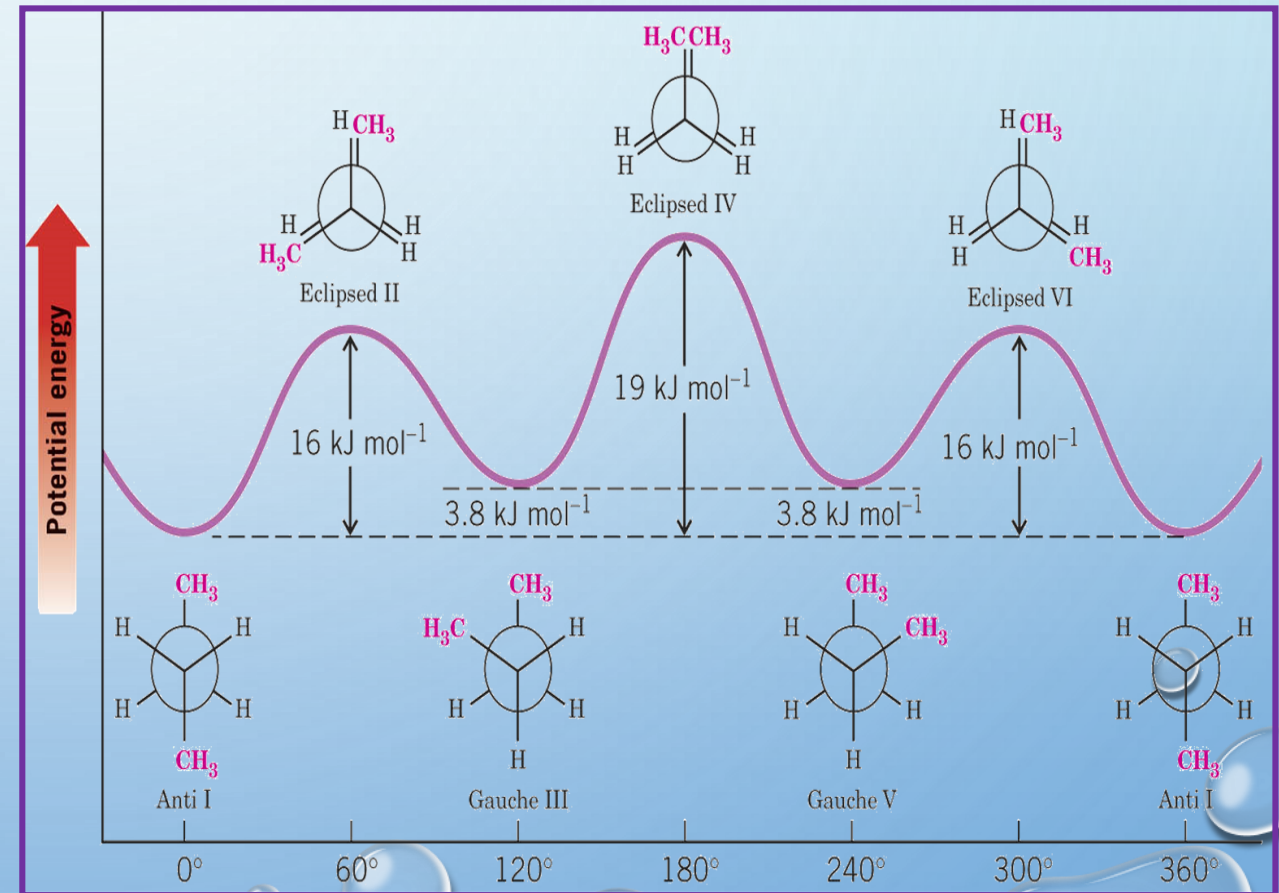
Isomères de configuration : les atomes ou groupes d'atomes sont identiques, mais arrangés différemment dans l'espace. On les appelle **stéréoisomères**.

Isomérisie de conformation

1. Molécules cycliques

- ❑ Les conformères **syn périplanare éclipsé** correspondent à l'énergie maximale.
- ❑ Les conformères **anticlinale éclipsé** sont images l'un de l'autre dans un miroir plan, ont même énergie. Cette énergie est inférieure car l'énergie de répulsion méthyle-hydrogène est inférieure à celle de méthyle-méthyle.
- ❑ Les conformères **décalés anti** ont une énergie minimale, plus stables que les conformères **décalés gauche** puisqu'elles correspondent au minimum d'interaction entre les deux méthyles.

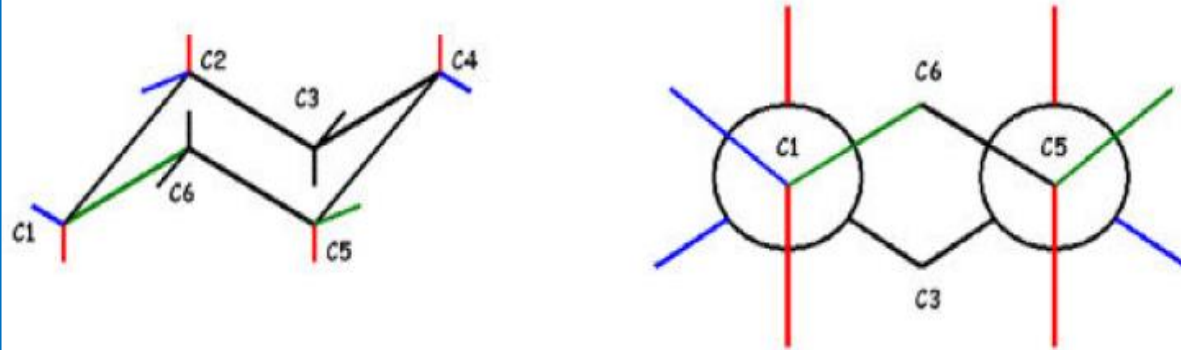
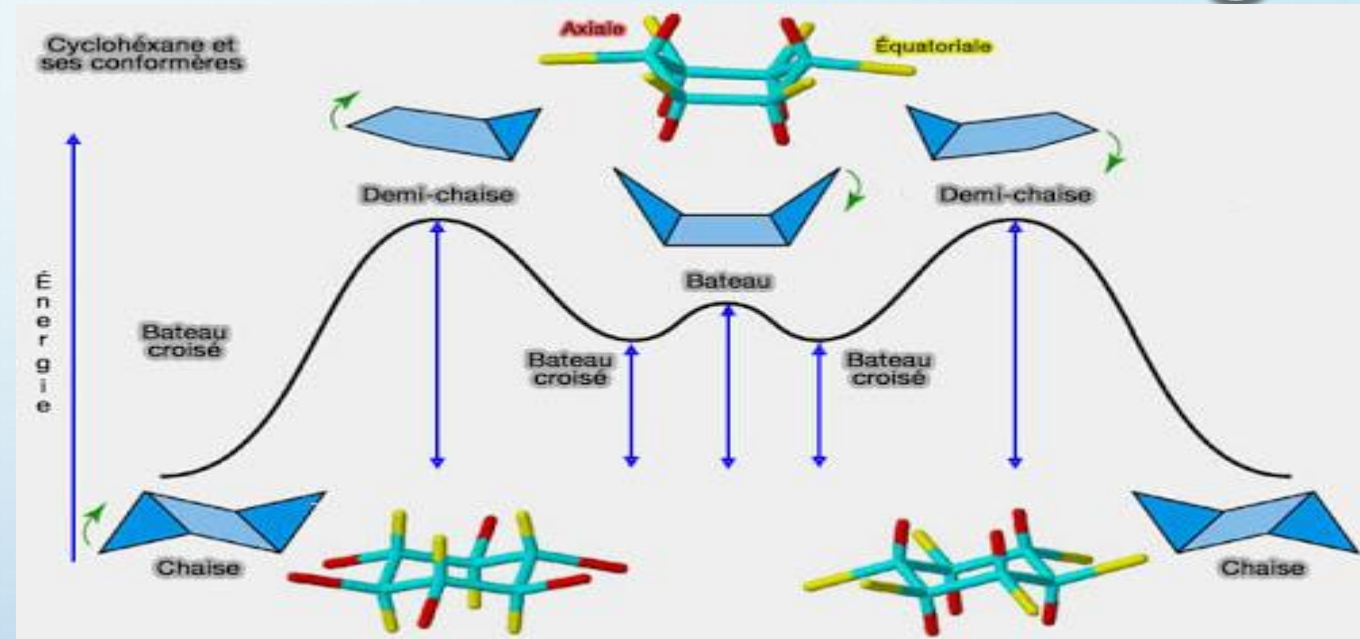
Cas de butane



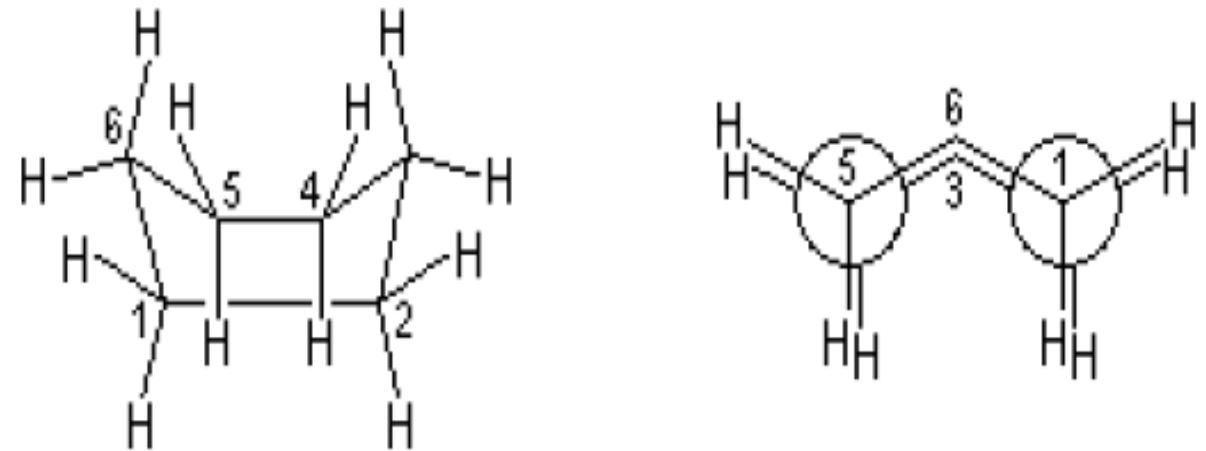
Isomérisie de conformation

2. Molécules acycliques

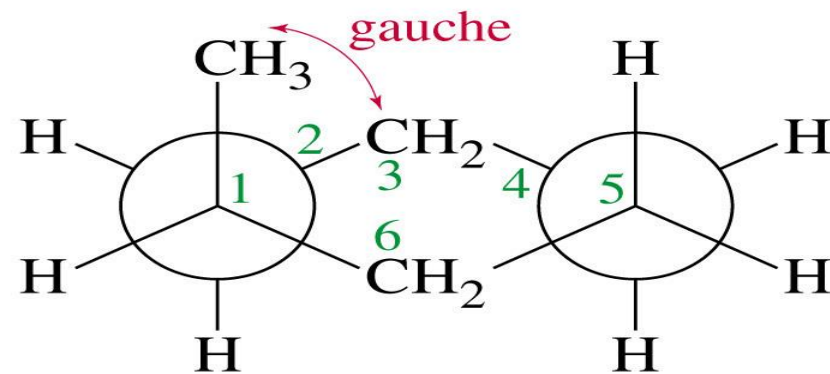
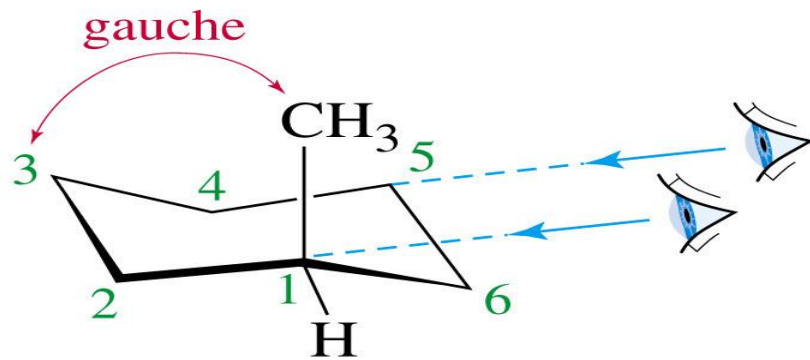
- ✓ La conformation la plus stable est le conformère chaise,
- ✓ En projection de Newman, on voit facilement que toutes les liaisons sont en position décalée, dans ce conformère.



Vision de Newman selon C_1-C_2 et C_5-C_6
Toutes les liaisons sont décalées

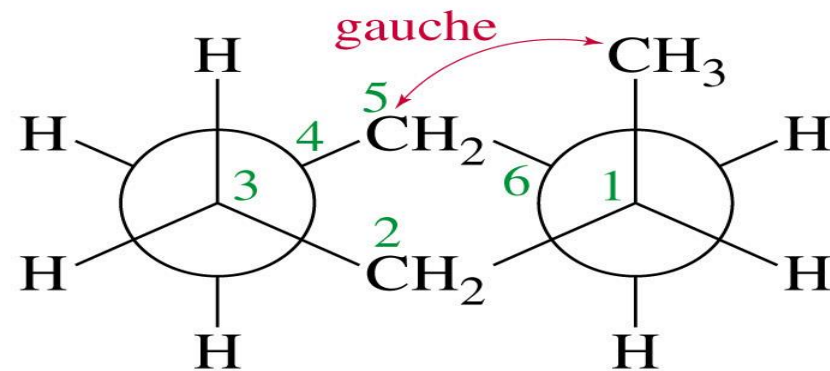
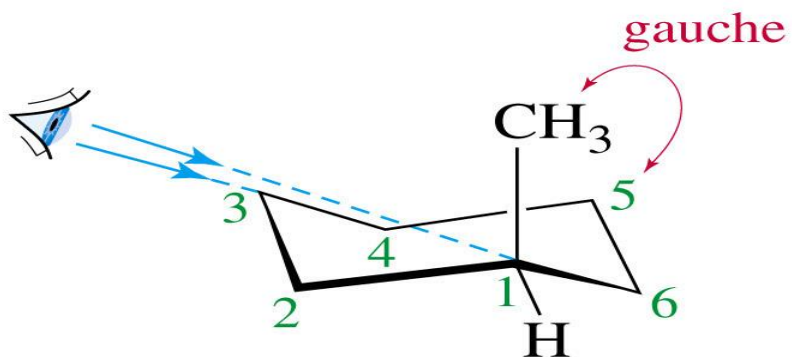


Isomérisie de conformation



Newman projection

(a)



Newman projection

(b)

Isomérisation de configuration

Les atomes ou groupes d'atomes sont identiques, mais arrangés différemment dans l'espace. On les appelle **stéréoisomères**.

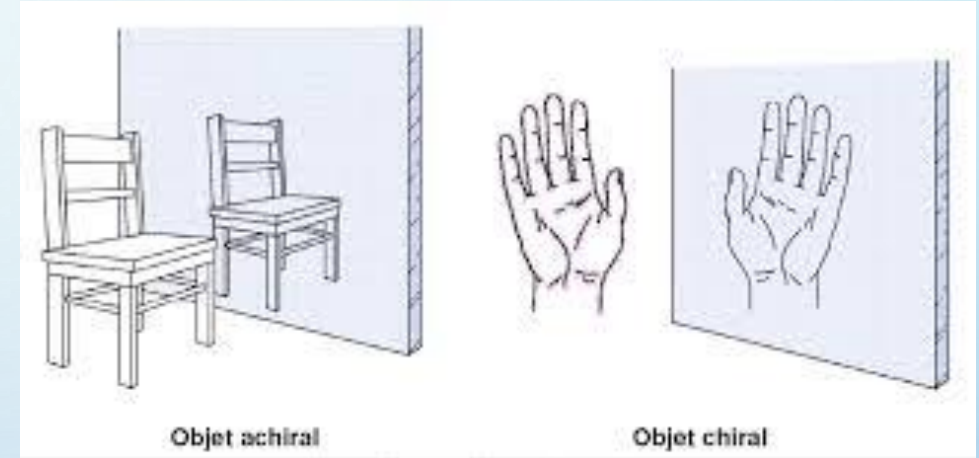
La transformation d'un stéréoisomère à un autre nécessite la rupture d'une liaison σ ou π , il y a changement de configuration.

Une configuration donnée peut exister dans des conformations différentes alors qu'une conformation donnée ne peut correspondre qu'à une seule configuration.

Isomérisme de configuration

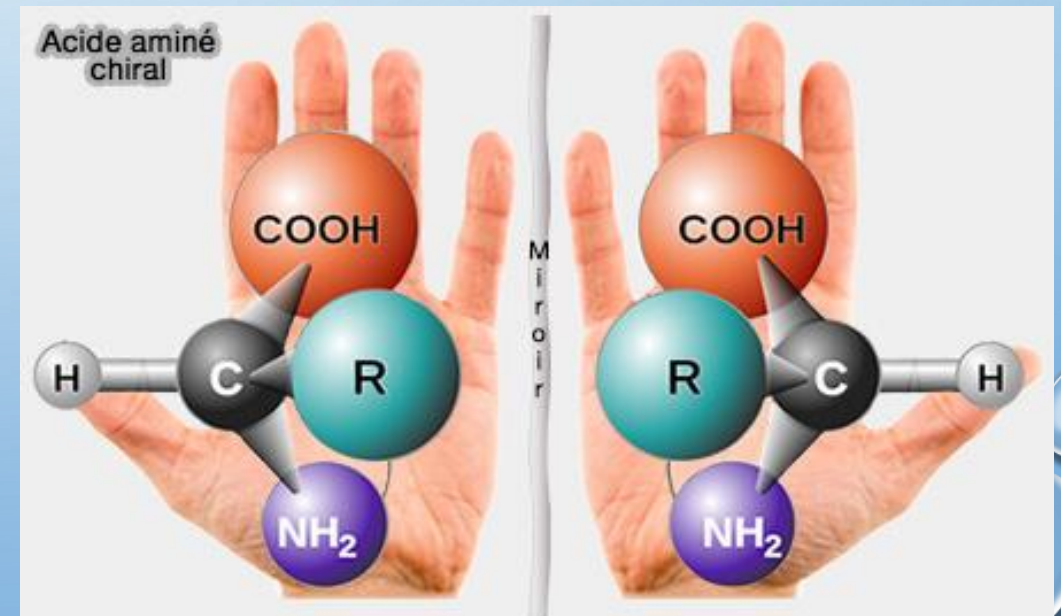
1. Chiralité

Une molécule est dite chirale lorsque son image par rapport à un plan ne lui est pas superposable. Dans ce cas, la molécule ne possède ni plan, ni axe, ni centre de symétrie.



2. Définition de l'énantiomère

Lorsqu'une molécule contient un atome de carbone tétraédrique lié à quatre atomes ou substituants différents, son image par rapport à un plan est différente d'elle. Les molécules obtenues forment un couple d'énantiomères. L'atome de carbone est dit asymétrique et noté C^{*}.



Isomérisation de configuration

3. Règles de Cahn-Ingold-Prelog

Règle 1:

Les atomes sont rangés par ordre de numéro atomique décroissant : $I > Br > Cl > S > P > O > N > C > H > \text{paire libre}$.
Le signe $>$ est employé dans le sens prioritaire

Règle 2 :

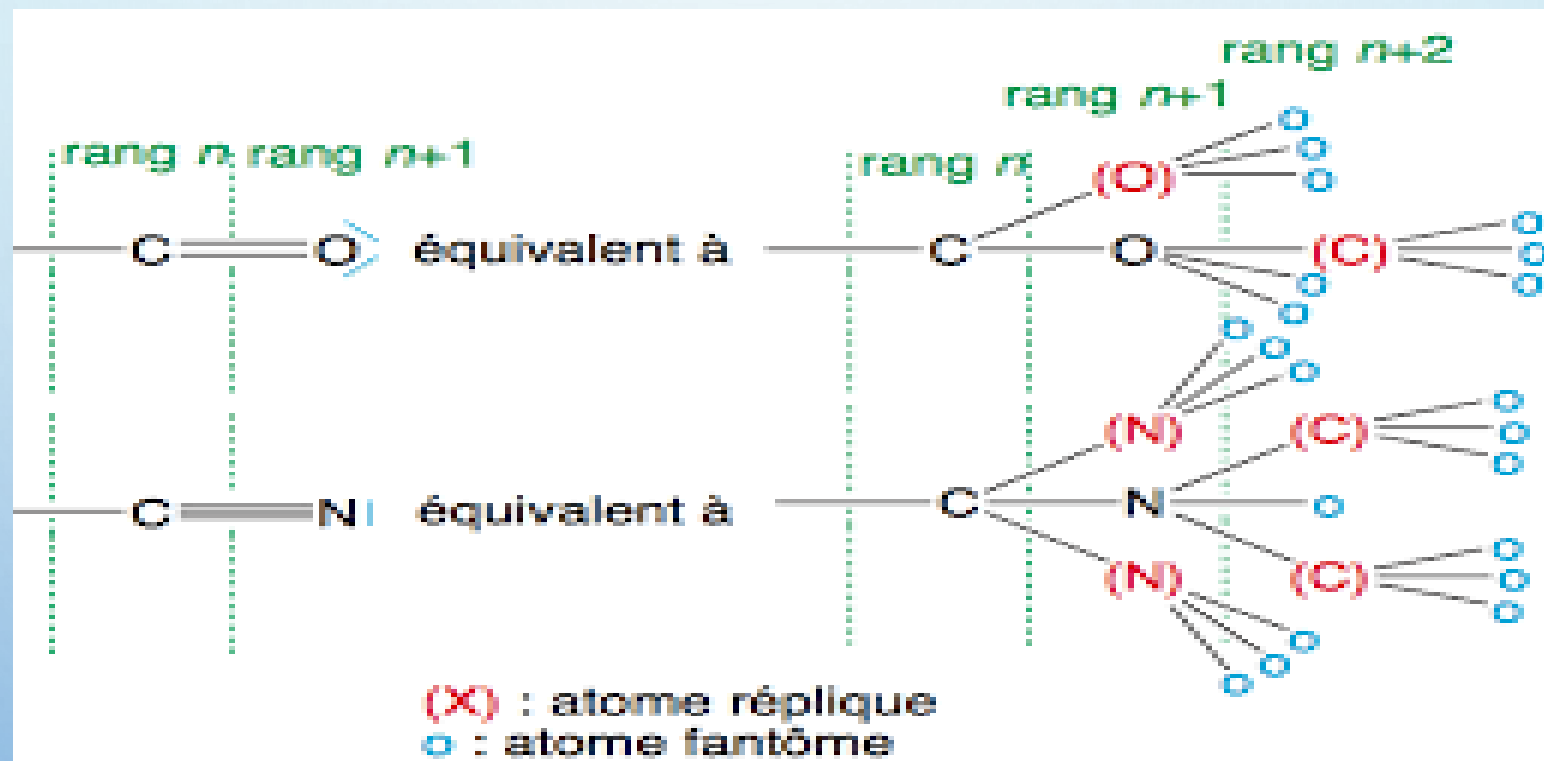
Lorsque deux atomes identiques sont fixés à l'atome concerné, on effectue la comparaison au deuxième, voire au troisième rang, jusqu'à ce que la première différence apparaisse. $-OCH_3 > -OH$; $-CH_2-CH_3 > -CH$

Règle 3 :

Les liaisons multiples sont considérées comme liaisons simples.

Isomérisie de configuration

3. Règles de Cahn-Ingold-Prelog



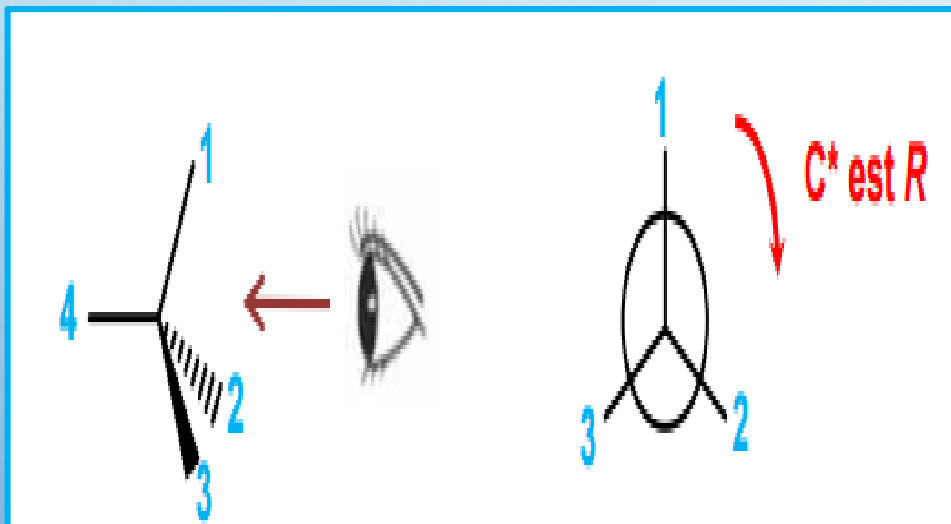
Isomérisme de configuration

4. Configuration absolue R-S

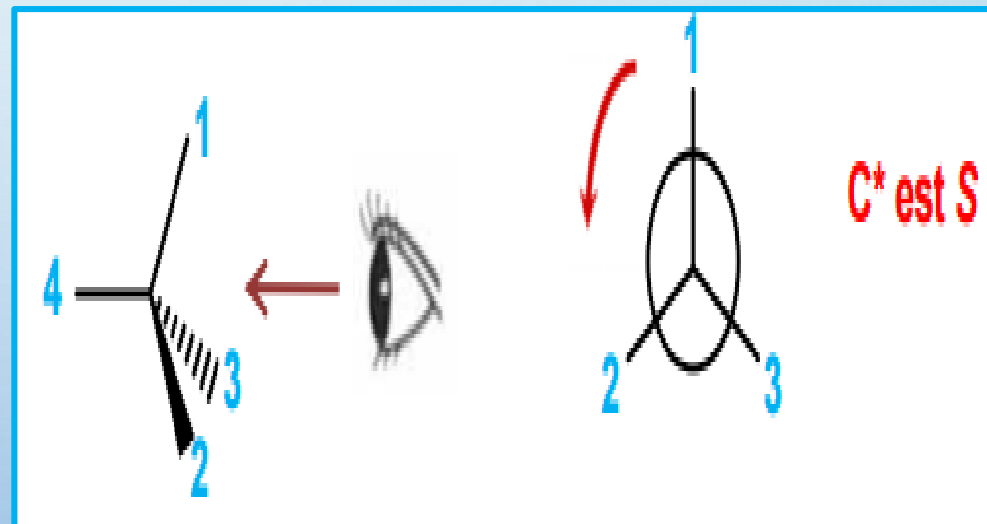
On classe les substituants selon les règles proposées par Cahn, Ingold et Prelog

Une fois l'ordre est établie $1 > 2 > 3 > 4$

On regarde la molécule suivant l'axe de la liaison $C^* \rightarrow (4)$ avec le groupement 4 en arrière



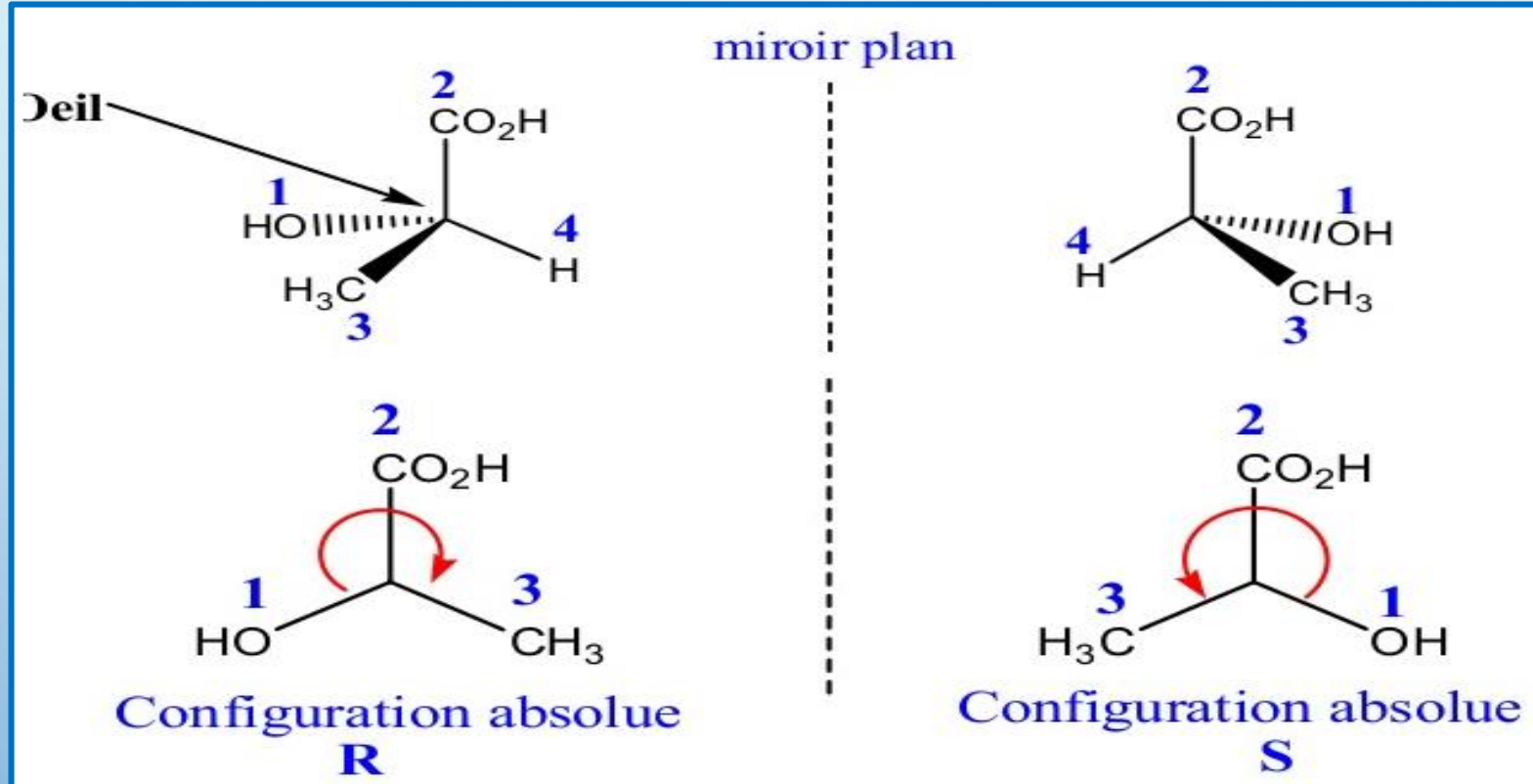
Si la rotation (1) vers (2) vers (3) se fait dans le sens des aiguilles d'une montre, le carbone asymétrique est dit **R**



Si la rotation (1) vers (2) vers (3) se fait dans le sens inverse des aiguilles d'une montre, le carbone asymétrique est dit **S**

Isomérisie de configuration

4. Configuration absolue R-S



Acide (R)-2-hydroxypropanoïque

Acide (S)-2-hydroxypropanoïque

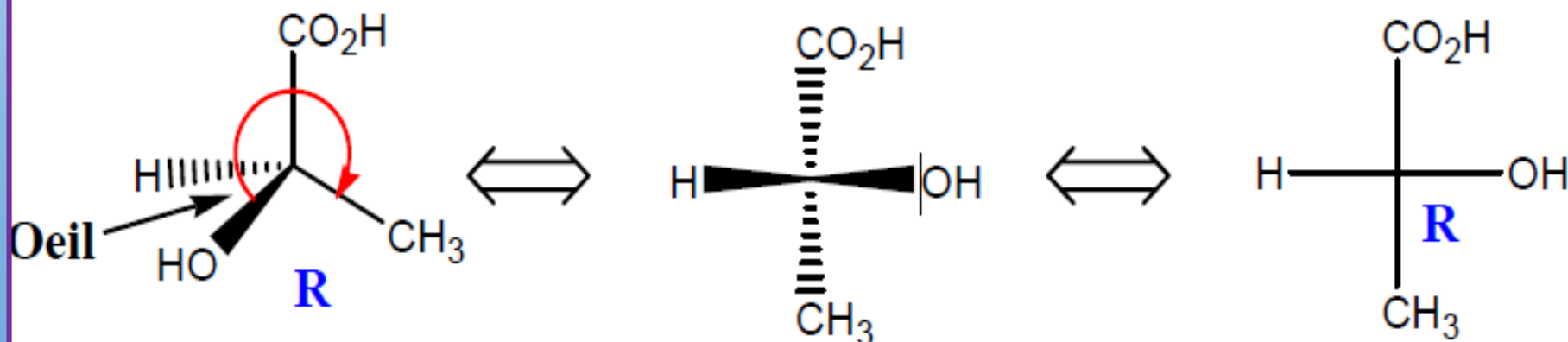
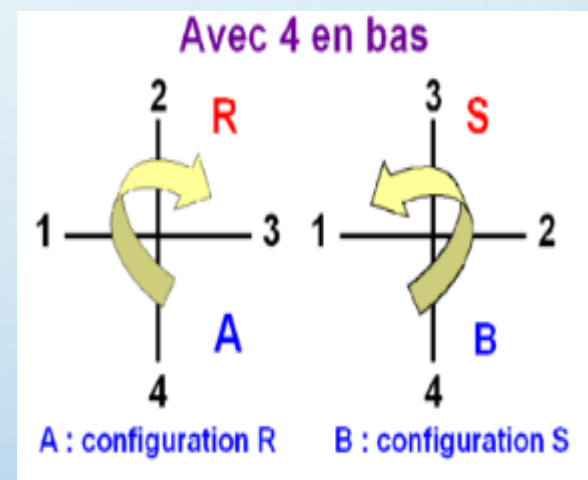
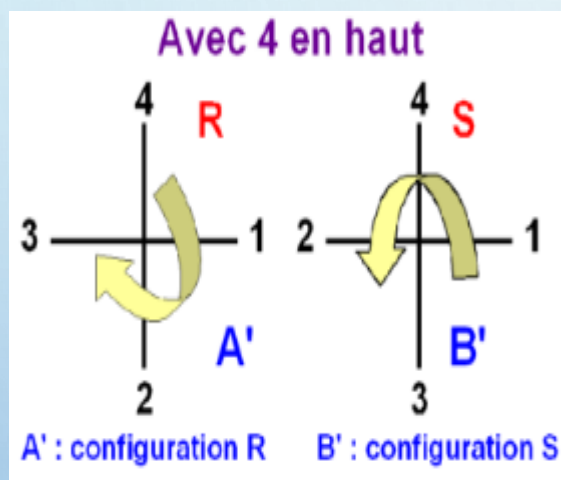


Si le 4^{ème} substituant est placé en avant, on inverse la lecture

Isomérisme de configuration

4. Configuration absolue R-S

Si on utilise la représentation de Fischer la configuration R ou S se lit directement si le substituant 4 est placé sur la ligne verticale



Isomérisation de configuration

4. La diastéréo-isomérisation

Les diastéréoisomères sont des isomères de configuration qui ne sont pas image l'un de l'autre dans un miroir

La diastéréoisomérisation peut être due, soit à :

- Présence d'une double liaison
- Existence de plusieurs carbones asymétriques.

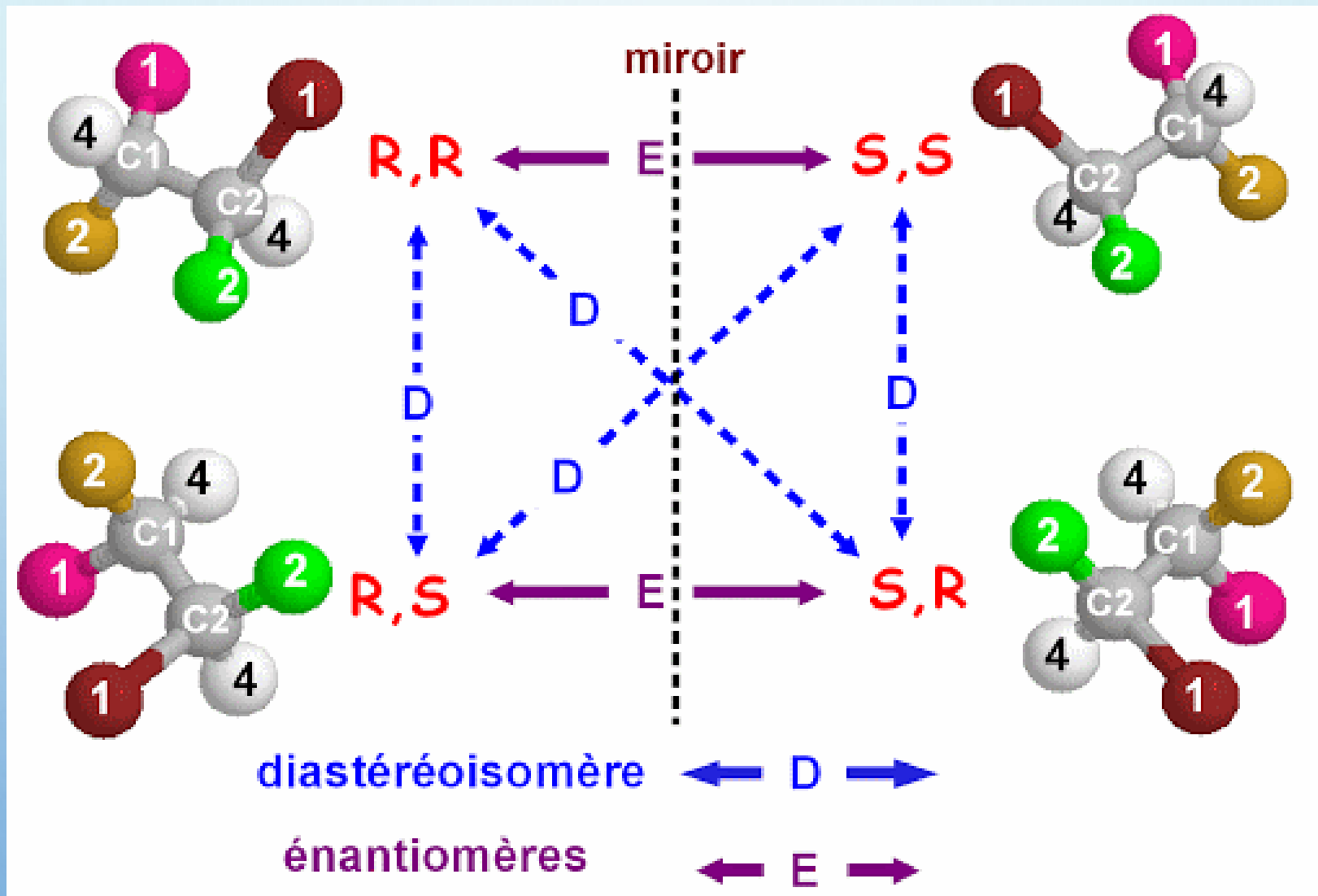
Molécules avec plusieurs carbones asymétriques

La présence d'un C^* dans une molécule entraîne l'existence de deux énantiomères images l'un de l'autre par rapport à un plan.

La présence de nC^* dans une molécule entraîne l'existence de 2^n stéréoisomères formant 2^{n-1} paires d'énantiomères

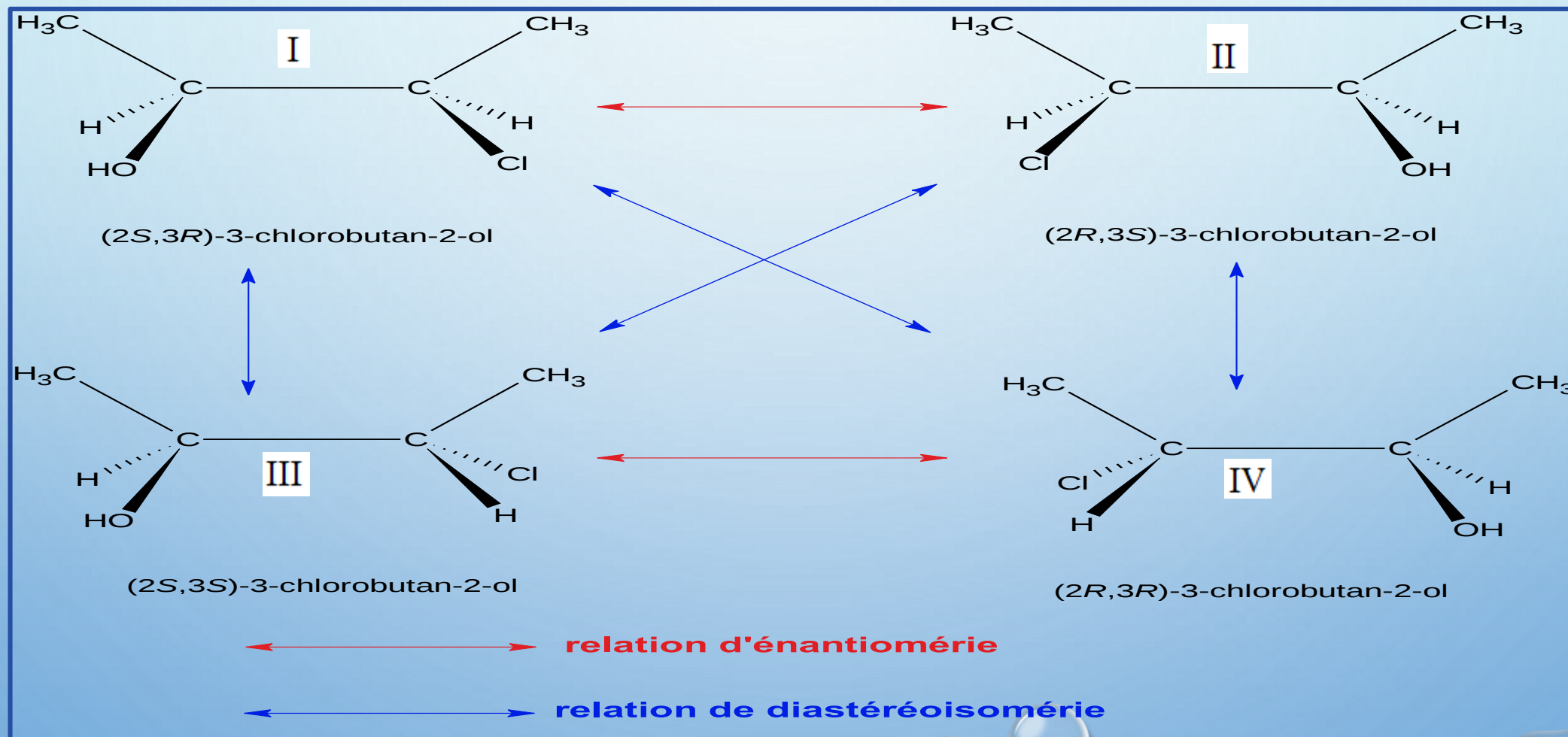
Exemple : $n=2$, La molécule de 3-chlorobutan-2-ol, elle existe donc $2^2 = 4$ stéréoisomères

Isomérisie de configuration



Isomérisie de configuration

4. La diastéréo-isomérisie



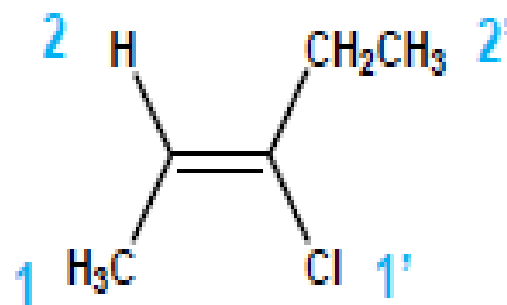
Isomérisation de configuration

5. Isomérisation Z-E

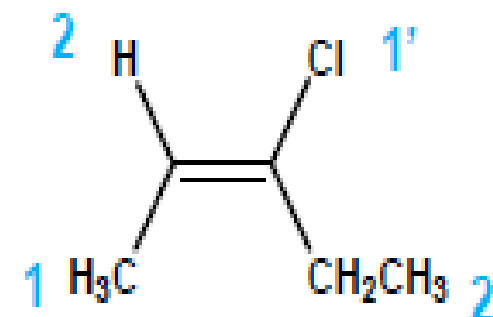
La présence d'une double liaison C=C empêche la rotation des deux carbones l'un par rapport à l'autre. Par conséquent si chacun de ces 2 carbones porte 2 atomes ou groupes d'atomes différents, il peut exister deux configurations distinctes appelées diastéréoisomères de type Z/E.

Lorsque les 2 atomes ou groupe d'atomes prioritaires sont du même côté de la double liaison on a une configuration "Z", s'ils sont de part et d'autre on a une configuration "E".

Exemple de 3-chloropent-2-ène



(Z)-3-chloropent-2-ène



(E)-3-chloropent-2-ène

Isomérisation de configuration

6. Isomérisation cyclique Cis/Trans

La diastéréoisomérisation cis-trans est utilisée dans les composés cycliques qui portent deux substituants R identiques. Elle repose sur la position relative des deux substituants :

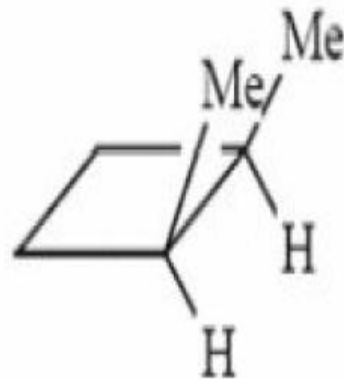
- ❑ Si les 2 substituants se trouvent du même côté d'un plan défini par le cycle ; il s'agit de l'isomère " **Cis**".
- ❑ Si les 2 substituants se trouvent de part et d'autre du plan du cycle ; c'est l'isomère " **Trans**".



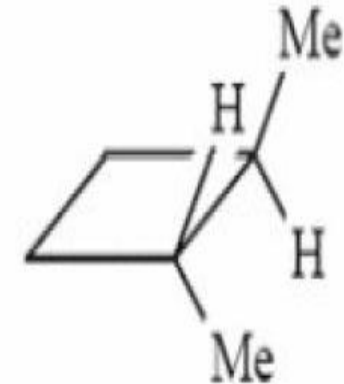
cis



trans



(cis)-1,2-diméthylcyclobutane



(trans)-1,2-diméthylcyclobutane

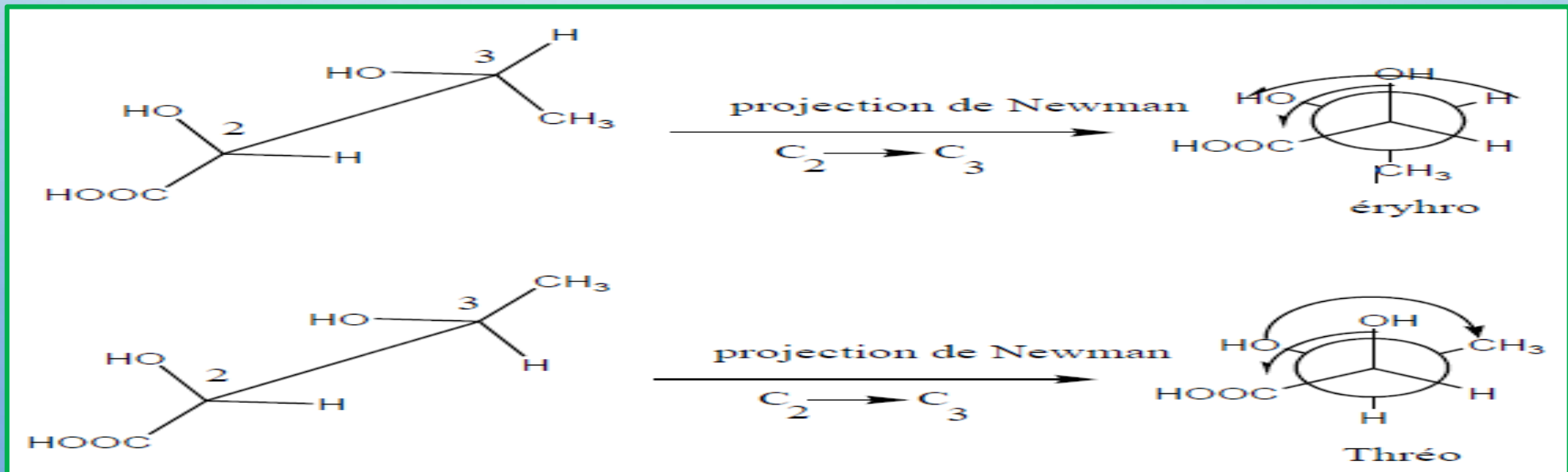
Isomérisie de configuration

7. Erythro, thréo

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. 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.



Isomérisation de configuration

7. Erythro, thréo

En projection de Fischer

Quand les substituants identiques se trouvent du même côté de la chaîne carbonée, les composés sont dits érythro, si par contre ces substituants se trouvent de part et d'autre de la chaîne carbonée, ils sont dits thréo.

