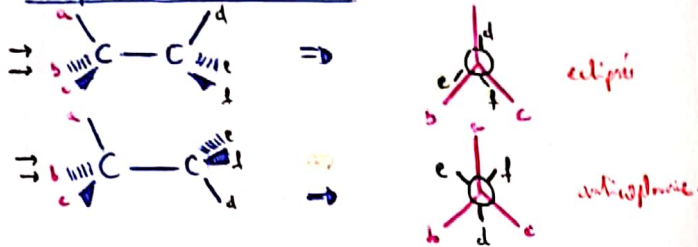


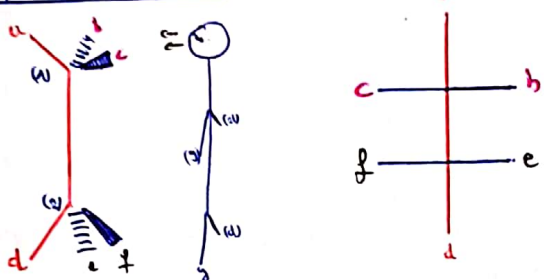
① Stéréochimie

• Représentation de Haworth :

• Représentation de Newman :



• Représentation de Fischer :

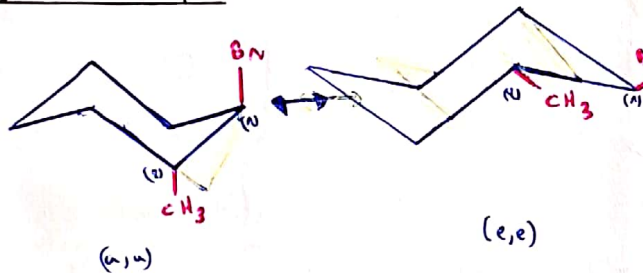


I/ Isomérie de conformation : (différentes représentations spatiales d'une même configuration).

① Chaîne aliphatique :

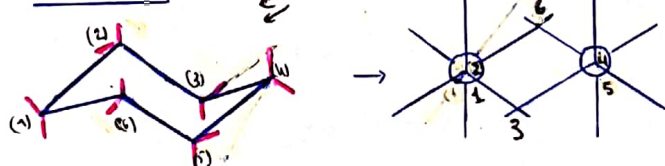
- * Les groupements les plus volumineux en pos **antiéclipsés** → **stable**
- * les groupements volumineux en pos **eclipsés** → **peu stable**
- * L'établissement d'une LH rend la molécule plus stable.

② Chaîne cyclique :

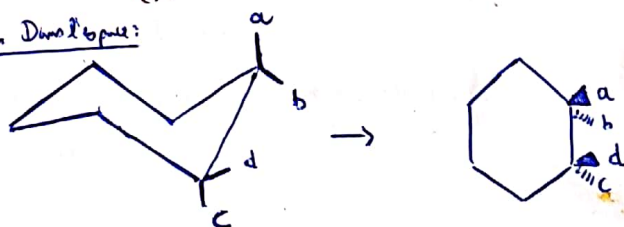


• Lorsque les groupements volumineux sont en pos (e,e), la conformation est **plus stable** (exemple l'encombrement stérique).

• Newman :



• Dessin type :



II/ Isomérie de configuration : (disposition des atomes dans l'espace sous l'effet d'un couple de rotations).

① Isomérie géométrique :

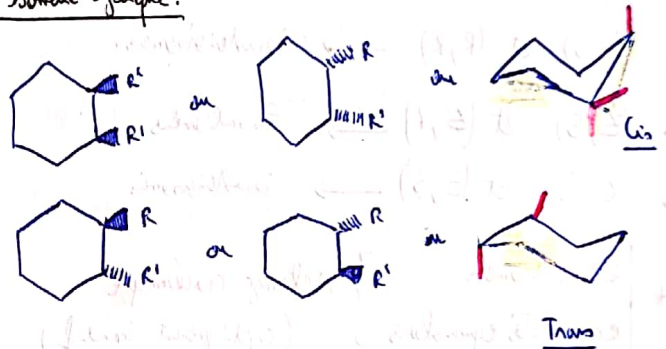
• Règles CIP :

- ① L'atome ayant **Z** le plus élevé est le 1^{er}.
- ② Si les atomes ont le même **Z**, on compare les atomes du prochain rang.
- ③ Les liaisons multiples deviennent simples.
- ④ Si les 2 substituants prioritaires sont du même côté de la double liaison → **Z**
Si les 2 substituants prioritaires sont de part et d'autre de la double liaison → **E**

• Un composé possède n doubles liaisons → 2^n isomères géométriques.

• Un composé ayant configuration **E** plus stable que **Z**

② Isomérie cyclique :



③ Isomérie optique :

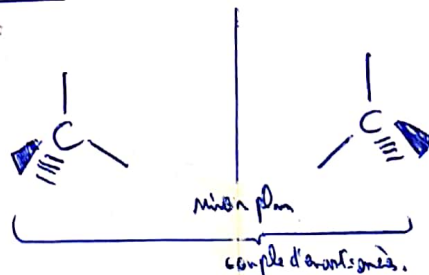
a) Chiralité :

Molécule **chirale** si elle n'est pas superposable à son image par rapport à un miroir plan.

• Un carbone **hybridé sp^3** est chiral si il a 4 substituants $\neq$

b) Carbone asymétrique : (C^*)

- Carbone chiral $\longleftrightarrow$ Carbone asymétrique.
- L'objet d'une molécule qui contient un C^* forme un couple d'énantiomères.



- Molécule **chirale** → Molécule possède un seul carbone chiral.
- Molécule **possède plusieurs centres chiraux** + aucun élément de symétrie.

③ Configuration absolue d'un C^{*} :

• Règles CIP

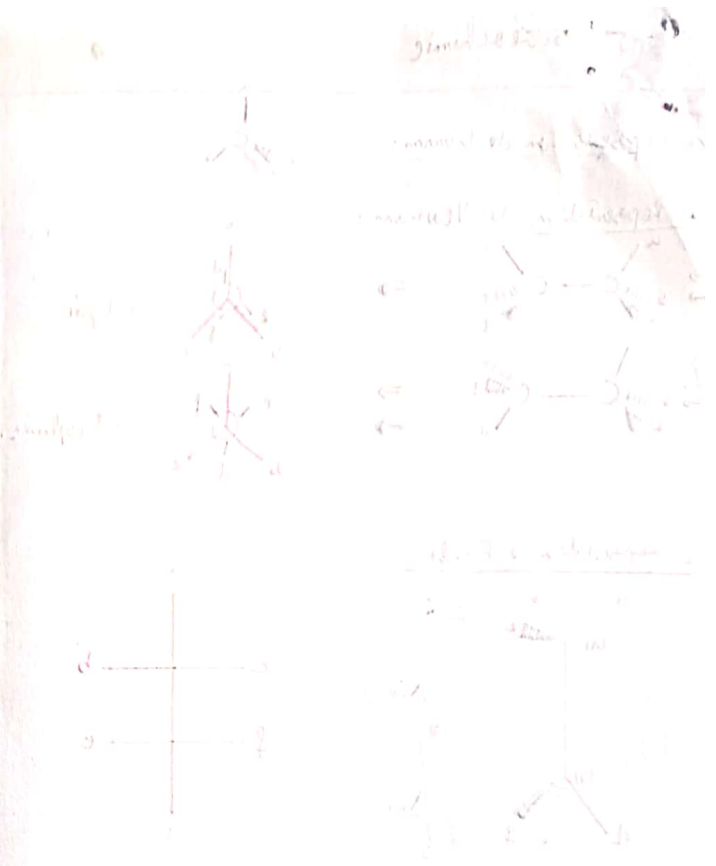
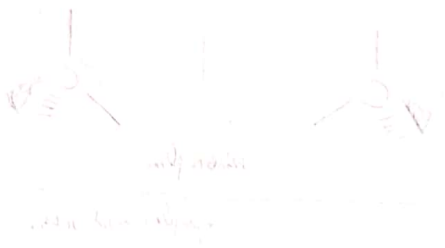
- ① L'atome ayant le Z le plus élevé est le 1^{er}.
- ② Si 2 atomes ont le même Z, on leur donne comme le Z de l'atome du prochain rang.
- ③ • Si on passe de 1 → 2 → 3 en tournant dans le sens trigon → **S**
 • Si on passe de 1 → 2 → 3 en tournant dans le sens des aiguilles → **R**
- ④ • Si le 4th atome est en arrière du plan, on laisse la configuration
 • Si le 4th atome est en avant du plan, on inverse la configuration

④ Molécules avec plusieurs isomères :

- (R,S) et (S,R) → **Enantiomères**.
- (R,S) et (R,R) → **Diastéréoisomères**.
- (Z,S) et (Z,R) → **Enantiomères**.
- (Z,S) et (E,S) → **Diastéréoisomères**

* $\left. \begin{array}{l} \text{2 enantiomères} \\ \text{quantités équivalentes} \end{array} \right\} \text{Mélange racémique (Optiquement inactif)}$

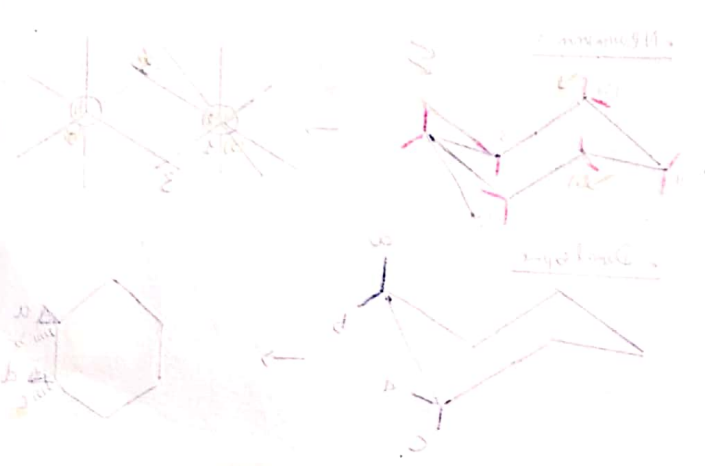
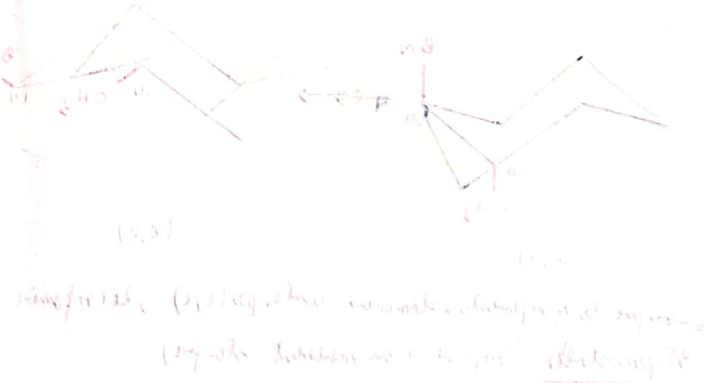
* $\left. \begin{array}{l} \text{2 enantiomères} \\ \text{1^{er} \text{ dextrogyre (+)} \end{array} \right\} \text{2^{ème} \text{ lévogyre (-)}}}$



① Atomes liés au chiral center : on leur attribue une priorité 1, 2, 3, 4 en fonction de leur numéro atomique Z.
 (si 2 atomes ont le même Z, on regarde le Z de l'atome du prochain rang.)

② Si 2 atomes ont le même Z : on regarde le Z de l'atome du prochain rang.

③ Si 2 atomes ont le même Z et le même atome du prochain rang : on regarde le Z de l'atome du prochain rang.



② Effets électroniques

I) Effet Inductif:

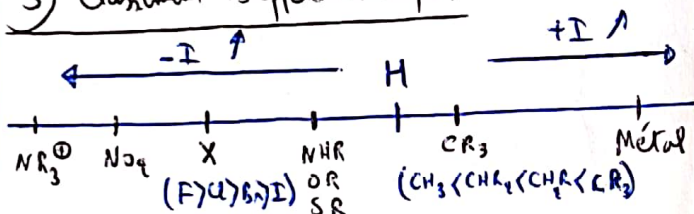
1) Effet donneur (+I):

- $CR_3 / CHR_2 / CH_2R / CH_3$
- Métal.

2) Effet attracteur (-I):

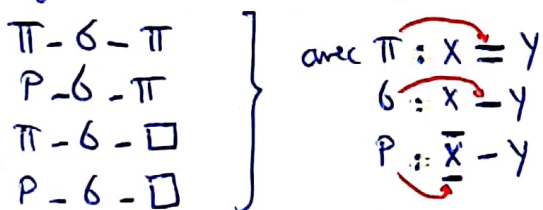
- $OR / SR / NHR$
- $X (F / Cl / Br / I)$
- NO_2 / NR_3^+
- $C \equiv N$

3) Classement des effets inductifs:



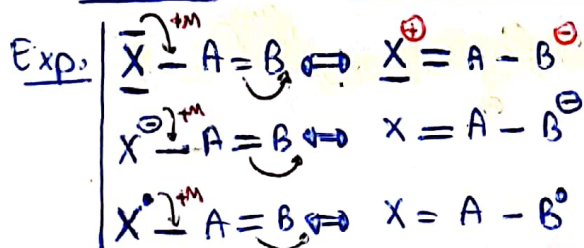
II) Effet mésomère:

- Il y a mésomérisation si la molécule est conjuguée:



1) Effet donneur (+M):

- Tout élément conjugué, possédant doublet non liant ou une charge $\ominus$, ou un électron célibataire.



2) Effet attracteur (-M):

- Hétéroatome inclus dans une liaison multiple exerce (-M)

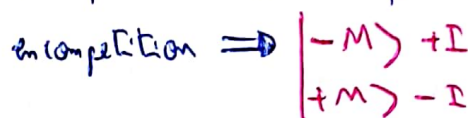
III) Remarques:

- ① La mésomérisation entraîne une stabilité à la molécule.

⇒ plus une molécule a des f.l.m. plus elle est stable

- ② Mésomérisation ⇒ Stabilité ⇒ Acidité.

- ③ L'effet M remplace l'effet I s'ils sont en compétition ⇒



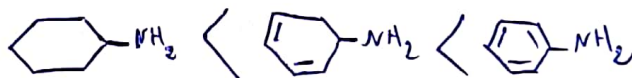
- ④ (+I, +M) stabilisent: Carbocation C^+ / Carboanion C^-

- ⑤ (-I, -M) destabilisent: Carbocation C^+ / Carboanion C^-

- ⑥ (-I, -M) stabilisent: Carbanion C^-

- ⑦ (+I, +M) destabilisent: Carbanion C^-

- ⑧ Plus le doublet est conjugué plus il est acide



- ⑨ L'effet (-I) ↓ l'acidité.

L'effet (+I) ↑ l'acidité.

- ⑩ C est δ^+ s'il est plus électropositif

C est δ^- s'il est plus électro-négatif

si on retire liaison à un δ^+ → $\oplus$

si on enlève liaison à un δ^- → $\ominus$

I IR:

1) Définition:

* L'IR a pour rôle :

- Identifier le groupe fonctionnel du composé
- L'analyse qualitative de la molécule cà d. mettre en évidence les liaisons entre les atomes.

* Dans le spectre IR, on cherche les bandes caractéristiques.

* Ce spectre est insuffisant pour déterminer la structure organique du composé car il ne détermine pas la position du groupe fonctionnel

2) Calcul en IR:

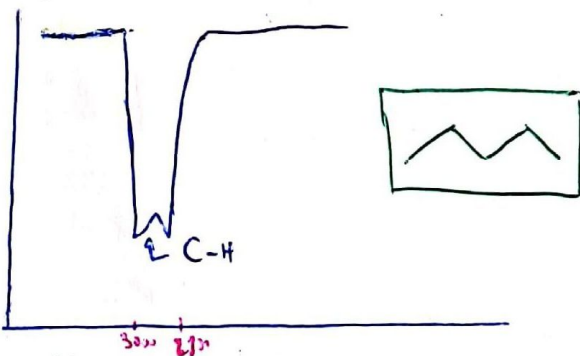
$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \text{Longueur d'onde (}\mu\text{m)}$$

$$\sigma = \frac{1}{\lambda} = \text{Nombre d'onde (cm}^{-1}\text{)}$$

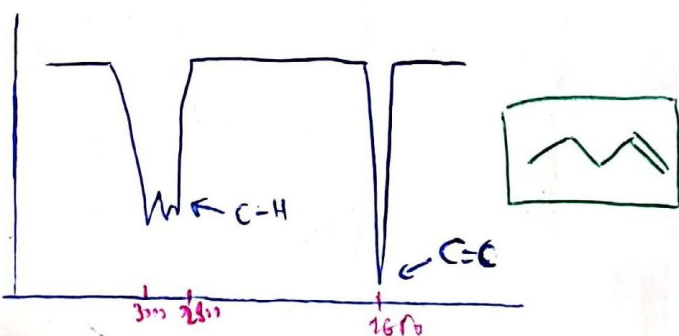
$$\Delta E = h\nu = \text{Énergie (eV)}$$

3) Bandes caractéristique:

a) C-H: (ter)

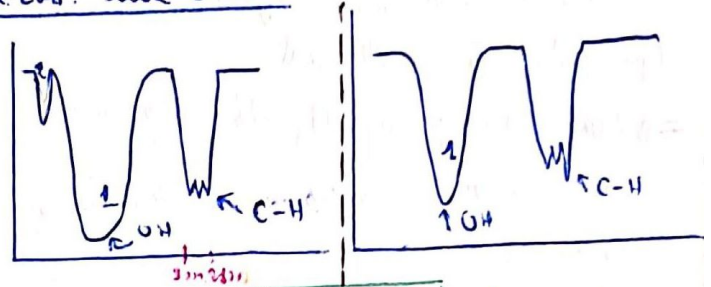


b) H-C=C: (alg)



OH: (Alcool):

2 cas: libre et lié :



Alcool libre,

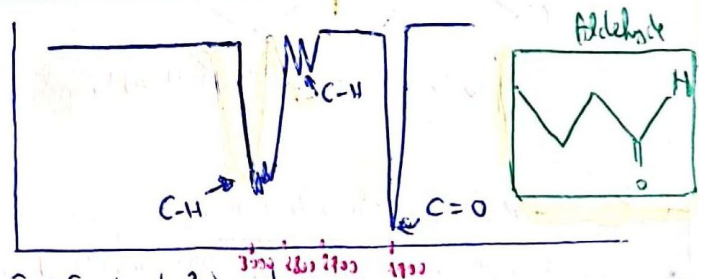


Alcool lié,

Apparition de 2 bandes

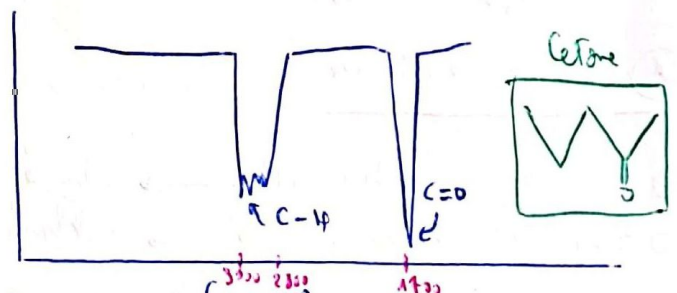
Disparition de la bande 2

d) Cétone et Aldéhyde:



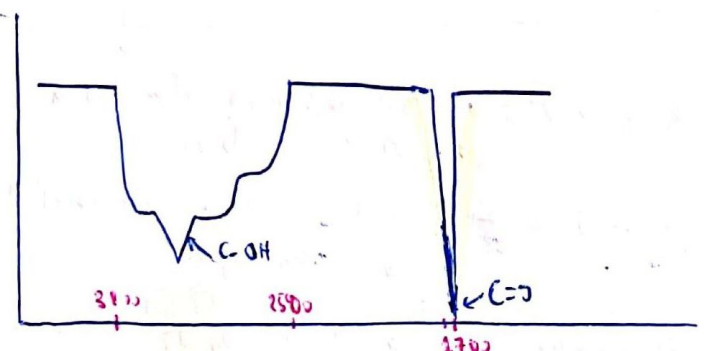
Existence de 3 bandes:

- C_{ter}-H
- (C-H)_{aldéhyde}
- C=O



Disparition de (C-H)_{aldéhyde}

e) Acide Carboxylique:



Apparition de bande d'absorption large

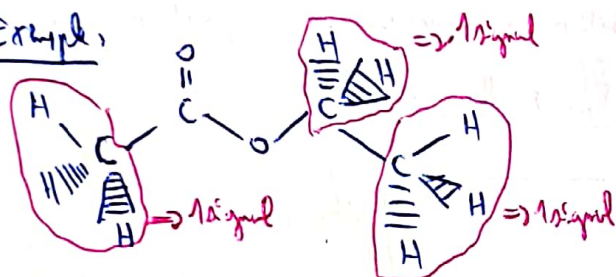
II) RMN:

1) Définition:

- * Protons de même environnement $\Rightarrow$ Magnétiquement équivalents $\Rightarrow$ Un seul signal
- $\Rightarrow$ Ceux sont des protons (H) portés par le même atome de carbone, ou par des carbones différents mais il existe une relation de symétrie.

* TMS. Signal de référence

* Exemple:



* Pas de couplage après 3 liaisons.

* Pas de couplage à travers les Hétéroatomes (O, N, S)

* Notation de couplage: (m, iH)

Exp: $(t, 3H)$

triplet 3 intégration.

multiplié (m) intégration (m de H)

2) Blindage, déblindage:

- Signal avec δ proche du TMS $\rightarrow$ blindé
- Signal avec δ loin du TMS $\rightarrow$ déblindé



- * Si $\delta \nearrow \Rightarrow$ densité électronique autour de H $\downarrow$
 $\Rightarrow \delta \nearrow$ (déblindage)
- * Si $\delta \downarrow \Rightarrow$ densité électronique autour de H $\nearrow$
 $\Rightarrow \delta \downarrow$ (blindage).
- Les protons qui font échange avec D_2O ; D avec D échange de H sont des protons mobiles.

III) Remarques:

1) Point méthode:

IR: On observe bande (large, intense, fine...) de nombre d'onde $\nu = \dots$, caractéristique de la fonction: ---

RMN: { singulet, vers --- ppm, d'intégration (iH), groupe --- non couplé.
multiplet, vers --- ppm, d'intégration (iH), groupe --- couplé avec ---

* En RMN, on mentionne aussi si le groupe est déblindé

2) Toujours calculer $m_i = x - \frac{y+t-w}{2} + 1$

Si $m_i = 0 \rightarrow$ Saturé
 $m_i = 1 \rightarrow$ Insaturé $\rightarrow$ double liaison ou cycle
 $m_i = 2 \rightarrow$ triple liaison

④ Halogénés (R-X)

I) Ordes d'association:

Orde 1	Orde 2
$\mathcal{R} = K[R-X]$ - Reaction monomoléculaire - Reaction complexe (2 étapes) - Reaction non stéréospécifique $\Rightarrow$ fait 2 produits - Solvant polaire - Carbone stable favorisé (Tertiaire)	$\mathcal{R} = K[R-X][Nu^{\ominus}]$ - Reaction bimoléculaire - Reaction élémentaire (1 étape) - Reaction stéréospécifique $\Rightarrow$ fait 1 produit - Solvant aprotique - Carbone instable favorisé (primaire)

* Si le R-X est achiral $\Rightarrow$ 1 seul produit achiral

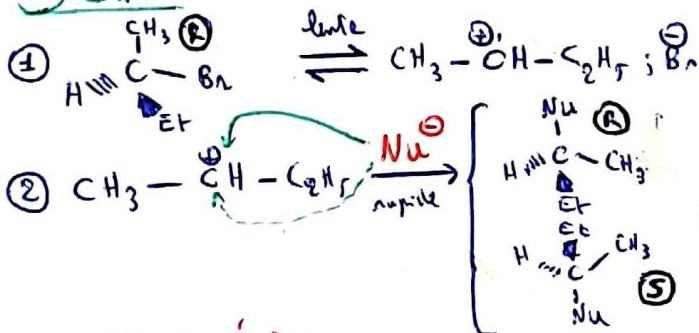
* Si le R-X a 2 chiralités $\Rightarrow$ Mélange de diast. (SN)

II) Compétition entre SN et E:

- Bon nucléophile $\Rightarrow$ SN
- Base forte $\Rightarrow$ E
- Base concentrée, à chaud $\Rightarrow$ E
- Base diluée, à froid $\Rightarrow$ SN

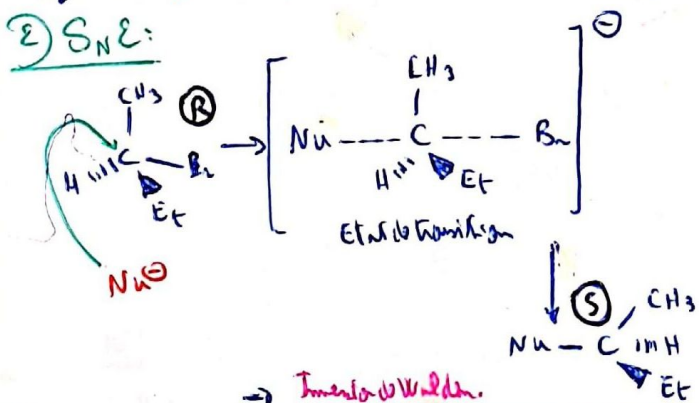
III) Mécanismes de SN et de E:

① SN1:

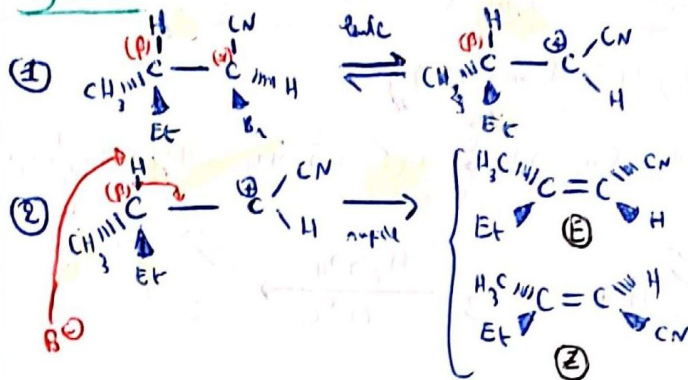


$\Rightarrow$ Mélange racémique

② SN2:

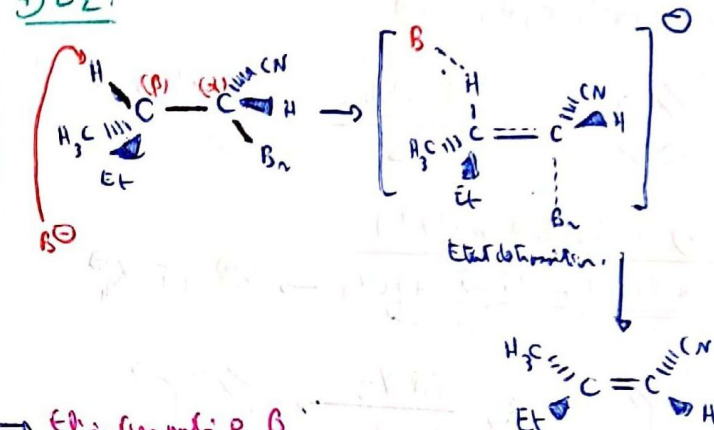


③ E1:



$\Rightarrow$ Mélange de 2 isomères avec (E) > (Z)

④ E2:



IV) Commanismes:

Solvant polaire: Eau - Alcool - Amine - Acide...

Solvant aprotique: CCl_4 - CS_2 - Benzène - Acétone - Toluène...

Nucléophyles:

* Permanganate de Sodium: $KMnO_4$

* Cyanure de Potassium: KCN

Bases:

* Hydroxyde de Sodium: $NaOH$

* Hydroxyde de Potassium: KOH

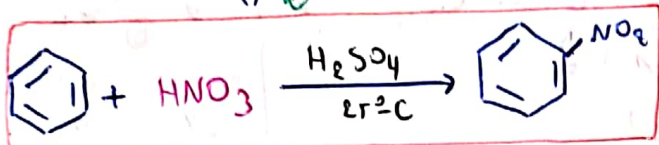
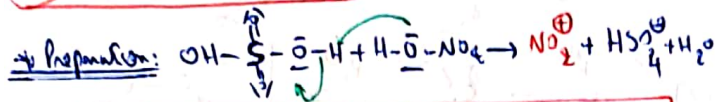
* Alcoolate de Sodium: $RONa$

* Ammoniac de Sodium: $NaNH_2$

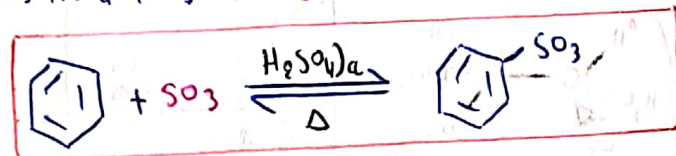
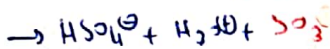
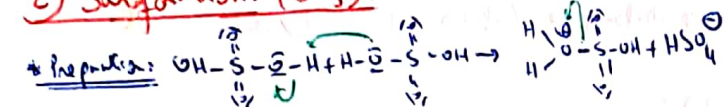
* Si la base est concentrée ; en E2 le produit majoritaire est only mitzgel.

⑤ Benzène (-Ph)

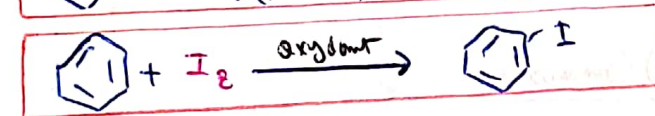
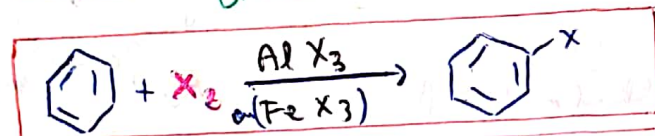
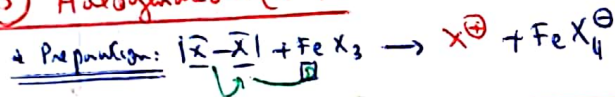
① Nitration (NO₂):



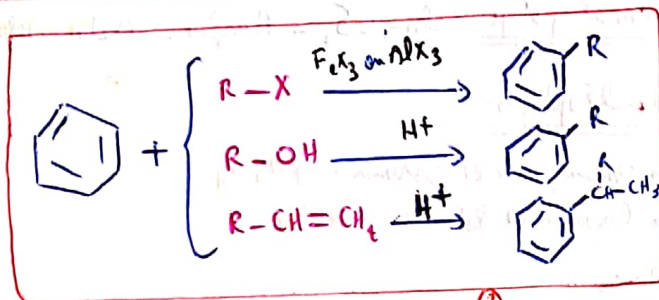
② Sulfonation (SO₃):



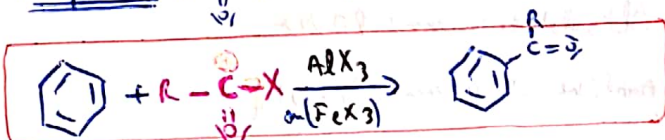
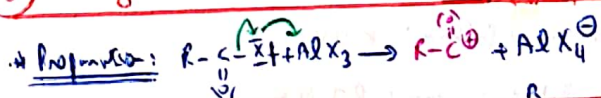
③ Halogenation (X⁺):



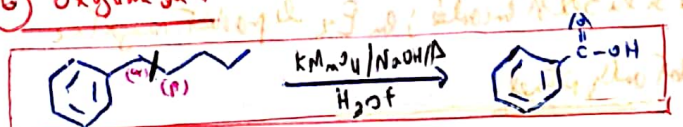
④ Alkylation de Friedel Crafts (E⁺):



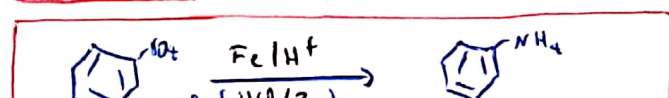
⑤ Acylation de Friedel Crafts (C⁺-R)



⑥ Oxidation:

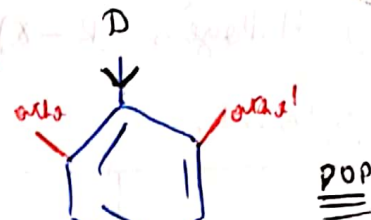


⑦ Réduction:

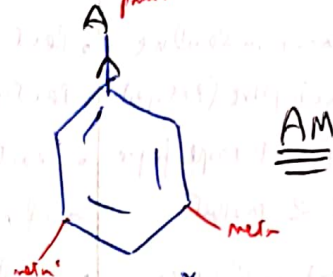


⑧ Dissubstitution:

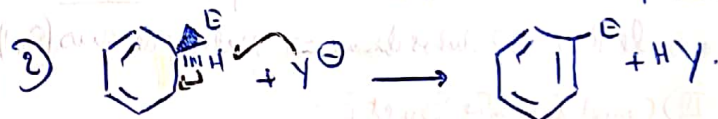
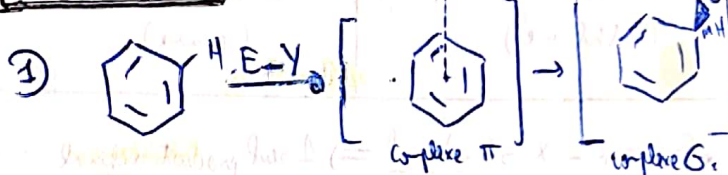
Chapitre 10em:



Chapitre 10em:

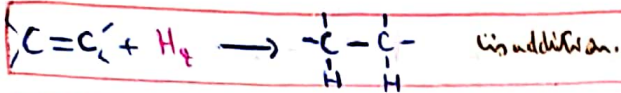


Mécanisme général

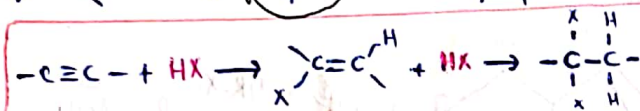
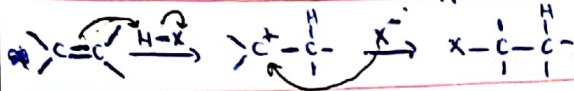
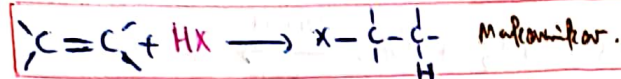


Alcènes et Alkyne (C=C) et (C≡C)

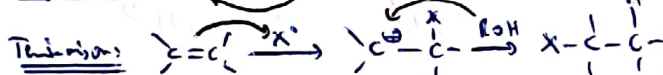
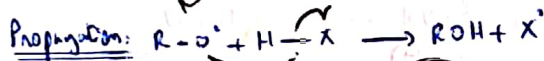
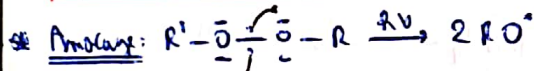
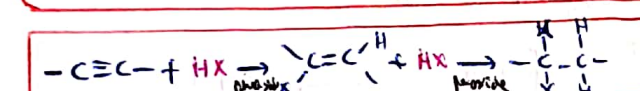
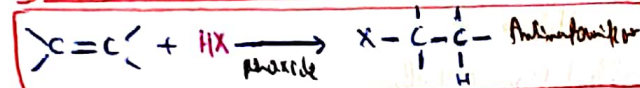
1) Deshydrogénation (H₂):



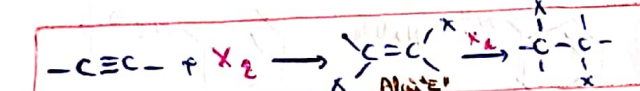
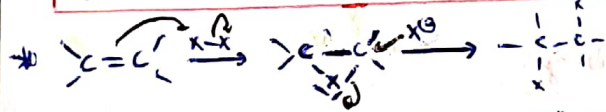
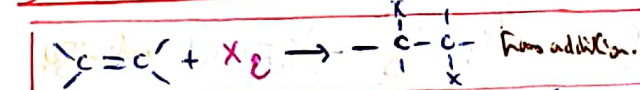
2) Hydrohalogénération (HX):



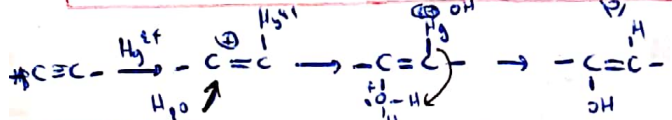
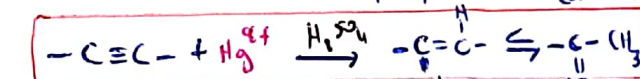
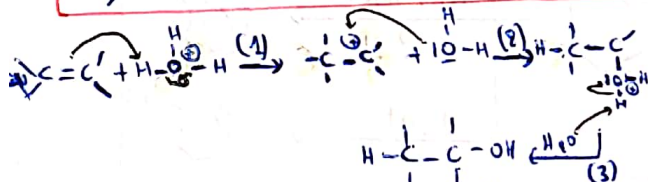
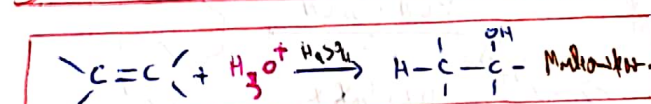
3) Hydrohalogénération radicalaire (HX)_{rad}:



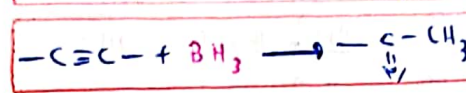
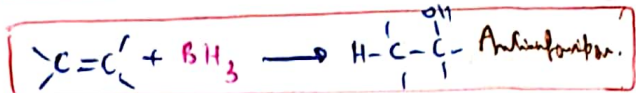
4) Dihydrohalogénération (X₂):



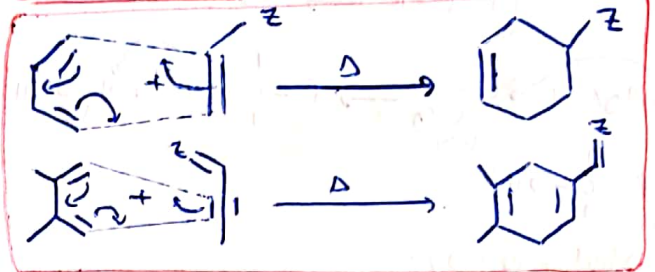
5) Hydratation acido-catalysée (H₃O⁺ ou H₂⁺):



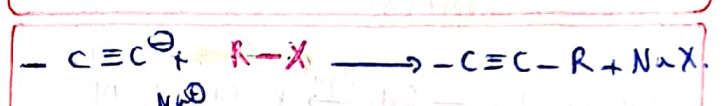
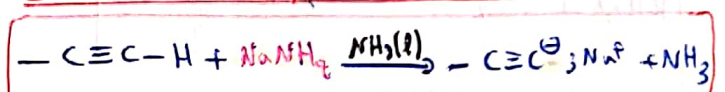
6) Hydratation par Hydroboration (BH₃):



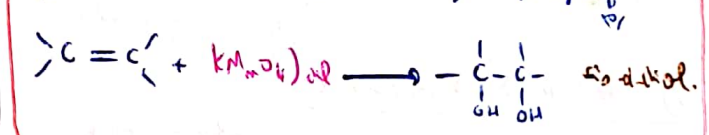
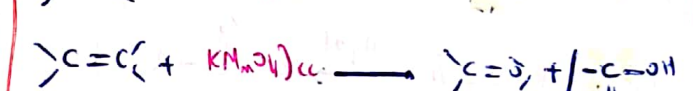
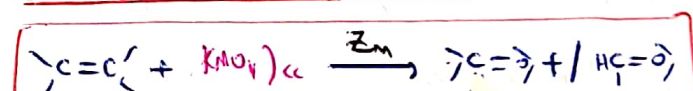
7) Diels Alder:



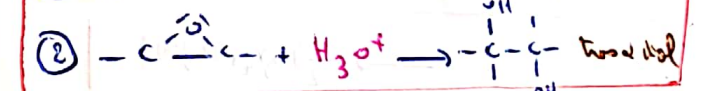
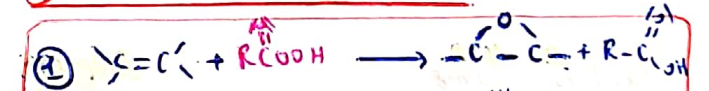
8) Réaction spécifique des alkyne internes (Bore):



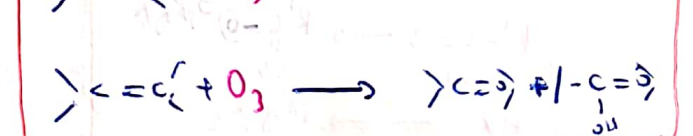
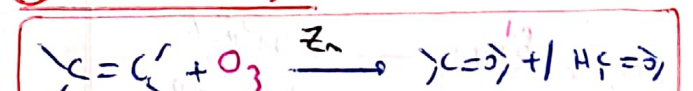
9) Oxydation des alcènes (KMnO₄):



10) Hydrolyse de l'époxide (peroxide):

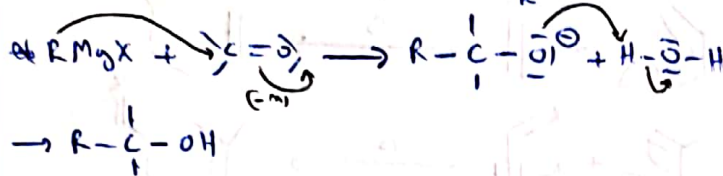
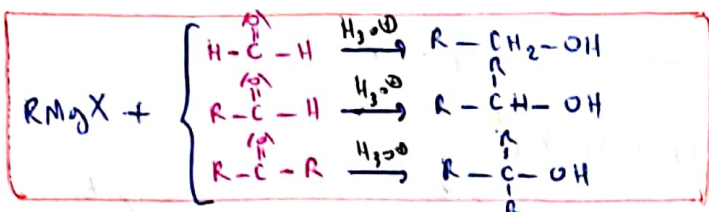


11) Ozonolyse (O₃):

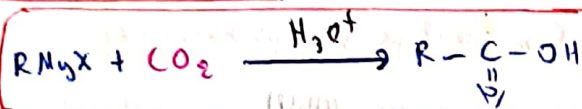


⑦ R-MgX

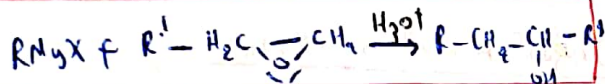
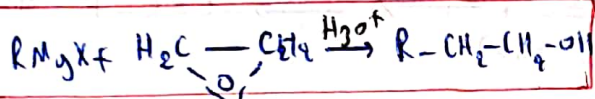
① Addition de C=O:



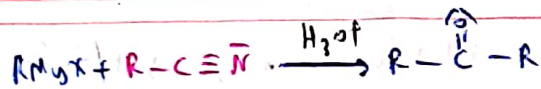
② Addition de CO₂:



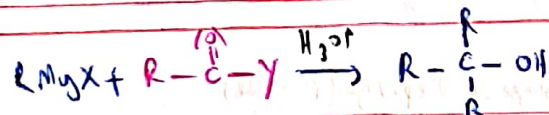
③ Addition des époxydes:



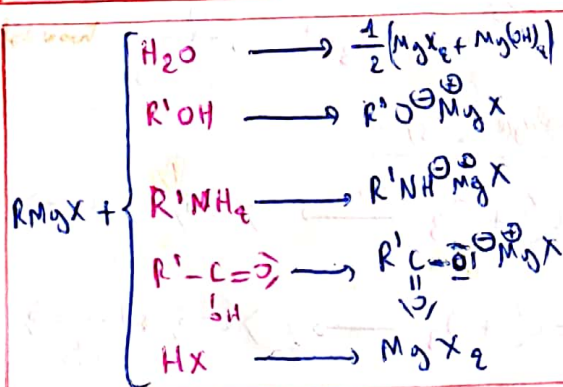
④ Addition des nitriles:



⑤ Addition des dérivés d'amide:



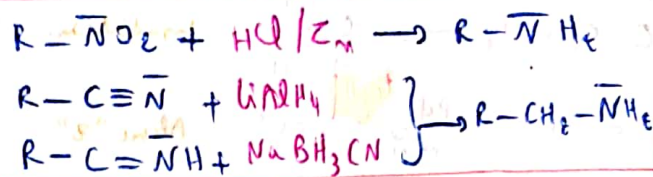
⑥ Réactions miscées:



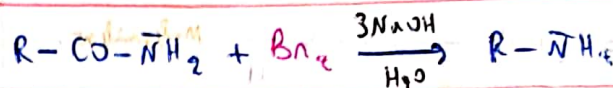
- On utilise souvent analyse et synthèse par entée de réaction acidobas. En faisant complexation avec le Mg.

⑧ Amines (RN)

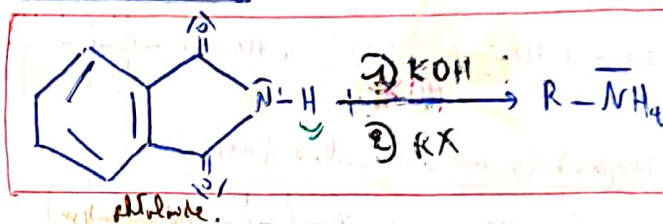
① Formation d'amine primaire:



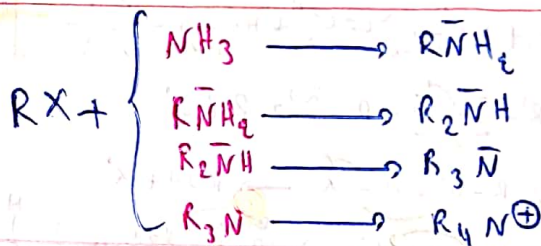
+ Dérivatisation de Hoffmann:



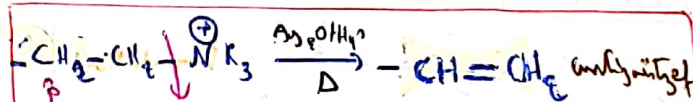
+ Synthèse de Schotten-Baumann:



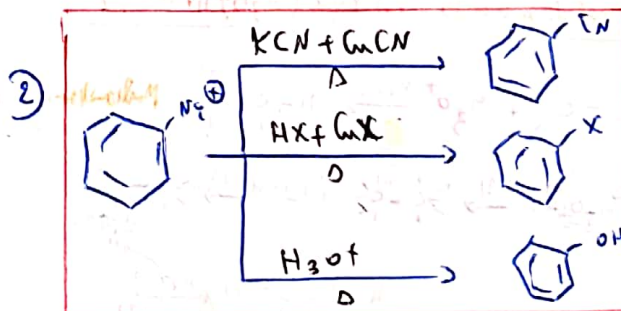
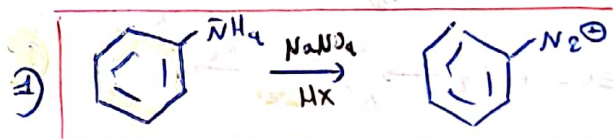
② Alkylation de Hoffmann:



③ Élimination de Hoffmann:

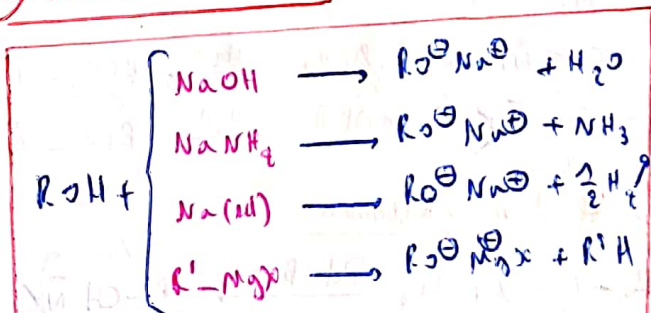
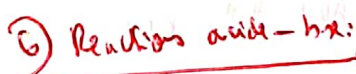
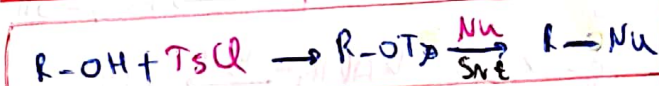
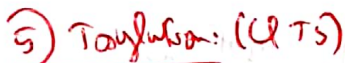
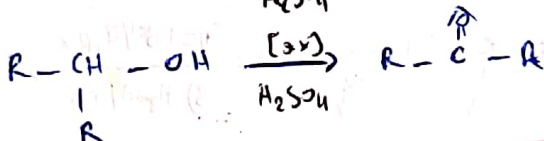
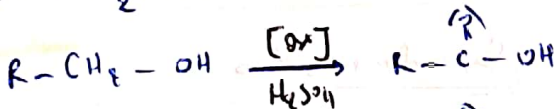
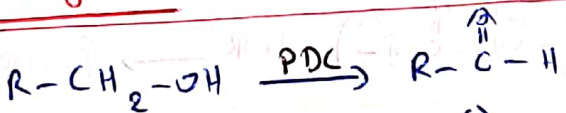
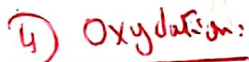
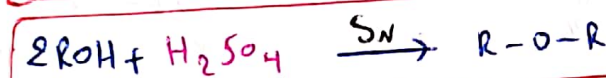
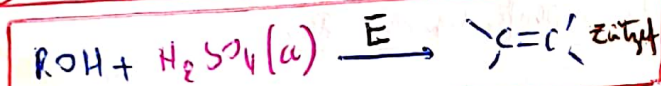
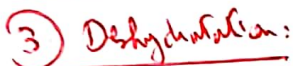
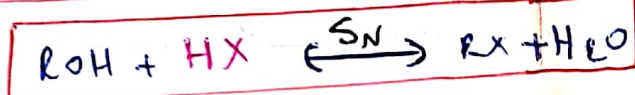
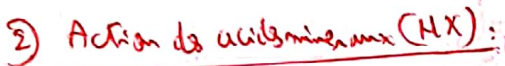
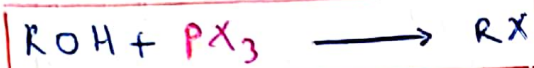
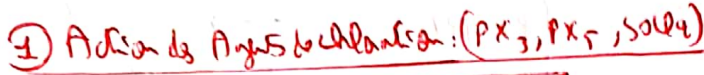
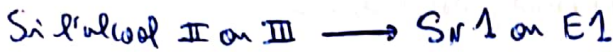
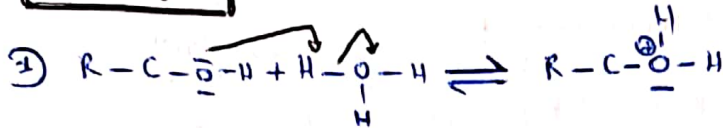


④ Sandmeyer:

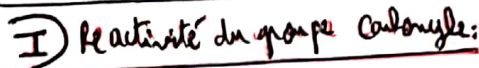


Alcool (ROH)

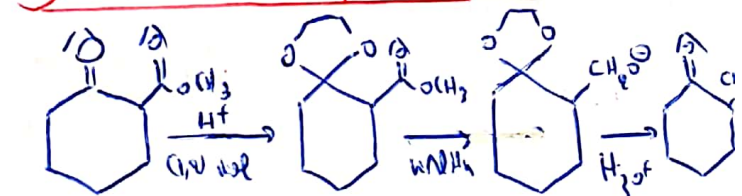
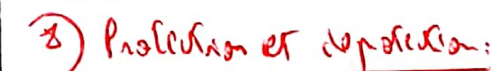
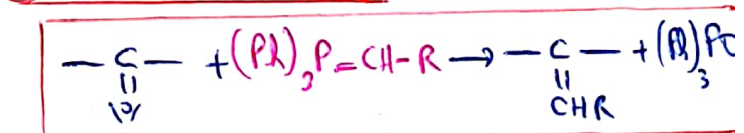
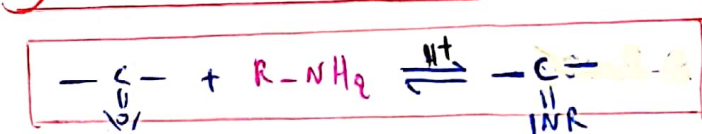
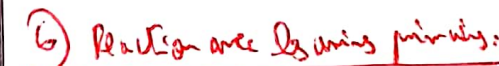
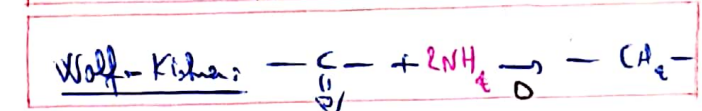
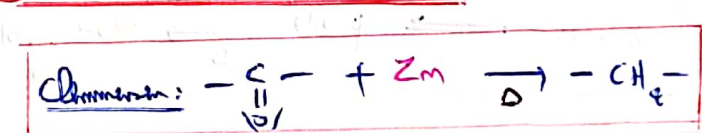
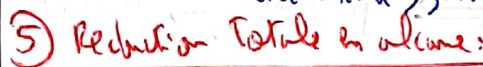
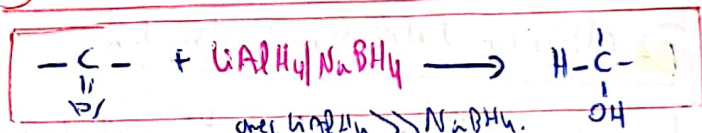
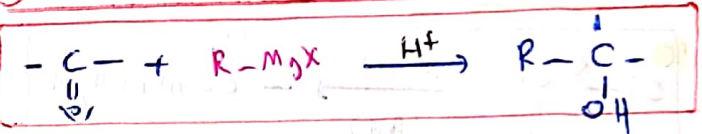
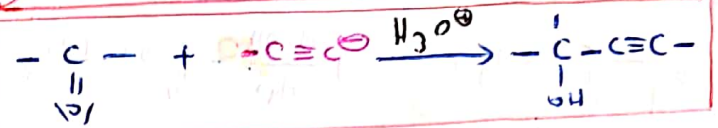
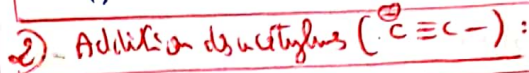
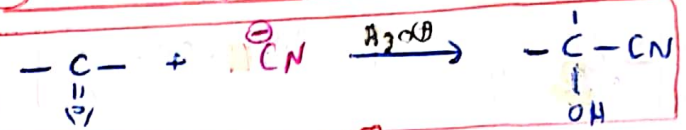
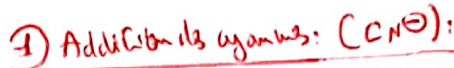
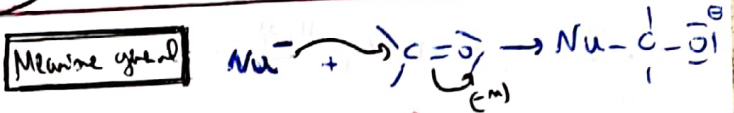
Mécanisme général



Dérivés Carbonylés.

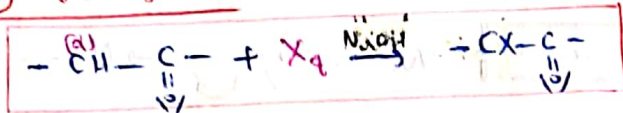


Mécanisme général

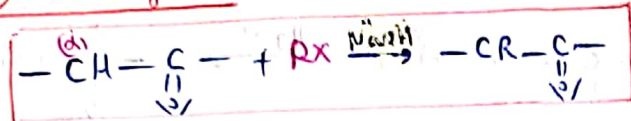


I) Reactivité du H en (α):

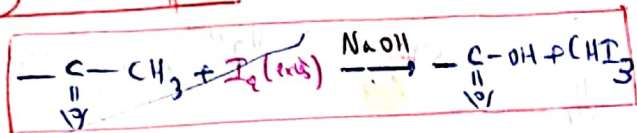
1) Monosubstitution:



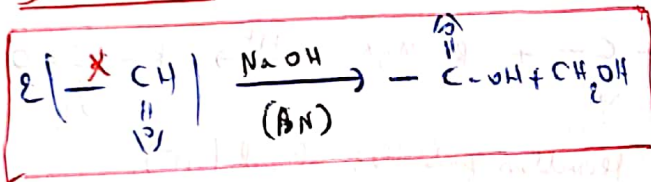
2) Monosubstitution:



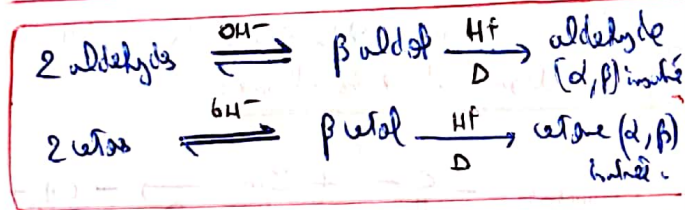
3) Test Iodoforme:



4) Camphor: (perte H en α):



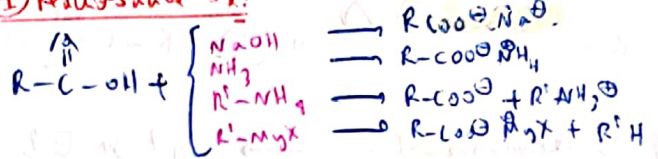
5) Aldolisation et aldolisation et méthylation:



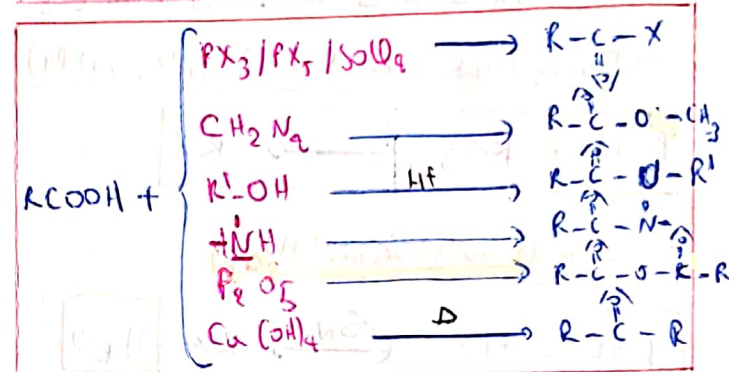
II) Acides carboxyliques:

I) Les acides:

1) Réactions avec les bases:

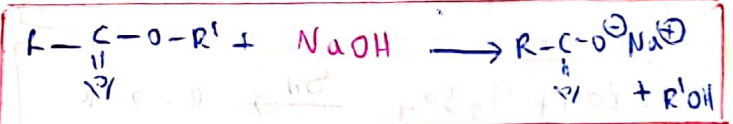


2) Préparation des dérivés d'acide:

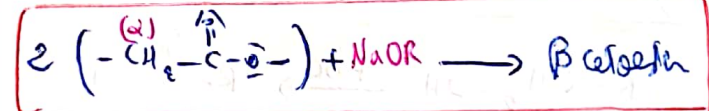


II) Dérivés d'acide:

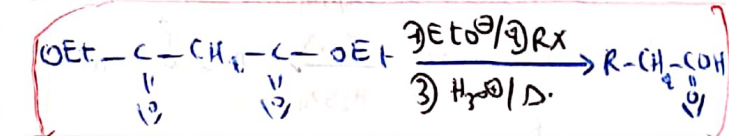
1) Supplémentation des Esters:



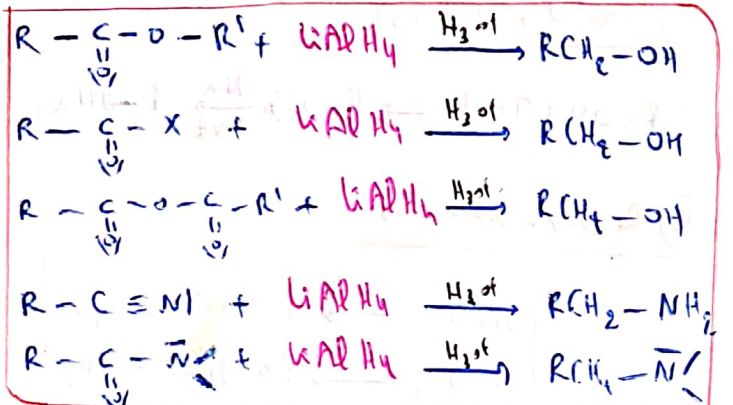
2) Condensation de Claisen pour les Esters:



3) Synthèse multistap: 3 étapes:



4) Réduction des dérivés:



5) Réaction de Rosenmund:

