

**Chimie
organique**

**Chimie
orga**

FLUORESCIENCES

**Chimie
organique**

Chimie orga

Evelyne Chelain

Nadège Lubin-Germain

Jacques Uziel

2^e édition

DUNOD

Conception graphique de la couverture : Hokus Pokus Créations
Création graphique de la maquette intérieure : Marse

NOUS NOUS ENGAGEONS EN FAVEUR DE L'ENVIRONNEMENT :



Nos livres sont imprimés sur des papiers certifiés pour réduire notre impact sur l'environnement.



Le format de nos ouvrages est pensé afin d'optimiser l'utilisation du papier.



Depuis plus de 30 ans, nous imprimons 70 % de nos livres en France et 25 % en Europe et nous mettons tout en œuvre pour augmenter cet engagement auprès des imprimeurs français.



Nous limitons l'utilisation du plastique sur nos ouvrages (film sur les couvertures et les livres).

Table des matières

Les selfies des auteurs	X
Se repérer dans le livre	XI
Avant-propos	1

CHAPITRE

1

STRUCTURE ÉLECTRONIQUE MOLÉCULAIRE	2
1 Nomenclature	4
1.1 Structure du nom	
1.2 Chaîne et substituants carbonés	
1.3 Fonctions chimiques	
2 Structure des molécules	8
2.1 Structures de Lewis	
2.2 Hybridation du carbone	
2.3 Effets électroniques	
2.4 Liaisons intermoléculaires (liaisons de faible énergie)	
3 Propriétés physico-chimiques des molécules organiques	21
3.1 Températures de changement d'état	
3.2 Solubilité	
Ce qu'il faut retenir	24
Exercices	25

CHAPITRE

2

REPRÉSENTATION DES MOLÉCULES ET ISOMÉRIE	26
1 Différents types de formules pour les molécules organiques	28
1.1 Représentations bidimensionnelles	
1.2 Représentations tridimensionnelles (spatiales)	
2 Types d'isomérisation	32
2.1 Isomères de constitution	
2.2 Stéréoisomères	
Ce qu'il faut retenir	48
Exercices	49

CHAPITRE

3

ALCÈNES – DIÈNES – ALCYNES	50
1 Les alcènes	52
1.1 Préparation des alcènes	
1.2 Les additions électrophiles sur les alcènes	
1.3 Réduction et oxydation des alcènes	
2 Les diènes	60
2.1 Réaction d'addition conjuguée	
2.2 Réaction de cycloaddition de Diels-Alder	
3 Les alcyne	63
3.1 La préparation des alcyne	
3.2 Réactivité de l'alcyne vrai : acidité	
3.3 Réactivité de la liaison π	
Ce qu'il faut retenir	66
Exercices	67

AROMATIQUES	68
1 Structure du benzène	70
2 Stabilité du benzène	71
3 Nomenclature des composés aromatiques	71
4 Substitution électrophile aromatique	73
4.1 Halogénéation	
4.2 Nitration	
4.3 Sulfonation	
4.4 Alkylation de Friedel-Crafts	
4.5 Acylation de Friedel-Crafts	
5 Réactions au niveau de la chaîne latérale	75
5.1 Coupure par oxydation	
5.2 Halogénéation	
6 S _E Ar sur le benzène substitué	76
6.1 Effet de substituants en résonance avec le cycle benzénique	
6.2 Orientation	
6.3 Application : les colorants azoïques	
7 S _E AR sur des composés benzéniques disubstitués	81
Ce qu'il faut retenir	82
Exercices	83

HALOGENOALCANES	84
1 Halogénoalcanes ou dérivés halogénés	86
1.1 Liaison carbone-halogène	
1.2 Réactions de substitution nucléophile	
1.3 Réactions d'élimination	
1.4 Compétition substitution-élimination	
2 Préparation d'organomagnésiens mixtes	97
2.1 Structure	
2.2 Mise en œuvre	
2.3 Réactivité	
Ce qu'il faut retenir	100
Exercices	101

ALCOOLS	102
1 Généralités	104
2 Propriétés des alcools	104
2.1 Propriétés physiques	
2.2 Propriétés chimiques	
3 Préparation des alcools	106
3.1 Par hydratation des alcènes	
3.2 À partir des halogénoalcanes	

3.3 À partir des organomagnésiens	
3.4 Par réduction des dérivés carbonylés	
3.5 Par hydrolyse des esters	
4 Réactivité des alcools	108
4.1 Synthèse de dérivés halogénés	
4.2 Déshydratation des alcools	
4.3 Synthèse d'éther-oxydes	
4.4 Réaction d'estérification	
4.5 Oxydation des alcools	
Ce qu'il faut retenir	111
Exercices	112

AMINES

1 Généralités	116
2 Propriétés des amines	117
2.1 Propriétés physiques	
2.2 Propriétés chimiques	
3 Préparation des amines	119
3.1 Par réaction de substitution nucléophile	
3.2 Par réduction des composés nitro	
3.3 Par réduction des nitriles	
3.4 Par amination réductrice	
4 Réactivité des amines	122
4.1 Alkylation	
4.2 Élimination d'Hofmann	
4.3 Acylation : synthèse d'amides	
4.4 Sulfonation	
4.5 Nitrosation	
4.6 Diazotation	
4.7 Réaction sur les carbonyles	
Ce qu'il faut retenir	125
Exercices	126

ALDÉHYDES ET CÉTONES

1 Généralités	130
2 Préparation	131
2.1 Par oxydation des alcools	
2.2 Par ozonolyse des alcènes	
2.3 Par hydratation des alcynes	
2.4 Par acylation de Friedel-Crafts	
3 Addition sur le carbonyle	132
3.1 Formation d'alcools	
3.2 Formation d'hydrates par addition d'eau	
3.3 Formation d'hémiacétals et d'acétals par addition d'alcools	
3.4 Formation d'imines ou d'énamines par addition d'amines	
3.5 Formation de cyanhydrines par addition de cyanures	
3.6 Addition d'ylures de phosphore : réaction de Wittig	

3.7 Réduction de Wolff-Kishner	
3.8 Aldéhydes et cétones α , β -insaturés	
4 Réactivité en α des C=O	138
4.1 Énols et énolates	
4.2 Réactivité des énols et des énolates	
Ce qu'il faut retenir	142
Exercices	143

ACIDES ET DÉRIVÉS 144

1 Généralités	146
2 Préparation des acides carboxyliques	147
2.1 Par oxydation d'alcools primaires	
2.2 Par addition d'organométalliques sur le dioxyde de carbone	
2.3 Par hydrolyse de nitriles	
2.4 Par hydrolyse d'esters	
3 Réactivité des acides	150
3.1 Formation de chlorures d'acyle	
3.2 Formation d'esters	
3.3 Formation d'amides	
3.4 Formation d'anhydrides d'acides	
3.5 Formation de nitriles	
4 Réactivité des dérivés d'acides carboxyliques	153
4.1 Hydrolyse des dérivés d'acides carboxyliques	
4.2 Addition d'alcools sur les dérivés d'acides carboxyliques	
4.3 Réduction des dérivés d'acides carboxyliques	
4.4 Addition d'organométalliques sur les dérivés d'acides carboxyliques	
5 Réactivité en α du carbonyle des dérivés d'acides carboxyliques	156
5.1 Réaction de condensation de Claisen	
5.2 Cyclisation de Dieckmann	
6 Dérives dicarbonyles	157
6.1 Alkylation des dérivés dicarbonylés-1,3	
6.2 Décarboxylation des β -cétoacides et des β -diacides	
6.3 Synthèse malonique	
Ce qu'il faut retenir	160
Exercices	161

SPECTROSCOPIES 162

1 Généralités	164
2 La spectroscopie UV-visible	165
3 La spectroscopie infrarouge IR	167
3.1 Les vibrations électroniques	
3.2 Les spectres d'absorption	

4	La résonance magnétique nucléaire RMN	170
4.1	Principe général de la RMN	
4.2	Déplacement chimique	
4.3	Intégration	
4.4	Multiplicité	
4.5	Analyse de spectre	
	Ce qu'il faut retenir	181
	Exercices	182
	Corrigés	183
	Index	197
	Crédits iconographiques	199

Les selfies des auteurs

Evelyne Chelain



Je suis maître de conférences, habilitée à diriger des recherches, à l'Institut de Sciences et Techniques de CY Cergy Paris Université. Responsable du Master 1 de chimie, j'enseigne la Chimie Organique en Licence et en Master. Au sein du laboratoire BioCIS sur le site de Neuville sur Oise, mon domaine de recherche concerne la chimie du fluor, et plus particulièrement la synthèse et l'étude des propriétés physico-chimiques et biochimiques de peptides fluorés.

Nadège Lubin-Germain



Je suis professeur de chimie à CY Cergy Paris Université et j'enseigne la chimie organique, la spectroscopie et la chimie bioorganique en Licence, master et cycle ingénieur. Au sein du laboratoire BioCIS, mes activités de recherche concernent la glycochimie, la méthodologie et la synthèse de composés glycomimétiques pour des applications santé, cosmétique et patrimoine.

Jacques Uziel



Je suis maître de conférences, habilité à diriger des recherches, à l'Institut de Sciences et Techniques de CY Cergy Paris Université. J'enseigne la Chimie Organique et la Chimie de Coordination en Licence et en Master, ainsi qu'à la préparation à l'Agrégation interne de Physique-Chimie. J'exerce mes activités de recherche au laboratoire BioCIS dans le domaine de la glycochimie et m'intéresse à la synthèse de nucléosides à activités antivirales et antitumorales.

Se repérer dans le livre

Ouverture de chapitre

- QCM pour se tester sur les prérequis de Terminale.
- Un exemple concret pour introduire le sujet du chapitre.
- Ce que l'on maîtrisera à la fin du chapitre.

Structure électronique moléculaire

CHAPITRE
1

Pour bien démarrer

<p>1. Combien le carbone ^{12}C possède-t-il d'électrons ?</p> <p><input type="checkbox"/> a. 6 électrons</p> <p><input type="checkbox"/> b. 12 électrons</p> <p><input type="checkbox"/> c. 4 électrons</p>	<p>2. Les alcalins possèdent :</p> <p><input type="checkbox"/> a. 6 électrons sur la couche externe</p> <p><input type="checkbox"/> b. 2 électrons sur leur couche externe</p> <p><input type="checkbox"/> c. 1 électron sur la couche externe</p>	<p>3. Les gaz rares ont une couche externe :</p> <p><input type="checkbox"/> a. 8 électrons</p> <p><input type="checkbox"/> b. pleine</p> <p><input type="checkbox"/> c. vide</p>
<p>4. La table périodique a été établie par :</p> <p><input type="checkbox"/> a. Kekulé</p> <p><input type="checkbox"/> b. Mendeleïev</p> <p><input type="checkbox"/> c. Mandelstev</p>		

Réponses page 110

Objectifs de ce chapitre

Comprendre la structure moléculaire (les atomes, leur hybridation, les liaisons interatomiques).

Connaitre les différentes fonctions chimiques.

Savoir nommer une molécule d'après sa structure (et l'inverse).

Savoir reconnaître les effets électroniques et leurs rôles sur les propriétés acido-basiques des molécules.

Etre capable d'expliquer les propriétés physico-chimiques au regard des interactions intermoléculaires.

La chimie concerne la transformation de la matière, provoquée par des transferts électroniques, des mises en commun d'électrons entre atomes, des pertes ou des gains d'électrons. Pour comprendre ces transformations, il faut donc avoir une bonne connaissance de l'état électronique de la molécule. Ce chapitre concerne l'état électronique des atomes de carbone constituant l'ossature moléculaire, la polarisation des liaisons due à des différences d'électroaffinité et à l'équipement d'électrons. Nous verrons à travers ce chapitre, l'importance de ces effets électroniques sur l'acidité et la basicité des molécules.

Le cours

- Le **cours** est illustré par des figures et de nombreux exemples.
- Les **focus** développent un sujet de recherche, une application, un thème d'actualité.
- Des repères historiques.
- Des encadrés « méthode ».

CHAPITRE 1 | Représentation des molécules et isomérisie

Épiphysique et éphémère ne s'agit pas de la même chose, mais elle est précisée de la molécule.

Figure 1.8
Représentation structurale d'un alcool

Bon les marais, cholestérol ?
Le cholestérol est un composé organique qui joue un rôle fondamental dans le fonctionnement de notre organisme et qui constitue près de 25 % de nos cellules. Sa structure moléculaire est représentée dans la figure ci-dessous. Le cholestérol est un alcool, c'est-à-dire qu'il possède un groupe hydroxyle (-OH) lié à un carbone saturé. Le cholestérol est un alcool tertiaire, c'est-à-dire que le carbone portant le groupe hydroxyle est lié à trois autres carbones.

1.1.2 Représentations tridimensionnelles (spatiales)
Pour rendre compte de la disposition tridimensionnelle des atomes dans une molécule organique, on peut utiliser différentes types de représentations.

Figure 1.9
Représentation tridimensionnelle de l'acide acétique

1.1.3 Représentation tridimensionnelle de l'acide 2-amino-3-hydroxybutanoïque en théorie

Voici la représentation en perspective d'un acide 2-amino-3-hydroxybutanoïque en théorie :

Figure 1.10
Représentation tridimensionnelle de l'acide 2-amino-3-hydroxybutanoïque en perspective

1 Différents types de formules pour les molécules organiques

Figure 1.11
Projection de Newman de l'acide acétique

Figure 1.12
Projection de Fischer de l'acide acétique

Figure 1.13
Projection de Fischer de l'acide acétique

Figure 1.14
Projection de Fischer de l'acide acétique

CHAPITRE 3 | Alcènes - Diènes - Alcyènes

Les alcènes et les alcyènes sont des hydrocarbures insaturés respectivement d'une double et d'une triple liaison. Les caractéristiques énergétiques de ces liaisons multiples sont à l'origine d'un grand nombre de réactions chimiques d'intérêt à la fois synthétique et métabolique. Les alcènes et les alcyènes sont similaires, essentiellement gouvernés par des réactions d'addition électrophile.

1 Les alcènes

1.1.1 Préparation des alcènes

1.1.1.1 Réduction des alcyènes
La réduction des alcyènes permet d'obtenir des alcènes de substitution 2, ou 1, en fonction des conditions de réduction. La réduction des alcyènes est réalisée à l'aide de catalyseurs métalliques (Pt, Pd, Ni) et de réactifs réducteurs (H₂, LiAlH₄, NaBH₄).

1 Les alcènes

Figure 1.15
Réaction d'hydrogénation

Figure 1.16
Réaction d'hydrogénation

Figure 1.17
Réaction d'hydrogénation

Figure 1.18
Réaction d'hydrogénation

Figure 1.19
Réaction d'hydrogénation

Figure 1.20
Réaction d'hydrogénation

Avant-propos

Étudier la chimie, c'est analyser la matière et son comportement à l'échelle des atomes et des molécules pour comprendre les phénomènes naturels et maîtriser les nouvelles technologies. C'est pour cela que la chimie est l'une des matières les plus importantes des programmes des filières scientifiques des études supérieures. Même si la chimie est associée depuis toujours à toutes les activités humaines, la chimie organique moderne ne date que du XIX^e siècle, avec la synthèse de l'urée par F. Wöhler en 1828. Les chimistes contemporains sont tout aussi imaginatifs et innovants, preuve en est les récents prix Nobel dans le domaine : Yves Chauvin, Robert Grubbs et Richard Strock en 2005 pour la réaction de métathèse, Richard Heck, Ei-ichi Negishi et Akira Suzuki en 2010 pour les réactions de couplage croisé catalysées par le palladium, Jean-Pierre Sauvage, James Stoddart et Bernard Feringa en 2016 pour le développement des machines moléculaires.

La chimie organique concerne la chimie du carbone. Lorsque celui-ci est combiné avec de l'hydrogène, de l'oxygène, de l'azote, du soufre, du phosphore et d'autres éléments, les possibilités structurales des composés carbonés deviennent illimitées et leur nombre dépasse de loin le total de tous les composés non organiques. Une branche importante de la chimie organique concerne les substances naturelles, leur isolement, leur purification, leur étude structurale pour des activités médicales. De plus, la chimie organique moderne s'intéresse à la synthèse de nouvelles molécules, en définissant des outils nouveaux permettant d'atteindre des structures complexes.

La grande abondance de composés organiques, leur rôle fondamental dans la chimie de la vie et leur diversité structurale ont rendu leur étude particulièrement élaborée et passionnante. La chimie organique est le plus grand domaine de spécialisation parmi les divers domaines de la chimie.

La chimie est accessible à tous, pour autant que l'on construise ses connaissances et sa compréhension sur des bases solides. C'est ce que s'efforce de faire cet ouvrage dans une démarche didactique.

Ce manuel développe d'abord les principes qui régissent la structure des molécules organiques ainsi que les propriétés qui en découlent. Le cœur de l'ouvrage est consacré aux transformations des principales familles de composés organiques (préparation et réactivité). Pour terminer, un chapitre est dédié aux méthodes de caractérisation spectroscopiques couramment utilisées en chimie organique.

Ce livre est conçu de manière à vous guider dans vos apprentissages avec des illustrations en couleur, des définitions, des focus illustrant des exemples concrets, des QCM et des exercices variés avec leurs corrections. Nous souhaitons au travers de cet ouvrage vous transmettre notre passion de la chimie organique.

Structure électronique moléculaire

Pour bien démarrer

1. Combien le carbone $^{12}_6\text{C}$ possède-t-il d'électrons ?
 - a. 6 électrons
 - b. 12 électrons
 - c. 4 électrons
2. Les alcalins présentent :
 - a. 8 électrons sur la couche externe
 - b. 2 électrons sur leur couche externe
 - c. 1 électron sur la couche externe
3. Les gaz rares ont une couche externe :
 - a. à demi-pleine
 - b. pleine
 - c. vide
4. Le tableau périodique a été établi par :
 - a. Kekulé
 - b. Markovnikov
 - c. Mendeleïev

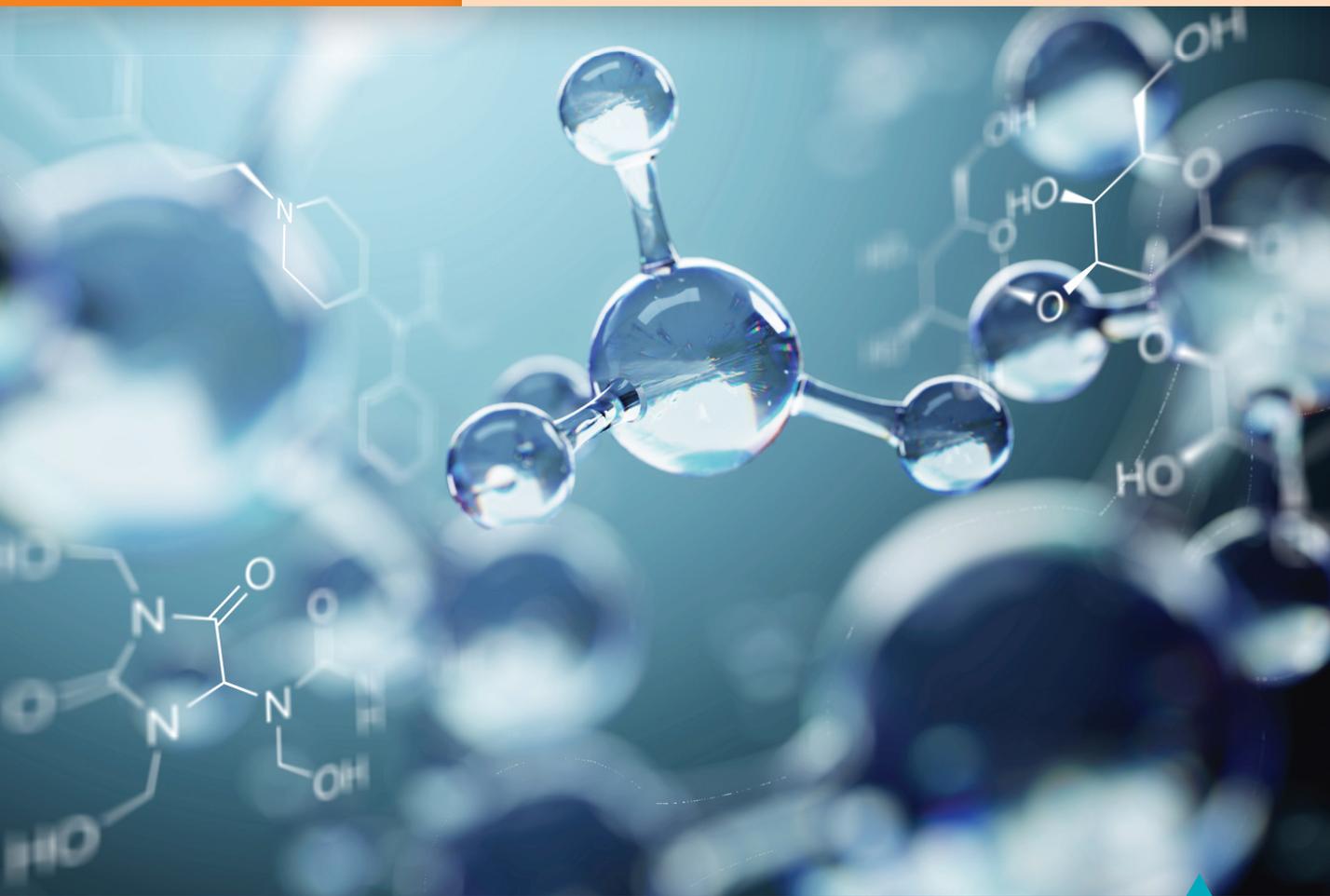
Réponses page 183

Objectifs de ce chapitre

- Comprendre la structure moléculaire (les atomes, leur hybridation, les liaisons interatomiques).
- Connaître les différentes fonctions chimiques.
- Savoir nommer une molécule d'après sa structure (et l'inverse).
- Savoir reconnaître les effets électroniques et leurs rôles sur les propriétés acido-basiques des molécules.
- Être capable d'expliquer les propriétés physico-chimiques au regard des interactions intermoléculaires.

CHAPITRE

1



La chimie concerne la transformation de la matière, provoquée par des transferts électroniques, des mises en commun d'électrons entre atomes, des pertes ou des gains d'électrons. Pour comprendre ces transformations, il faut donc avoir une bonne connaissance de l'état électronique de la molécule. Ce chapitre concerne l'hybridation des atomes de carbone constituant l'ossature moléculaire, la polarisation des liaisons due à des différences d'électronégativité et le déplacement d'électrons π . Nous verrons à travers ce chapitre, l'importance de ces effets électroniques sur l'acidité et la basicité des molécules.

1 Nomenclature

Chaque atome (exception faite de l'atome d'hydrogène) peut se lier à plusieurs autres atomes, les possibilités d'agencement pour former des molécules étant exponentielles. On retrouve des associations formant des fonctions chimiques (susceptibles de subir des transformations) et d'autres qui constituent l'ossature de la molécule. Cette complexité nécessite donc d'établir des règles pour classer et nommer les molécules.

1.1 Structure du nom

Le nom d'un composé chimique doit faire apparaître :

- la fonction chimique principale en fin de nom : ceci implique l'établissement d'un ordre de priorité des fonctions chimiques pour les structures polyfonctionnelles ;
- la structure carbonée portant la fonction principale ;
- la présence ou non d'insaturation (alcane, alcène, alcyne) ;
- la présence de fonctions chimiques secondaires et de substituants ;
- des indices de position ;
- au début du nom, les indications stéréochimiques (Chapitre 2).

Voici comment cela se présente sur un exemple :

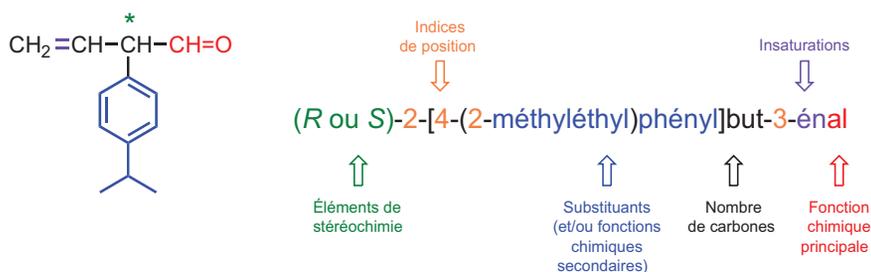
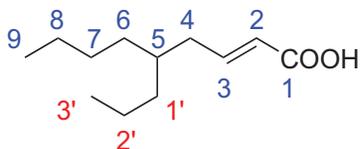
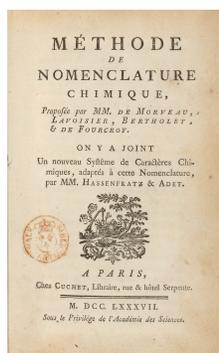


Figure 1.1
Structure générale du nom d'une molécule organique

La numérotation de la chaîne carbonée la plus longue et portant le plus grand nombre d'insaturations, se fait de sorte que la fonction chimique principale porte le plus petit indice. Dans le cas de fonctions carbonées terminales (aldéhydes, acides, esters, amides, chlorures d'acyle), le carbone de la fonction prend l'indice. La numérotation permettra d'indiquer la position des insaturations, des éléments de stéréochimie, des substituants et des fonctions chimiques secondaires. Par ailleurs, une numérotation secondaire se met en place pour les substituants carbonés. Dans ce cas, le plus petit indice est donné au carbone lié à la chaîne carbonée principale.

Exemple d'application - numérotation





■ *Ouvrage collectif (A. Lavoisier, L.-B. Guyton-Morveau, C.-L. Berthollet, A.-F. Fourcroy, J.-H. Hassenfratz, P.A. Adet) présentant une première classification en 6 groupes, des composés chimiques selon leur réactivité*

L'acide carboxylique est la fonction prioritaire et porte le premier indice. Puis la numérotation se fait sur la chaîne carbonée la plus longue. Enfin, une numérotation secondaire est mise en place à partir du carbone lié à la structure carbonée principale.

D'où le nom de la molécule : acide 5-propylnon-2-énoïque.

1.2 Chaîne et substituants carbonés

Définition

On appelle **chaîne carbonée principale**, la chaîne possédant par ordre de priorité, la fonction chimique prioritaire, le nombre maximum de liaisons multiples, le nombre maximum de substituants et le plus grand nombre d'atomes de carbone.

Le nombre d'atomes de carbone portant la fonction chimique principale donne la racine du nom, à laquelle est ajoutée une terminaison -ane, -ène, -yne pour mentionner la présence ou non d'insaturation.

Lorsque les structures carbonées sont cycliques, un préfixe *cyclo* est ajouté juste avant la racine du nom (exemple : cyclohexane)

Les substituants liés par un carbone portent un suffixe -yl et les substituants liés par un oxygène portent un suffixe -oxy.

Tableau 1.1 Racine et terminaison des hydrocarbures

Nombre de carbones	Racine	Substituant		Alcane	Alcène	Alcyne
		R- yl	RO- oxy			
1	Méth	Méthyl	Méthoxy	Méthane		
2	Éth	Éthyl	Éthoxy	Éthane	Éthène	Éthyne
3	Prop	Propyl	Propoxy	Propane	Propène	Propyne
4	But	Butyl	Butoxy	Butane	Butène	Butyne
5	Pent	Pentyl	Pentoxy	Pentane	Pentène	Pentyne
6	Hex	Hexyl	Hexoxy	Hexane	Hexène	Hexyne
7	Hept	Heptyl	Heptoxy	Heptane	Heptène	Heptyne
8	Oct	Octyl	Octoxy	Octane	Octène	Octyne
9	Non	Nonyl	Nonoxy	Nonane	Nonène	Nonyne
10	Déc	Décyl	Décoxy	Décane	Décène	Décyne
11	Undéc	Undéyl	Undécoxy	Undécane	Undécène	Undécyne
12	Dodéc	Dodéyl	Dodécoxy	Dodécane	Dodécène	Dodécyne
15	Pentadéc	Pentadéyl	Pentadécoxy	Pentadécane	Pentadécène	Pentadécyne
20	Eicos	Eicosyl	Eicosoxy	Eicosane	Eicosène	Eicosyne

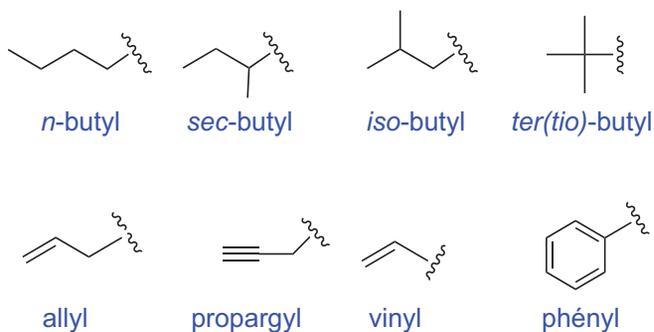


Figure 1.2
Noms de certains substituants particuliers

1.3 Fonctions chimiques

Les fonctions chimiques sont les fonctions réactives des composés chimiques. Elles sont classées par ordre de priorité selon leur degré d'oxydation, les plus oxydées étant prioritaires. Leur nom sera indiqué par un suffixe à la fin du nom du composé ou en préfixe avec les substituants avant la racine du nombre de carbones. Dans ce dernier cas, une numérotation permet de localiser cette fonction chimique secondaire sur la chaîne carbonée principale.

Définitions

- 1- La fonction chimique principale est la fonction la plus oxydée et sera indiquée par un **suffixe** à la fin du nom.
- 2- Les fonctions secondaires seront indiquées par un **préfixe**.

Tableau 1.2 Préfixes et suffixes des fonctions chimiques

Priorité	Fonction chimique		Préfixe	Suffixe
	Nom	Formule chimique		
1	Acide carboxylique	-COOH	carboxy	acide ... oïque
2	Ester	-COOR	oxycarbonyl	... oate de yle
3	Halogénure d'acyle	-COX	halogénoformyl	halogénure de ...oyle
4	Amide	-CONH ₂	carbamoyl	amide
5	Nitrile	-CN	cyano	nitrile
6	Aldéhyde	-CHO	formyl	al
7	Cétone	-CO-	oxo	one
8	Alcool	-OH	hydroxy	ol