

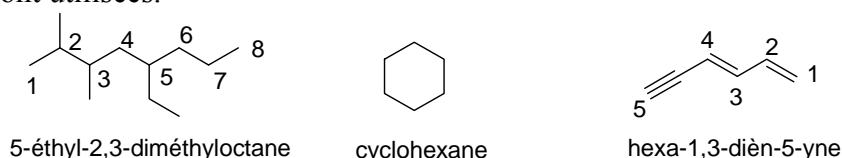
## GENERALITES

### I. Nomenclature des composés rencontrés dans le cours

**Alcanes** : la chaîne linéaire la plus longue (principale) est identifiée. Les groupes substituants sont identifiés et nommés. La chaîne principale est numérotée afin que les indices soient les plus bas. Les groupes substituants sont classés par ordre alphabétique.

**Cycloalcanes** : ajouter le préfixe « cyclo » devant le nom de l'hydrocarbure acyclique linéaire comportant le même nombre d'atomes de carbone.

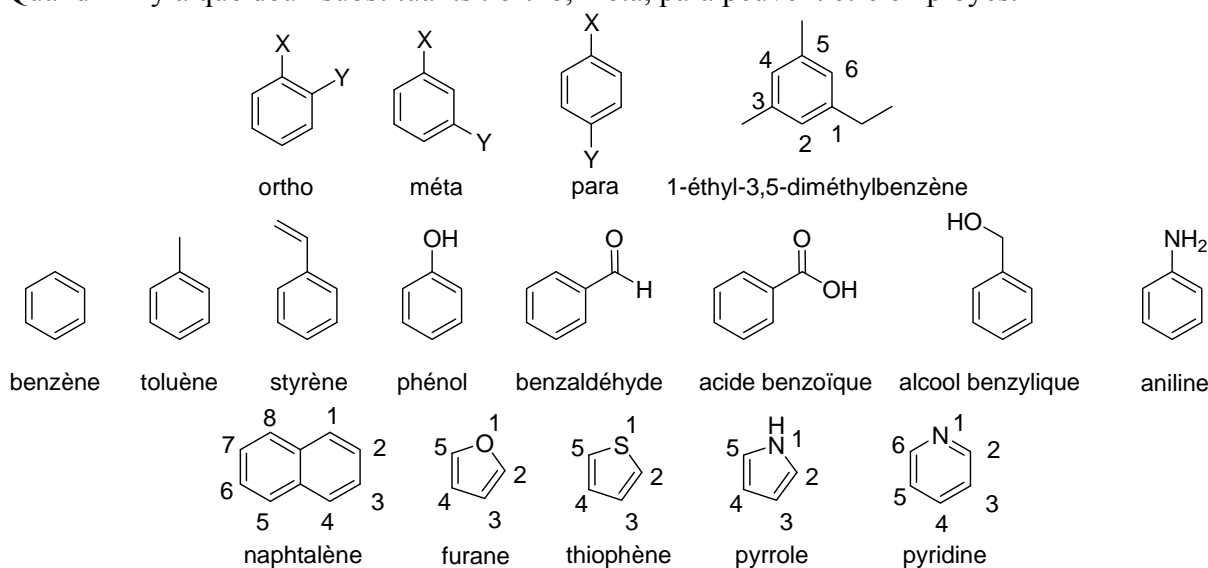
**Alcènes, alcynes** : remplacer la terminaison « ane » du nom de l'alcane saturé correspondant par « ène » ou « yne » respectivement. Les indices les plus bas possibles sont attribués aux doubles et triples liaisons dans leur ensemble. Dans le cas de la présence de 2 ou 3 doubles (respectivement triple) liaisons, les terminaisons « adiène » (« adiyne ») ou « atriène » (« atriène ») sont utilisées.



**Aromatiques** : de nombreux composés ont des noms triviaux. Positions sur le cycle indiquées par des numéros (le groupe prioritaire a le numéro le plus petit). Donner l'ensemble d'indices le plus bas possible.

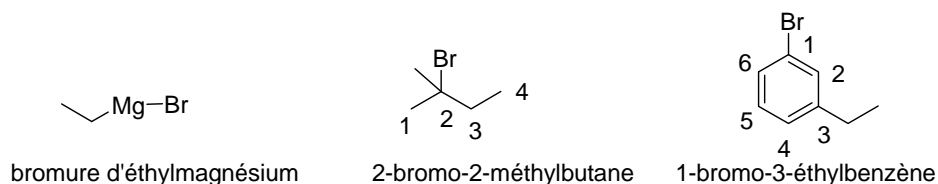
Pour le benzène le radical employé est phényle.  $\text{Ph-CH}_2$  correspond au radical benzyle.

Quand il n'y a que deux substituants : ortho, méta, para peuvent être employés.



**Composés halogénés** : placer les préfixes « fluoro », « chloro », « bromo » ou « iodo » devant le nom du composé fondamental correspondant.

**Organomagnésiens mixtes** : énoncer le nom du groupe organique puis le nom du métal, le tout précédé du nom de l'anion.



## Les groupements fonctionnels :

nom général : <b>alcan-X-suffixe</b>							
famille	alcool	amine	nitrile	aldéhyde	cétone	amide	imine
	$R-OH$	$R-NH_2$	$R-C\equiv N$	$R-\overset{O}{\parallel}H$	$R-\overset{O}{\parallel}R'$	$R-\overset{O}{\parallel}NH_2$	$R-\overset{NH}{\parallel}R'$
suffixe	<b>-ol</b>	<b>-amine</b>	<b>-nitrile</b>	<b>-al</b>	<b>-one</b>	<b>-amide</b>	<b>-imine</b>
éther	acide carboxylique	chlorure d'acyle	anhydride d'acide	ester			
$R-O-R'$	$R-\overset{O}{\parallel}OH$	$R-\overset{O}{\parallel}Cl$	$R-\overset{O}{\parallel}O-\overset{O}{\parallel}R$	$R-\overset{O}{\parallel}O-R'$			
<b>alcoxy</b> alcanes	<b>acide</b> alcanœïque	<b>chlorure</b> d'alcanœyle	<b>anhydride</b> alcanœïque	<b>alcanoate</b> d'alkyle			

**Ethers-oxydes cycliques** : « oxa » précède le nom de l'alcane cyclique correspondant.

**Amines et amides substitués sur l'azote** : ajouter « N-alkyl,N-alkyl- » comme préfixe.

Préfixes pour désigner les groupes caractéristiques (quand ils sont non prioritaires) :

$-NO_2$	$-OH$	$-NH_2$	$-C\equiv N$				
nitro-	hydroxy-	amino-	cyano-	phényl-	benzyl-	vinyl-	allyl-
<b>noms usuels à connaître :</b>							
				éther	THF (tétrahydrofurane)	styrène	acétone
							acétyl-

## II. Effets électroniques

### a) effet inductif

**Définition** : déplacement des électrons d'une liaison simple par effet électrostatique résultant de la différence d'électronégativité entre les atomes de la liaison. Cet effet s'atténue avec la distance.

Un groupement inductif donneur (**+I**) repousse le doublet de liaison. Ex : alkyles, Mg, alcoolate.

Un groupement inductif attracteur (**-I**) déplace vers lui le doublet de liaison. Ex :  $NO_2$ ,  $C\equiv N$ ,  $C=O$ ,  $C=C$ , halogène, alcool.

<b>Echelle :</b>		Na	MgX	alkyl	H	NH <sub>2</sub>	OH	I < Br < Cl < F
		←				→		
		effet +I augmente				effet -I augmente		

### b) effet mésomère

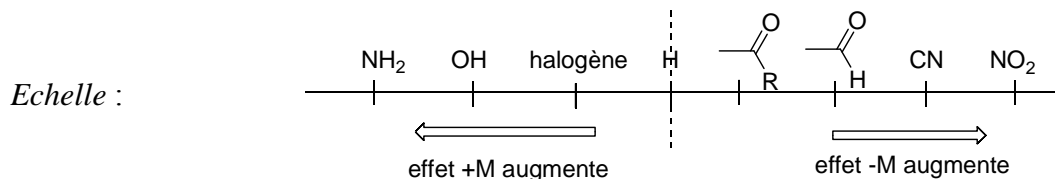
**Formules mésomères** : formules limites permettant d'interpréter la délocalisation des électrons.

Une espèce chimique est d'autant plus stable que les électrons sont plus délocalisés. La stabilité est d'autant plus grande que le nombre de formules mésomères est grand, que ces formes mésomères sont semblables et que ces formes mésomères font apparaître le moins de charges possibles.

**ATTENTION** : NE PAS DIRE « stabilisé par l'existence de formes mésomères » car ces formes ne sont pas réelles (cf rapport jury 2004)

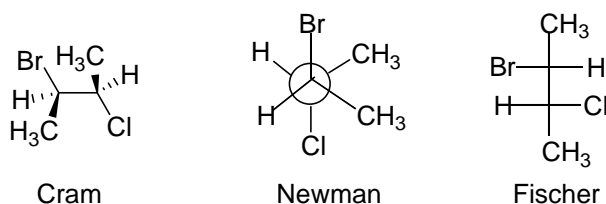
Un groupement mésomère donneur (+M) partage un doublet. Ex : amine, alcool, éther, alcoolate, halogène.

Un groupement mésomère attracteur (-M) accepte un doublet. Ex :  $C\equiv N$ ,  $C=O$ ,  $NO_2$ .



⇒ L'effet mésomère l'emporte sur l'effet inductif.

### III. Représentation des structures



### IV. Propriétés des solvants

#### a) Les forces intermoléculaires

Elles résultent d'interactions exercées entre les molécules lorsque celles-ci se trouvent à faible distance les unes des autres (centaines de picomètres). Elle joue un rôle fondamental dans la cohésion des composés (influence sur la viscosité, température de changement d'état...) et dans leur solubilisation par un solvant.

- Les **interactions de Van der Waals** sont des forces attractives qui se caractérisent par une énergie faible, comparée aux énergies de liaison, et une courte portée :

- interaction de **Keesom** : dipôle-dipôle
- interaction de **Debye** : dipôle-dipôle induit
- interaction de **London** : dipôle induit-dipôle induit

- La **liaison hydrogène** : elle se forme lorsqu'un atome d'hydrogène lié à un atome électronégatif (F, O, N) se rapproche d'un atome également très électronégatif (F, O, N) et porteur d'un doublet libre. C'est une interaction attractive plus faible qu'une liaison chimique mais **beaucoup plus forte que les interactions de Van der Waals**. Ex : dans l'eau ou dans  $NH_3$  liquide.

#### b) Notions sur les solvants

**Rôle du solvant** : omniprésent en synthèse. Il permet de réunir des réactifs dans une même phase et également d'absorber une partie de la chaleur dégagée par une réaction exothermique ou apportée par chauffage. Il peut parfois intervenir directement dans le mécanisme réactionnel. L'utilisation de solvants bien choisis permet la séparation, l'extraction ou la purification par recristallisation.

**Influence sur la cinétique réactionnelle** : manifestation la plus évidente du rôle du solvant. Les effets de solvant intéressent aussi bien les réactifs, les produits, les intermédiaires réactionnels et les états de transition. Le solvant influence le pouvoir nucléophile ou nucléofuge des molécules.

**Règle empirique « simple »** : **les semblables dissolvent les semblables**. Ex : l'eau solvant polaire solubilise bien l'éthanol, molécule polaire dite hydrophile, mais très mal l'éthane, molécule apolaire hydrophobe. L'existence d'interactions de type liaison hydrogène améliore la solubilité d'un composé.

*Classement des solvants* : selon les interactions qu'ils peuvent donner avec les substances dissoutes.

- solvant **polaire ou non polaire** : existence d'un moment dipolaire  $\mu$  (favorisant l'ionisation) ou non. Ex : l'eau, les alcools, l'éther, le THF sont polaires ; le benzène et l'hexane sont apolaires.
- solvant **protique (protogène) ou aprotique (non protogène)** : solvant polaire possédant, ou ne possédant pas, un hydrogène acide au sens de Brønsted capable de former des liaisons hydrogène. Ex : l'eau, les alcools sont protiques et l'éther, le THF sont aprotiques.
- solvant **dissociant (dispersant) ou non** : la dissociation des paires d'ions est liée à la permittivité diélectrique  $\epsilon_r$ .  $\epsilon_r < 15$  : solvant non dispersant ;  $15 < \epsilon_r < 40$  moyennement dispersant ;  $\epsilon_r > 40$  dispersant. Ex : l'eau est un solvant ionisant ( $\mu$  élevé) et dispersant ( $\epsilon_r = 80$  élevé) mais l'acétonitrile, polaire, est un solvant ionisant peu dispersant du fait d'un  $\epsilon_r$  faible.

⇒ En général, on distingue trois types de solvants essentiels : *non polaire, polaire aprotique et polaire protique*.

*Solvatation* : organisation des molécules de solvant localement autour du soluté, du fait des interactions électrostatiques, de manière à minimiser l'énergie. **L'intensité des interactions ions-solvant est d'autant plus forte que la charge de l'ion est élevée et que sa taille est petite.**

*Remarques* :

- certaines molécules, présentant dans leur structure une partie hydrophobe et une partie chargée hydrophile, peuvent être *amphiphiles*. C'est le cas des *détergents* (composés tensioactifs) et en particulier du savon. Dans l'eau, ces molécules soit se répartissent à la surface soit se regroupent en amas sphériques, appelés *micelles*.
- ces agents amphiphiles peuvent également être utilisés pour faciliter des réactions entre espèces difficilement solubles dans le même solvant. Ce principe est appelé *catalyse par transfert de phase*. Ex : les sels d'ammonium quaternaires.

## V. Notions de réactivité

### a) Les réactions en chimie organique

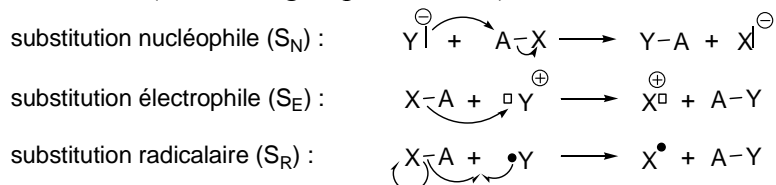
Une réaction chimique implique en général la formation, à partir d'une molécule initiale appelée substrat, de nouvelles entités appelée **produits**, sous l'action de certains **réactifs**. Les réactions sont décrites au moyen d'une équation-bilan. Cependant pour arriver au produit en partant du substrat, la majeure partie des réactions requiert plusieurs étapes (**actes élémentaires**) constituant le **mécanisme réactionnel**, description du processus à l'échelle moléculaire.

- On distingue **trois types de réactifs** lors de la formation de nouvelles liaisons :

- *Réactifs nucléophiles* : ils apportent les deux électrons nécessaires à la nouvelle liaison et attaquent par ce doublet les sites électrophiles. Ce sont des bases de Lewis. Ex :  $\text{CN}^-$ ,  $\text{HO}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ .
- *Réactifs électrophiles* : composés ayant une lacune électronique, donc des acides de Lewis, chargés positivement ou non. Ex :  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{H}^+$ . Par extensions, tout carbone déficitaire en électrons est électrophile.
- *Réactifs radicalaires* : réactifs disposant d'électrons célibataires mis en jeu lors de réactions radicalaires.

**- 5 catégories principales de réactions en chimie organique :**

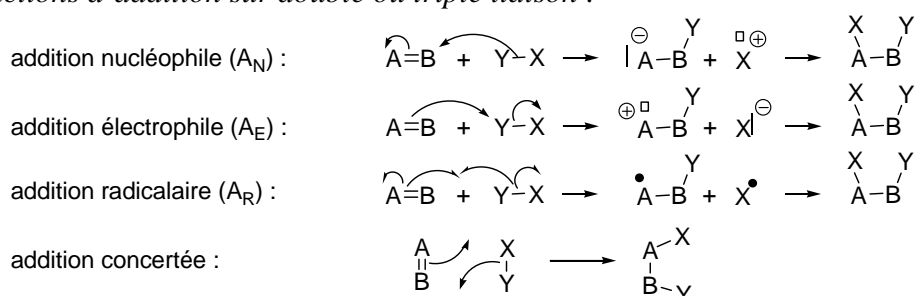
- *Réactions de substitutions* : remplacement d'un atome ou d'un groupe d'atomes du substrat par un réactif (atome ou groupe d'atomes). Si A est substrat, on distingue :



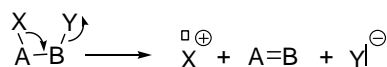
⇒ Formalisme des flèches : la flèche part toujours du doublet d'électrons, pour aller sur l'atome. On utilise des flèches à tête double pour le déplacement de doublets électroniques et des flèches à tête simple pour le mouvement d'électrons célibataires.

⇒ Pour chaque réaction, la régiosélectivité et la stéréosélectivité est à étudier.

- *Réactions d'addition sur double ou triple liaison* :



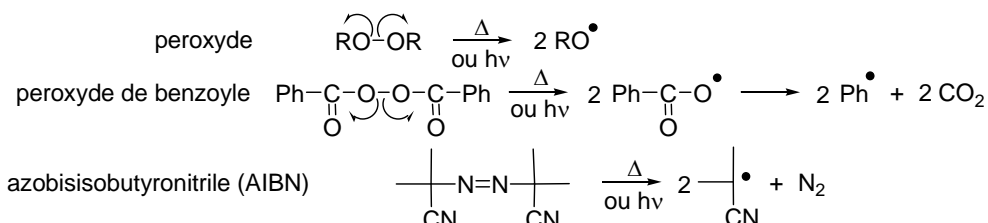
• *β-élimination (E)* : départ d'un groupe d'atomes d'un substrat sous l'action de réactifs ou non, le mécanisme étant le plus souvent ionique. Le produit obtenu présente une insaturation.



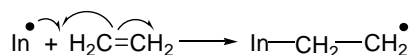
- *Transposition* : migration d'un atome ou d'un groupe d'atomes dans un substrat, d'un atome vers un autre.
- *Oxydation et réduction*.

**- Cas de la polymérisation radicalaire:**

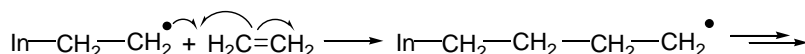
amorçage :



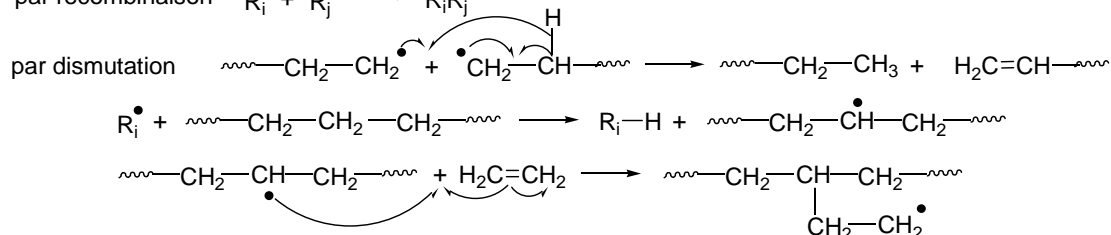
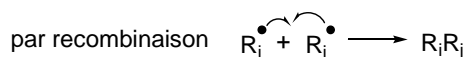
transfert :



propagation :



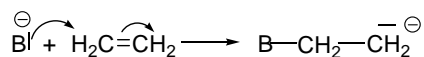
rupture :



transfert de H• dont la force motrice est le passage d'un radical primaire à un radical secondaire plus stable. Il peut se produire ensuite un allongement de la ramification.

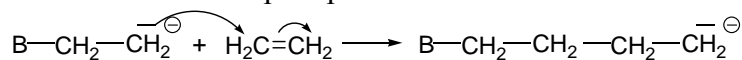
- Cas de la **polymérisation anionique**:

amorçage :

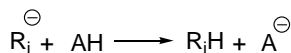


il se produit en présence d'une base forte : ion amidure  $\text{NH}_2^-$  dans  $\text{NH}_3$  liquide, alcoolate  $\text{RO}^-$  dans  $\text{ROH}$ , butyllithium dans l'éther ou le THF. L'eau ne peut pas être utilisée comme solvant.

propagation :



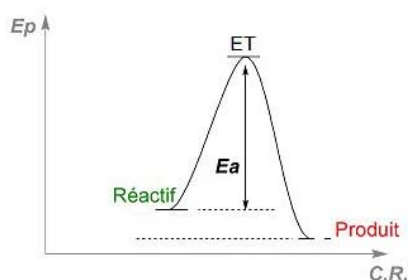
rupture :



Contrairement à la polymérisation radicalaire, l'arrêt de la propagation ne peut pas se faire spontanément. Si le solvant est aprotique, la rupture est provoquée par l'addition dans le mélange réactionnel d'un générateur de proton. Cette réaction se produit de manière incontrôlable lorsque le solvant est  $\text{NH}_3$  ou  $\text{ROH}$ . S'il n'y a pas de donneur de proton, il n'y a pas rupture. La réaction ne s'arrête que lorsque le monomère a été épuisé, la chaîne demeure active et la polymérisation peut reprendre dès l'ajout de monomère. On parle de **polymère vivant**.

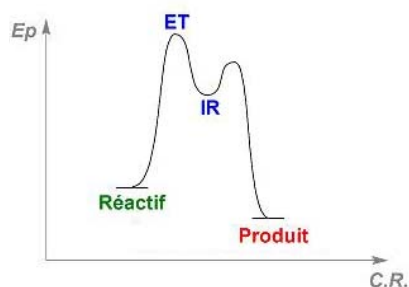
b) Aspects cinétiques et thermodynamiques

- **Profil énergétique d'une réaction** = diagramme d'énergie potentielle en fonction de la coordonnée réactionnelle (C.R.), il représente l'évolution de la réaction depuis les réactifs jusqu'aux produits.



*Profil d'une réaction à un acte élémentaire :*  
l'accomplissement de l'acte élémentaire microscopique nécessite le franchissement d'une barrière énergétique appelée **énergie potentielle d'activation** ( $E_a$ ). Plus cette barrière est importante, plus la réaction est lente.

On appelle complexe activé ou état de transition (ET) l'arrangement spatial des atomes lorsque l'énergie potentielle est maximale. Il a une durée de vie nulle et ne se détecte pas.

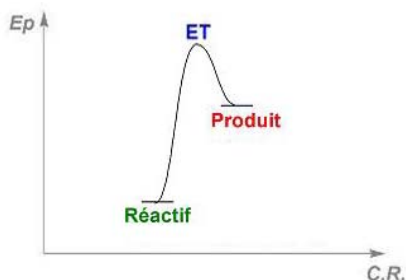


*Profil d'une réaction à 2 actes élémentaires :*  
Au cours d'une réaction complexe, à la fin de chaque acte élémentaire (sauf le dernier qui mène au produit), on obtient un **intermédiaire réactionnel** (IR) qui correspond à un minimum relatif de la courbe d'énergie potentielle. Cet intermédiaire d'énergie élevée est peu stable et très réactif. Il n'apparaît pas dans le bilan réactionnel mais est détectable et *a priori* isolable, contrairement à l'état de transition.

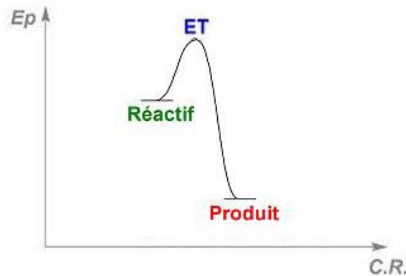
- **Un catalyseur** : substance qui par sa présence (en faible quantité) dans le milieu réactionnel permet d'accélérer la vitesse d'une réaction chimique sans en modifier le bilan. En présence d'un catalyseur, un acte élémentaire d'énergie potentielle d'activation élevée est remplacé par au moins deux actes élémentaires plus rapides. D'après le principe de microréversibilité, un catalyseur augmente aussi bien la vitesse de la réaction directe que celle de la réaction inverse. Les grandeurs thermodynamiques relatives aux réactifs et aux produits ne sont pas modifiées. Les équilibres ne sont pas déplacés et aucun catalyseur ne peut rendre possible une réaction thermodynamiquement interdite.

- **Postulat de Hammond** : les états de transition n'étant pas observables, il est *a priori* impossible de déterminer leur géométrie, donc de connaître leur énergie. **Hammond postule**

que lors d'un acte élémentaire, l'état de transition a une structure, donc une énergie, voisine du composé dont l'énergie est la plus élevée.



*Réaction fortement endothermique :*  
l'état de transition est dit « tardif » et a une structure proche du produit.



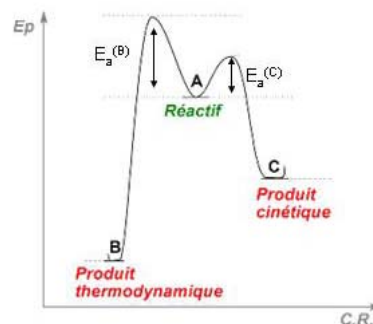
*Réaction fortement exothermique :*  
l'état de transition est dit « précoce » et a une structure proche du réactif.

⇒ Si les réactifs et produits ont des énergies proches, on ne pourra rien dire sur l'énergie de l'état de transition.

⇒ Dans le cas d'une réaction complexe, l'état de transition (ET) et l'intermédiaire réactionnel (IR) ont des énergies proches (cf. profil énergétique d'une réaction à deux actes élémentaires). L'état de transition ressemble à l'intermédiaire réactionnel, il est **plus facile de raisonner sur la stabilité de l'intermédiaire réactionnel que sur celle de l'état de transition**.

- **Contrôles cinétique et thermodynamique :** selon les conditions opératoires, certains réactifs peuvent donner différents produits par le biais de réactions compétitives. On distingue deux cas :

- **les équilibres ne sont pas atteints** pendant la durée de l'expérience, ce qui est possible si les réactions inverses sont très lentes ou s'il y a arrêt des réactions avant d'atteindre l'équilibre. Le produit majoritaire est alors **celui qui se forme le plus vite ( $E_a$  la plus petite)**, c'est le **produit cinétique**. On dit que la réaction est **sous contrôle cinétique** (température basse, durée de réaction faible). Le rapport des concentrations des produits est donné par le rapport des constantes de vitesse.
- **les équilibres sont atteints** ; la durée de l'expérience est suffisante pour que les réactions directes et inverses aient lieu simultanément. Le produit majoritaire est alors celui qui est **thermodynamiquement le plus stable ( $E_p$  la plus basse)**, c'est le **produit thermodynamique**. On dit que la réaction est **sous contrôle thermodynamique** (température élevée, durée de réactions grande). Le rapport des concentrations des produits est donné par le rapport des constantes thermodynamiques d'équilibre.



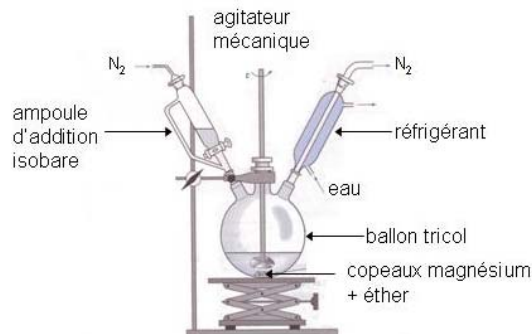
⇒ Le raisonnement doit être fait au cas par cas en s'appuyant sur le diagramme énergétique de la réaction. Si la réaction est sous contrôle cinétique, il convient d'identifier l'étape cinétiquement déterminante.

- **Prévision de la réactivité chimique :** si la réaction est sous contrôle cinétique, différents facteurs (encombrement stérique, interactions électrostatiques, interactions orbitales) peuvent influencer sur la réactivité et orienter la réaction vers un des produits. Le plus souvent, ces facteurs coexistent mais l'un d'eux peut être prédominant sur les autres. On parle alors de **réaction sous contrôle stérique** (attaque le site le moins encombré), **sous contrôle de charge** (réactifs chargés possédant des orbitales contractées) ou **sous contrôle frontalier**

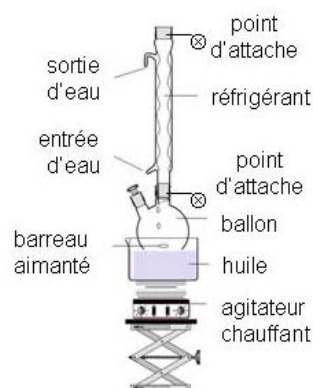
(approximation des orbitales frontières, fiable principalement lors d'un état de transition précoce) respectivement.

## VI. Montages et techniques à connaître

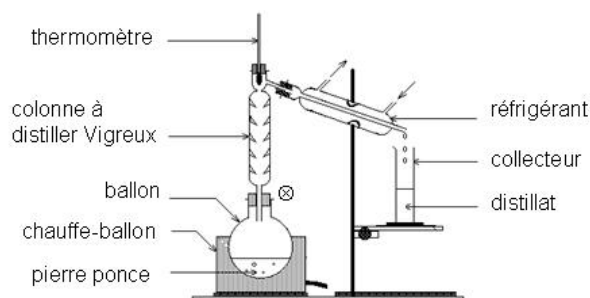
**Synthèse des organomagnésiens mixtes RMgX :** les organomagnésiens sont synthétisés et utilisés sous atmosphère inerte de diazote, en solution dans un solvant anhydre (éther ou THF), la verrerie utilisée étant parfaitement sèche.



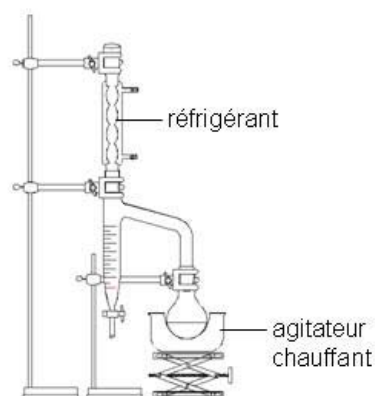
**Chauffage à reflux :** utilisé pour des réactions avec des composés miscibles entre eux et qui nécessite un chauffage pour des raisons cinétiques et/ou thermodynamiques. La réaction a lieu à température constante, voisine de la température d'ébullition du solvant.



**Distillation :** séparer des constituants d'un mélange liquide suivant leur température respective d'ébullition.

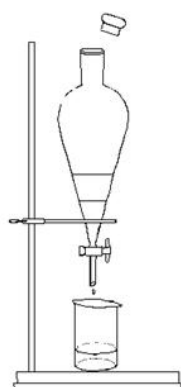
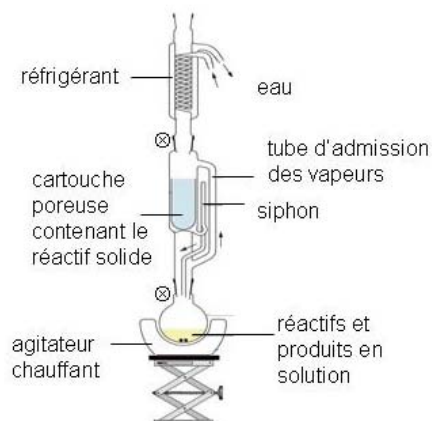


**Décanteur de Dean-Stark :** permet le déplacement des équilibres des réactions qui libèrent notamment de l'eau. On utilise un solvant non miscible à l'eau et moins dense, le toluène par exemple. Le mélange hétéroazéotropique est vaporisé dans le ballon et condensé dans le tube.

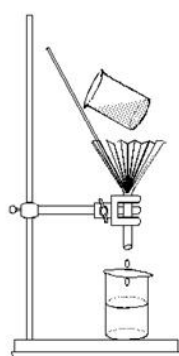




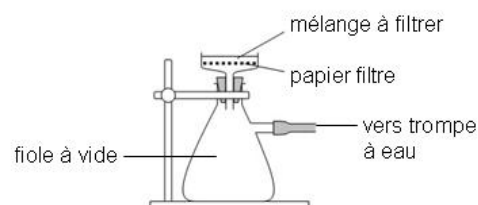
**Extracteur de Soxhlet :** notamment utilisé pour déplacer les réactions d'aldolisation-cétolisation dans le sens de la formation des aldols et cétoles. L'acétone, plus volatile que les produits, est recyclée.



**décantation-extraction**

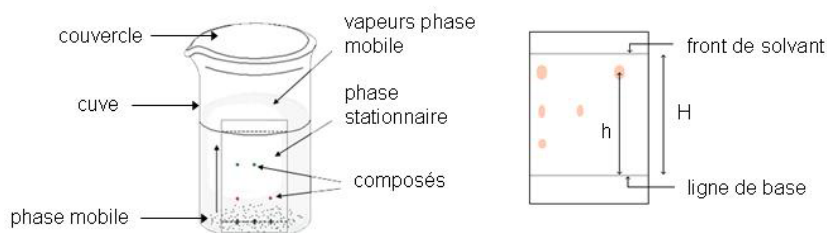


**filtration par gravité**



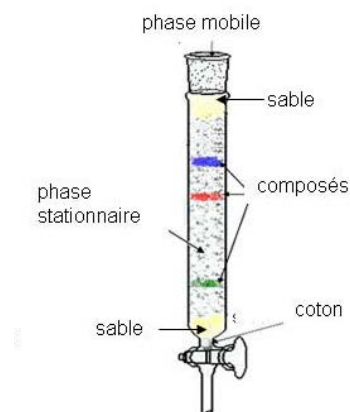
**filtration par aspiration**

**La chromatographie :** méthode physique de séparation qui repose sur la différence d'affinité des composés étudiés à l'égard de deux phases, l'une stationnaire, l'autre mobile.



#### **chromatographie sur couche mince :**

chromatographie analytique qui permet d'identifier les composants d'un mélange. La phase stationnaire est une fine couche polaire de silice ou d'alumine déposée sur la plaque. La phase mobile liquide, l'éluant, est un solvant pur ou un mélange de solvants. Une fois l'élution terminée, on peut utiliser un révélateur chimique ou une lampe UV si les produits absorbent en UV. Pour un éluant donné, chaque produit est caractérisable par son rapport frontal  $R_f = h/H$ .



#### **chromatographie sur colonne**

chromatographie préparative qui permet de séparer les composants d'un mélange.

**La recristallisation** : technique qui permet de purifier un solide obtenu par synthèse organique. Elle repose sur la différence de solubilité du composé et des impuretés à chaud et à froid dans un solvant donné. On choisit un solvant qui ne réagit pas chimiquement avec le composé à purifier, où la solubilité du composé est importante à chaud et faible à froid et dont la température d'ébullition est inférieure à la température de fusion du composé. On dissout le solide à purifier dans un minimum de solvant à ébullition puis on filtre la solution encore chaude si une partie des impuretés est insoluble à chaud. On refroidit ensuite la solution pour provoquer la cristallisation du composé. Le produit cristallisé est alors filtré par aspiration.

## VII. Techniques spectroscopiques

### a) Spectroscopie UV-visible :

*Domaine* : 200-800 nm.

*Transitions* : entre niveaux d'énergie électronique

*Spectre* : absorbance,  $A = \log(I_0/I)$ , en fonction de la longueur d'onde ( $\lambda$ ).

*Loi de Beer-Lambert* :  $A = \epsilon \cdot l \cdot [C]$  (solutions diluées)

*Effet bathochrome* : plus un composé est conjugué, plus la longueur d'onde d'absorption associée augmente.

⇒ Si le composé absorbe dans le domaine du visible, il apparaît coloré. S'il ne présente qu'une seule bande d'absorption dans le visible, sa couleur sera celle complémentaire de celle absorbée, donnée par la rosette de Newton. Ex : le  $\beta$ -carotène, qui absorbe dans le bleu, est orange.

*Applications* : très diverses (détermination d'une concentration, dosages...).

### b) Spectroscopie infrarouge (IR) :

*Domaine* : 0.8  $\mu\text{m}$ -1000  $\mu\text{m}$ .

En chimie organique, le spectre IR typique s'étend de 600 à 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

*Transitions* : entre niveaux d'énergie vibrationnelle.

*Spectre* : transmittance ( $T = I/I_0$ ) comptée de 0 à 100% en fonction de la longueur d'onde ( $\lambda$ ) en  $\text{cm}^{-1}$ . C'est un **spectre de bandes** (à chaque transition de vibration peut être associée diverses transitions d'énergie de rotation). Une transmittance de 100% signifie qu'il n'y a pas d'absorption donc les bandes pointent vers le bas.

*Modèle* : classique du ressort pour une molécule diatomique.

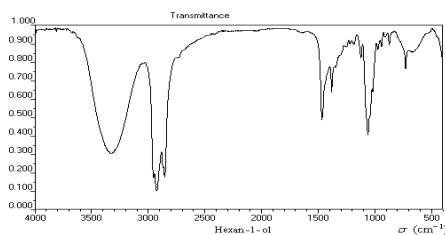
⇒ **En première approximation, seules les vibrations produisant une variation du moment dipolaire provoquent une absorption en IR.**

*Analyse d'un spectre* : on distingue deux zones

- la **zone de l'empreinte digitale** ( $< 1300 \text{ cm}^{-1}$ ) très complexe et difficilement interprétable, dans laquelle se trouvent de nombreuses vibrations d'élongation ou de déformation du squelette carboné notamment. Cette région est **caractéristique du composé**.

- la zone **1300-4000  $\text{cm}^{-1}$**  : caractéristiques des **groupements fonctionnels** C=O, C=C, C-H, O-H, N-H, ... (cf. tables). La conjugaison affaiblit les liaisons multiples ce qui entraîne une diminution des fréquences d'élongation. Si le carbone est aliphatique ( $\nu_{\text{CH}} < 3000 \text{ cm}^{-1}$ ), si le carbone est insaturé ( $\nu_{\text{CH}} > 3000 \text{ cm}^{-1}$ ).

*Applications* : identifier un composé ou ces groupes fonctionnels, suivre une réaction.



c) Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) du proton :

*Transitions* : entre états de spins nucléaires du fait de l'interaction du spin nucléaire avec un champ magnétique.

*Spectre* : en abscisse, l'échelle des fréquences est remplacée par une **échelle de déplacements chimiques ( $\delta$ )**, croissant de la droite vers la gauche. On superpose souvent une **courbe d'intégration** (proportionnelle au nombre de noyaux responsables de cette absorption). Plus  $\delta$  est élevé plus le proton est déblindé (moins il est écranté par les électrons) et réciproquement plus  $\delta$  est faible plus le proton est blindé (cf. tables).

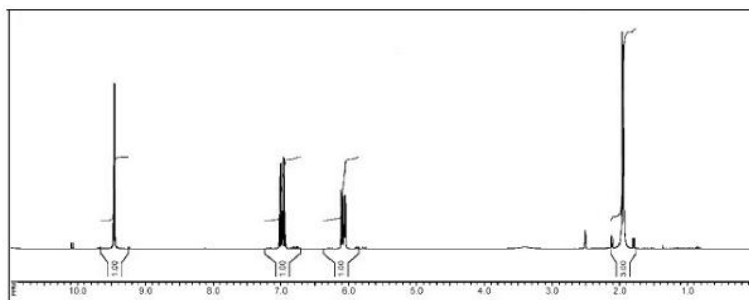
*Couplage* : entraîne une démultiplication des signaux. La constante de couplage  $J$  (écart entre les signaux d'un même massif) est exprimée en Hertz (Hz). Si un proton est couplé avec une constante  $J$  à  $n$  protons équivalents, son signal de résonance est un **multiplet comportant  $n+1$  pics**. Les intensités des pics sont proportionnelles aux coefficients binomiaux donnés par le triangle de Pascal. Si un proton est couplé à plusieurs protons avec différentes constantes de couplage, on applique successivement chacun des couplages (technique de **l'arborescence**).

⇒ un proton porté par un hétéroatome n'est en général pas couplé avec ses voisins.

⇒ de façon générale, le couplage diminue rapidement avec la distance entre les protons. On se limite au  $^3J$  (distance de 3 liaisons entre H) sauf dans le cas des liaisons multiples où les  $^3J$  sont visibles.

⇒ les constantes de couplages permettent de distinguer la stéréochimie des doubles liaisons :  $J_{trans} \approx 12$  à  $18$  Hz et  $J_{cis} \approx 6$  à  $12$  Hz.

*Protons équivalents* ou non : il n'apparaît pas de couplage si les atomes d'hydrogène sont magnétiquement équivalents, c'est-à-dire s'ils ont le même environnement chimique. Si la substitution de  $H_A$  ou de  $H_B$  par un deutérium conduit à deux molécules énantiomères, les protons sont dits **énantiotopiques** et ont le même déplacement chimique (protons équivalents). Si cette substitution conduit à deux diastéréoisomères, les protons sont dits **diastéréotopiques** ; ils ont des déplacements chimiques différents et ils couplent entre eux.



## VIII. Bibliographie

Généralistes :

- Les ouvrages classiques des classes préparatoires (H-prépa, Tec et doc, puissances Bréal...).
- Le Vollhardt
- Le Clayden
- Les Carey-Sundberg tomes A et B
- le March et le Smith (de plus haut niveau)

Plus spécifiques :

- Atkins : pour la réactivité en chimie organique
- Reichardt : effets de solvants
- Skoog : en chimie analytique

## **IX. Lexique**

**Acide de Brönsted** : entité qui tend à donner un proton (notion thermodynamique)

**Acide de Lewis** : accepteur de doublet d'électrons (ex. :  $\square\text{AlCl}_3$ )

**Addition** : incorporation totale d'un réactif au substrat avec augmentation de la coordinence de certains atomes de celui-ci

**Base de Brönsted** : entité qui tend à capter un proton (notion thermodynamique)

**Base de Lewis** : donneur de doublet d'électrons (ex. :  $|\text{NR}_3$ )

**Catalyseur** : entité qui augmente la vitesse de la réaction mais qui n'apparaît pas dans l'équation bilan

**Chimiosélectivité** : caractérise l'aptitude à réagir avec un groupe fonctionnel plutôt qu'avec d'autres groupes fonctionnels différents (ex.  $\text{NaBH}_4$  plus chimiosélectif que  $\text{LiAlH}_4$ )

**Configurations** : R/S ou Z/E ; classement des substituants selon la règle de Cahn Ingold Prelog

**Degré de polymérisation** : nombre de motifs constituant le polymère

**Diastéréoisomères** : stéréoisomères de configuration non énantiomères (propriétés physiques et chimiques différentes)

**Dissociant** : la dissociation des paires d'ions est liée à la permittivité diélectrique  $\epsilon_r$ .  $\epsilon_r < 15$  : solvant non dispersant ;  $15 < \epsilon_r < 40$  moyennement dispersant ;  $\epsilon_r > 40$  dispersant.

**Electronégativité** : tendance à attirer les électrons ; augmente de la gauche vers la droite et du bas vers le haut dans la classification périodique

**Electrophile** : accepteur de doublet d'électrons lors de la réaction (notion cinétique)

**Elimination** : départ d'un groupe d'atomes d'un substrat sous l'action de réactifs ou non, le mécanisme étant le plus souvent ionique.

**Enantiomères** : deux molécules symétriques par rapport à un plan et non superposables (propriétés physiques et chimiques identiques)

**Energie potentielle d'activation** : barrière énergétique à franchir pour que le processus élémentaire puisse avoir lieu

**Etat de transition** : arrangement spatial des atomes lorsque l'énergie potentielle est maximale. Il a une durée de vie nulle et ne se détecte pas

**Groupe protecteur** : permet de bloquer temporairement une fonction en la transformant en une autre fonction qui ne réagira pas au cours de la transformation désirée (protection). Cette transformation doit donc être réversible (déprotection). Les conditions utilisées doivent être compatibles avec les autres fonctions de la molécule et le rendement des deux étapes, protection et déprotection, doit être très élevé

**Inductif** : effet correspondant au déplacement des électrons d'une liaison par effet électrostatique résultant de la différence d'électronégativité entre les atomes de la liaison. Cet effet s'atténue avec la distance

**Intermédiaire réactionnel** : minimum relatif de la courbe d'énergie potentielle. Cet intermédiaire d'énergie élevée est peu stable et très réactif. Il n'apparaît pas dans le bilan réactionnel mais est détectable et *a priori* isolable, contrairement à l'état de transition

**Isomères de constitution** : isomères qui diffèrent par l'ordre et la nature des liaisons (de fonction, de chaîne, de position)

**Isomères** : entités ayant même formule brute

**Liaison hydrogène** : elle se forme lorsqu'un atome d'hydrogène lié à un atome électronégatif (F, O, N) se rapproche d'un atome également très électronégatif (F, O, N) et porteur d'un doublet libre

**Mélange racémique** : mélange équiolaire de deux énantiomères (pas d'activité optique)

**Mésomère** : effet caractérisant le déplacement des doublets non liants et liaisons multiples

**Monomère** : molécule de faible masse moléculaire pouvant être polymérisée par réactions intermoléculaires, contribuant ainsi à la formation des unités constitutives et à la structure du polymère

**Motif** : la plus petite unité constitutive dont la répétition conduit au polymère

**Nucléofuge** : groupe sortant lors de la réaction ; *plus il sera apte à stabiliser cette charge et plus il sera bon groupe sortant, plus un groupement est une base faible et meilleur est le groupe sortant*

**Nucléophile** : donneur de doublet d'électrons lors de la réaction (notion cinétique) ; *plus l'atome portant la charge négative est électro négatif et moins il est nucléophile*

**Oxydation** : correspond à une perte d'électrons

**Polaire** : entité qui possède un moment dipolaire non nul

**Polarisabilité** : aptitude du nuage électronique de la liaison à se déformer sous l'action d'un champ électrique (C-I plus polarisable que C-Br)

**Polymère** : substance composée de macromolécules, molécules de masse molaire élevée dont la structure résulte de la répétition d'unités dérivées de molécules de faible masse molaire

**Primaire** : Dans le cas des alcools ou des halogénures, la fonction est primaire si le carbone la portant est relié à un seul atome de carbone. Ex. :  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$ . ATTENTION : une amine est primaire si l'atome d'azote est lié à un seul atome de carbone. Ex :  $(\text{CH}_3)\text{NH}_2$ .

**Protique (protogène)** : solvant polaire possédant un hydrogène acide au sens de Brønsted capable de former des liaisons hydrogène. Ex : l'eau, les alcools sont protiques

**Radical** : entité possédant un ou plusieurs électrons de valence non appariés (ex. :  $\text{CH}_3$ )

**Réduction** : correspond à un gain d'électrons

**Régiosélectivité** : une réaction est régiosélective lorsque plusieurs sites de la molécule cible sont attaquables par un réactif, et que celui-ci privilégie un site particulier

**Secondaire** : Dans le cas des alcools ou des halogénures, la fonction est secondaire si le carbone la portant est relié à deux atomes de carbone. Ex. :  $(\text{CH}_3)_2\text{CH-OH}$ . ATTENTION : une amine est secondaire si l'atome d'azote est lié à deux atomes de carbone. Ex :  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ .

**Stéréoisomères** : isomères qui diffèrent par la disposition des atomes dans l'espace (de configuration ou de conformation)

**Stéréosélectivité** : une réaction est stéréosélective si l'on privilégie la formation d'un stéréoisomère (diastéréosélectivité ou énantiosélectivité)

**Stéréospécificité** : une réaction est stéréospécifique si la modification de la stéréochimie du réactif a comme conséquence l'inversion de la proportion du stéréoisomère obtenu. Une réaction stéréospécifique est nécessairement stéréosélective

**Substitution** : remplacement d'un atome ou d'un groupe d'atomes du substrat par un réactif (atome ou groupe d'atomes)

**Tertiaire** : Dans le cas des alcools ou des halogénures, la fonction est tertiaire si le carbone la portant est relié à trois atomes de carbone. Ex. :  $(\text{CH}_3)_3\text{C-OH}$ . ATTENTION : une amine est tertiaire si l'atome d'azote est lié à trois atomes de carbone. Ex :  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ .

**Transposition** : migration d'un atome ou d'un groupe d'atomes dans un substrat, d'un atome vers un autre