

Nadège Lubin-Germain

Professeur à l'université
de Cergy-Pontoise

Jacques Uziel

Maître de conférences à l'université
de Cergy-Pontoise

Chimie organique en 27 fiches

3^e édition

DUNOD

Le pictogramme qui figure ci-contre mérite une explication. Son objet est d'alerter le lecteur sur la menace que représente pour l'avenir de l'écrit, particulièrement dans le domaine de l'édition technique et universitaire, le développement massif du photocopillage.

Le Code de la propriété intellectuelle du 1^{er} juillet 1992 interdit en effet expressément la photocopie à usage collectif sans autorisation des ayants droit. Or, cette pratique s'est généralisée dans les établissements

d'enseignement supérieur, provoquant une baisse brutale des achats de livres et de revues, au point que la possibilité même pour

les auteurs de créer des œuvres nouvelles et de les faire éditer correctement est aujourd'hui menacée. Nous rappelons donc que toute reproduction, partielle ou totale, de la présente publication est interdite sans autorisation de l'auteur, de son éditeur ou du Centre français d'exploitation du

droit de copie (CFC, 20, rue des Grands-Augustins, 75006 Paris).



© Dunod, 2011, 2016
© Dunod, 2008, pour la 1^{re} édition
5 rue Laromiguière, 75005 Paris
www.dunod.com
ISBN 978-2-10-074705-4

Le Code de la propriété intellectuelle n'autorisant, aux termes de l'article L. 122-5, 2° et 3° a), d'une part, que les « copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective » et, d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration, « toute représentation ou reproduction intégrale ou partielle faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause est illicite » (art. L. 122-4).

Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait donc une contrefaçon sanctionnée par les articles L. 335-2 et suivants du Code de la propriété intellectuelle.

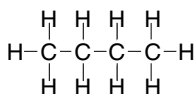
Table des matières

Fiche 1	Représentation des molécules	4
Fiche 2	Nomenclature	9
Fiche 3	Stéréochimie I	17
Fiche 4	Stéréochimie II	24
Fiche 5	Stéréochimie III	29
Fiche 6	Effets électroniques	33
Fiche 7	Réactions et intermédiaires réactionnels	39
Fiche 8	Thermodynamique et cinétique des réactions chimiques	44
Fiche 9	Spectroscopies infra-rouge et ultra-violet	52
Fiche 10	Résonance Magnétique Nucléaire	58
Fiche 11	Alcènes : réactions d'addition électrophile	63
Fiche 12	Alcènes : réactions de réduction et oxydation	68
Fiche 13	Diènes et alcynes	73
Fiche 14	Dérivés aromatiques	78
Fiche 15	Halogénoalcanes : substitutions nucléophiles et éliminations	83
Fiche 16	Organométalliques	90
Fiche 17	Alcools et éthers-oxydes	95
Fiche 18	Amines	101
Fiche 19	Aldéhydes et cétones : additions sur le carbonyle	105
Fiche 20	Acides carboxyliques et dérivés	111
Fiche 21	Réactivité en α des C=O	117
Fiche 22	Acides aminés et peptides	123
Fiche 23	Les glucides	129
Fiche 24	Applications en synthèse	136
Fiche 25	Polymères	142
Fiche 26	Chimie organique expérimentale	146
Fiche 27	Chimie verte	152
Tableau de la classification périodique des éléments		156
Index		158

Représentation des molécules

I Formules

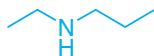
- Les molécules organiques peuvent être représentées de différentes manières, plus ou moins détaillées. La simple indication des atomes et de leur nombre constitue la **formule brute** de la molécule. Par exemple, la formule brute C_4H_{10} indique que la molécule contient 4 atomes de carbone et 10 atomes d'hydrogène, mais nous n'avons aucune indication sur l'enchaînement du squelette carboné.
- La représentation dans laquelle le squelette carboné est détaillé constitue la **formule semi-développée** de la molécule. Parmi les différentes possibilités correspondant à la formule brute précédente, la formule semi-développée $CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$ correspond à une molécule bien particulière dont on connaît parfaitement l'enchaînement du squelette carboné.
- Quand toutes les liaisons entre les atomes de la molécule sont indiquées sur la représentation, on parle de **formule développée**. Pour l'exemple ci-dessus, il s'agit de la représentation suivante :



- Afin de simplifier l'écriture de molécules de plus en plus compliquées, on utilise la **représentation simplifiée** dite **topologique** dans laquelle seuls les atomes de carbone et les hétéroatomes (O, N, S, halogènes...) sont représentés. Les atomes d'hydrogène sont élués. Ainsi, la molécule $CH_3CH_2CH_2CH_3$ peut être représentée par

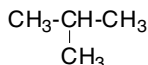
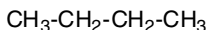


, alors que $CH_3CH_2NHCH_2CH_2CH_3$ peut s'écrire

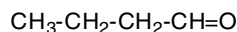
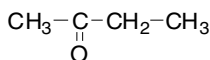
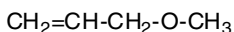


II Isomérisation

- Deux molécules ayant la même formule brute mais des formules développées différentes sont appelées **isomères**.
- Une isomérisation due uniquement à une différence du squelette carboné est appelée **isomérisation de position**. C'est par exemple le cas des deux molécules suivantes répondant à la même formule brute C_4H_{10} :

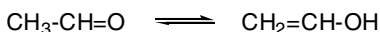


- En revanche, des isomères correspondant à des fonctions chimiques différentes sont appelés des **isomères de fonction**. C'est par exemple le cas des trois molécules suivantes répondant à la même formule brute C_4H_8O :



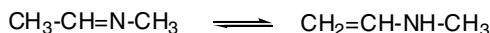
La première molécule est un éther-oxyde, la deuxième une cétone et la dernière un aldéhyde.

- Un cas particulier d'isomérisation de fonction est la **tautomérisation**. Il s'agit d'un équilibre chimique entre deux formes (**formes tautomères**) par déplacement concomitant d'un atome d'hydrogène et d'une liaison double ou triple.
L'exemple le plus courant est l'équilibre tautomérique entre une cétone (ou un aldéhyde) et un énol. De même, il existe un tel équilibre entre une imine et une énamine.



aldéhyde

énol



imine

énamine

III Insaturations

Il est possible de calculer le **nombre d'insaturations** n_i d'une molécule organique à partir de sa formule brute. Le nombre d'insaturations pour une molécule de formule $C_xH_yO_zS_tN_vX_w$ avec X un halogène (F, Cl, Br ou I) est donné par la formule mathématique suivante :

$$n_i = \frac{2x + 2 - y + v - w}{2}$$

(Le nombre d'atomes d'oxygène ou de soufre n'intervient pas dans le calcul du nombre d'insaturations.)

Remarque : Une insaturation correspond soit à une liaison double, soit à un cycle ne comprenant que des liaisons simples. Deux insaturations correspondent soit à une liaison triple, soit à deux doubles liaisons, soit à une double liaison et un cycle, soit à deux cycles et ainsi de suite.

Formule brute et développée

L'analyse centésimale d'un composé organique indique la présence de 64,87 % de carbone, 13,51 % d'hydrogène et 21,62 % d'oxygène. Déterminez la formule brute correspondant à ces données sachant que les masses atomiques de C, H et O sont respectivement de 12, 1 et 16 g.mol⁻¹. Représentez toutes les molécules correspondant à cette formule brute et ayant une masse molaire de 74 g.mol⁻¹.

Solution

L'analyse centésimale correspond à des pourcentages massiques. Afin d'accéder à des pourcentages molaires, ces valeurs doivent être divisées par les masses atomiques respectives des éléments. On arrive ainsi aux valeurs suivantes :

$$\text{C} : \frac{64,87}{12} = 5,41 \text{ moles} ; \text{H} : \frac{13,51}{1} = 13,51 \text{ moles} ; \text{O} : \frac{21,62}{16} = 1,35 \text{ moles}$$

Pour obtenir le nombre de chacun des atomes constituant la molécule, on divise chacune des valeurs ci-dessus par le plus petit nombre à savoir 1,35. On obtient :

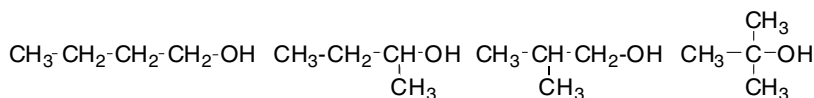
$$\text{C} : \frac{5,41}{1,35} = 4 ; \quad \text{H} : \frac{13,51}{1,35} = 10 ; \quad \text{O} : \frac{1,35}{1,35} = 1$$

On en déduit ainsi la formule générale (C₄H₁₀O)_n avec n = 1,2,3...

Étant donné que les structures demandées ont une masse molaire de 74 g.mol⁻¹, on en déduit que n = 1.

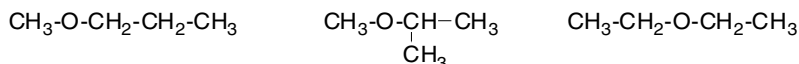
Si on applique la formule donnant le nombre d'insaturations à la molécule de formule brute C₄H₁₀O, on obtient : $n_i = \frac{2 \times 4 + 2 - 10}{2} = 0$, ce qui correspond à une molécule saturée. Une telle molécule comportant un atome d'oxygène peut être soit un alcool, soit un éther-oxyde.

Il existe quatre structures différentes correspondant à un alcool :



Ces quatre molécules sont des isomères de position.

Il existe trois structures différentes correspondant à un éther-oxyde :



Ces trois molécules sont des isomères de position.

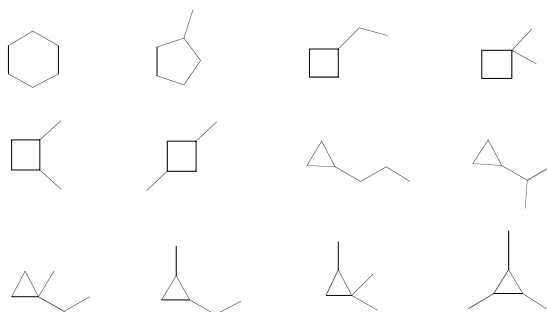
La relation existant entre les quatre premières molécules et les trois suivantes est une relation d'isomérisation de fonction.

Représentations simplifiées

Représentez la structure de toutes les molécules cycliques répondant à la formule brute C_6H_{12} . Utilisez pour ce faire les représentations simplifiées.

Solution

Si on applique la formule donnant le nombre d'insaturations à cette molécule on obtient : $n_i = \frac{2 \times 6 + 2 - 12}{2} = 1$, ce qui correspond soit à une liaison double, soit à un cycle. On nous demande de représenter les molécules cycliques correspondant à cette formule ; il s'agit donc de composés comportant un cycle saturé. On commence par le cycle à 6 atomes de carbone et on arrive au plus petit cycle comportant 3 atomes de carbone. Au total, il y a douze molécules cycliques correspondant à cette formule brute :



Formules semi-développées

Une molécule comportant une fonction acide carboxylique et une triple liaison carbone-carbone a une masse molaire de 112 g.mol^{-1} . Donnez la structure de toutes les molécules correspondant à ces indications.

Solution

Tout d'abord, déterminons la formule brute de la molécule d'après les indications données dans l'énoncé. La molécule possède une fonction acide carboxylique COOH , il y a donc deux atomes d'oxygène dans la formule. Le nombre d'insaturations est de 3 (une liaison $\text{C}=\text{O}$ et une liaison $\text{C}\equiv\text{C}$). Si on considère la formule brute $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_2$, on peut écrire les deux équations suivantes :

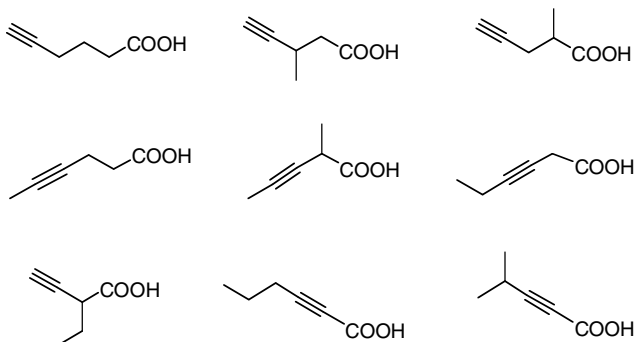
$$12x + y + 2 \times 16 = 112 \quad \text{et} \quad \frac{2x + 2 - y}{2} = 3$$

La résolution de ce système de deux équations à deux inconnues conduit à :

$$x = 6 \text{ et } y = 8$$

D'où la formule brute recherchée : $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2$.

Les formules semi-développées correspondant à cette formule brute et présentant une fonction acide carboxylique et une triple liaison carbone-carbone sont les suivantes :



Nomenclature

Pour une bonne communication, il est attribué aux molécules un nom dont la structure découle de règles édictées par l'IUPAC (Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée). Ce nom peut être composé de 5 parties, séparées par des tirets :

- **Éléments de stéréochimie** : configuration de carbones asymétriques, de doubles liaisons.
- **Fonctions chimiques secondaires** et **substituants** classés par ordre alphabétique. Des préfixes multiplicateurs sont utilisés pour indiquer la présence d'un élément plusieurs fois.
- **Chaîne carbonée principale** : c'est la plus longue contenant la fonction chimique principale.
- Présence d'**insaturations** : doubles et triples liaisons.
- **Fonction chimique principale** : elle est indiquée par un suffixe. La numérotation de la chaîne est définie de manière à donner le plus petit indice possible à cette fonction.

Éléments de stéréochimie

– la configuration des C* et la géométrie des doubles liaisons y sont indiquées.

Substituants et fonctions chimiques secondaires

– substituants : nom selon le nombre de carbones les constituant + **yl**
 – fonctions chimiques secondaires : elles sont indiquées par leur **préfixe**
 – substituants et fonctions chimiques sont **classées** par ordre alphabétique
 – des **préfixes multiplicateurs** sont utilisés

Chaîne carbonée principale

– considérez la chaîne carbonée la plus longue
 – le nom dépend du **nombre de carbones**

Insaturations

– indique la présence, le nombre et la position de doubles et triples liaisons

Fonctions chimiques principales

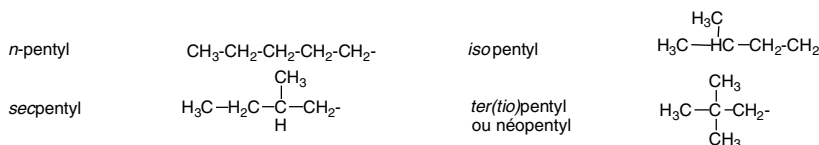
– elles sont nommées par un **suffixe**
 – elles ont un ordre de priorité
 – elles définissent la **numérotation** de la molécule

I Chaîne carbonée principale et substituants

Le nom de la chaîne carbonée et des substituants dérivent de l'alcane correspondant. On changera la fin « ane » par le suffixe correspondant à la fonction chimique ou par « yl » pour les substituants :

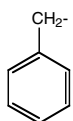
Nombre de carbones	Nom	Substituant R	Substituant RO	Alcane	Alcène	Alcyne
1	Méth	Méthyl	Méthoxy	Méthane		
2	Éth	Éthyl	Éthoxy	Éthane	Éthène	Éthyne
3	Prop	Propyl	Propoxy	Propane	Propène	Propyne
4	But	Butyl	Butoxy	Butane	Butène	Butyne
5	Pent	Pentyl	Pentoxy	Pentane	Pentène	Pentyne
6	Hex	Hexyl	Hexoxy	Hexane	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	Undécyl	Undécoxy	Undécane	Undécène	Undécyne
12	Dodéc	Dodécyl	Dodécoxy	Dodécane	Dodécène	Dodécyne
15	Pentadéc	Pentadécyl	Pentadécoxy	Pentadécane	Pentadécène	Pentadécyne
20	Eicos	Eicosyl	Eicosoxy	Eicosane	Eicosène	Eicosyne

Lorsqu'un substituant présente plusieurs carbones, l'agencement peut-être ramifié. Ainsi, le groupement pentyle sera nommé :



Remarque : les préfixes *n*, *sec*, *iso* et *ter* sont pris en compte dans le classement alphabétique

Notons trois substituants importants :



benzyl

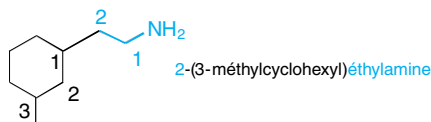


allyl



vinyl

D'autre part, lorsqu'un substituant est lui-même substitué, une sous-numérotation est introduite pour préciser où se trouve ce deuxième substituant. Elle démarre par le carbone lié à la chaîne principale.



II Fonctions chimiques principales et secondaires

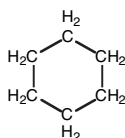
La numérotation de la chaîne carbonée la plus longue se fait de sorte que la fonction chimique principale porte le plus petit indice. Dans le cas de fonctions carbonées terminales (aldéhyde, acide carboxylique, ester, amide, chlorure d'acyle), le carbone de la fonction prend l'indice 1. La numérotation permettra d'indiquer la position des insaturations, des éléments de stéréochimie, des substituants et des fonctions chimiques secondaires.

Si la fonction chimique est prioritaire, elle sera indiquée par son suffixe à la fin du nom. Si, par contre, elle n'est pas prioritaire, son préfixe sera introduit avec les substituants. Par exemple la molécule $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{N}$ sera appelée 3-hydroxypropanenitrile et non 2-cyanoéthanol.

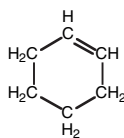
Priorité	Fonctions chimiques		Préfixe	Suffixe
	Nom	Formule chimique		
1	acide carboxylique		carboxy	acideoïque
2	ester		oxycarbonyl	oate deyle
3	halogénure d'acyle		halogénoformyl	halogénure de ... oyle
4	amide		carbamoyl	amide
5	nitrile	$-\text{C}\equiv\text{N}$	cyano	nitrile
6	aldéhyde		formyl	al
7	cétone		oxo	one
8	alcool	$-\text{OH}$	hydroxy	ol
9	thiol	$-\text{SH}$	mercapto	thiol
10	amine	$-\text{NH}_2$	amino	amine
11	imine		imino	imine
12	éther-oxyde	$-\text{OR}$	oxy	oxyde deyle
13	sulfure	$-\text{SR}$	thio	sulfure

III Les composés saturés cycliques et hétérocycliques

Dans le cas de molécules cycliques, le nom est précédé du préfixe *cyclo* :



cyclohexane



cyclohexène

Si ces composés présentent un hétéroélément dans leur cycle, leur nomenclature est particulière. À titre d'exemple :



oxirane



oxétane



aziridine



azétidine



furane



pyrrole



thiophène



tétrahydrofurane



pyrrolidine



pyrane



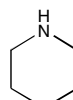
oxane



dioxane



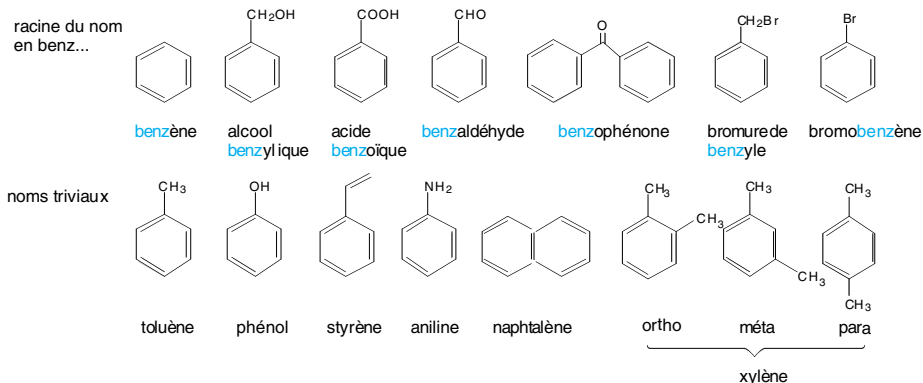
pyridine



pipéridine

IV Les composés aromatiques

Les composés aromatiques dérivés du benzène ont un nom en « benz » lorsqu'ils portent un carbone. Mais, beaucoup de noms triviaux perdurent :



La polysubstitution des composés aromatiques est indiquée par des indices (les plus petits possibles à partir de la fonction chimique principale) ou par les préfixes *ortho*, *méta* et *para*.

Méthode : pour nommer une molécule,

- cherchez la fonction principale
- trouvez la chaîne carbonée la plus longue contenant la fonction principale
- numérotez en donnant l'indice le plus bas possible pour la fonction principale
- nommez, classez et numérotez les fonctions secondaires et les substituants.