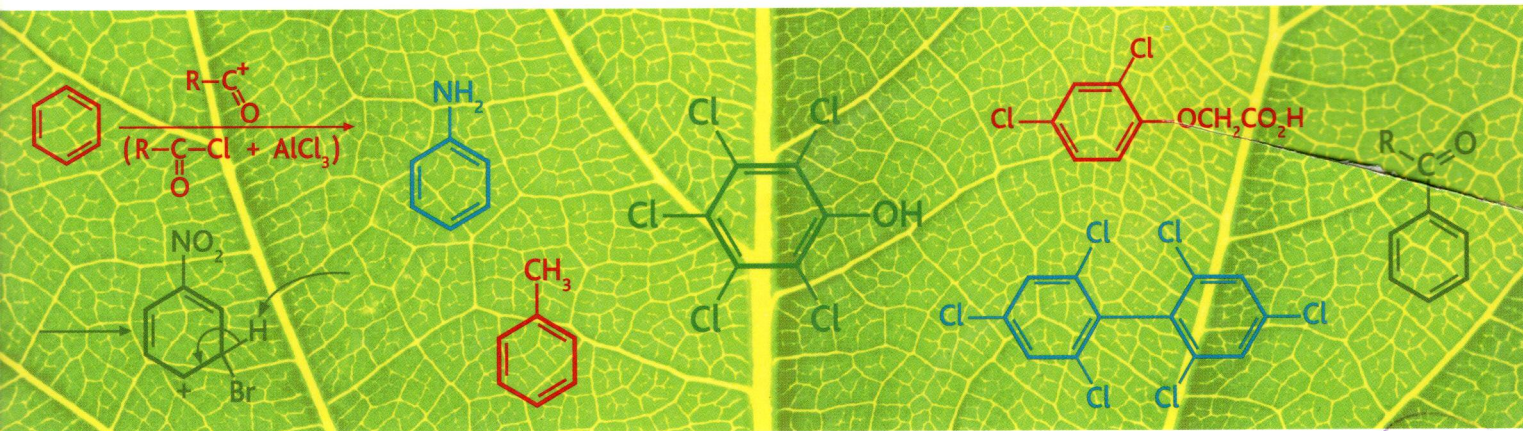


RICHARD HUOT · GÉRARD-YVON ROY

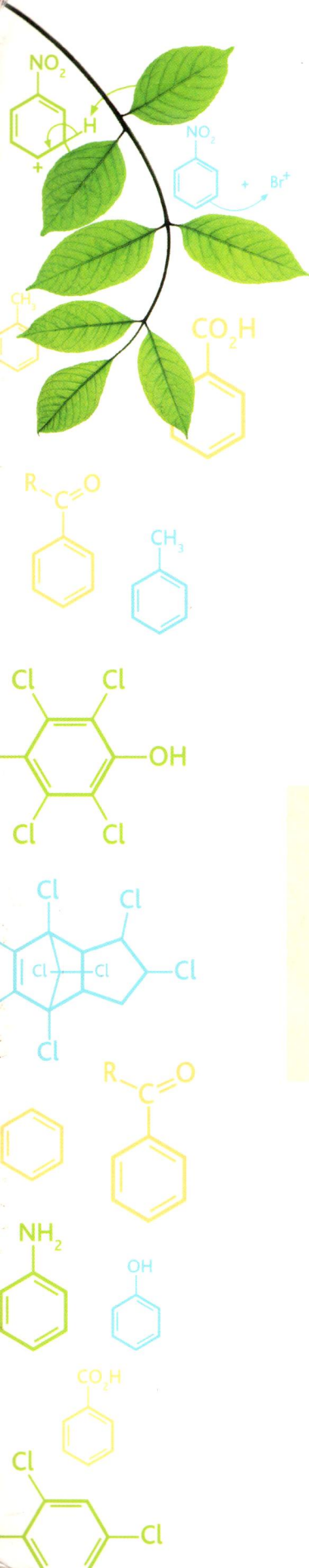
CHIMIE ORGANIQUE

Notions fondamentales



5^e édition
REVUE ET CORRIGÉE

FIDES
ÉDUCATION



CHIMIE ORGANIQUE

Notions fondamentales

Ce livre s'adresse aux étudiants des cégeps qui participent au programme Sciences de la nature. Le volume couvre intégralement le contenu et les éléments de la compétence des deux cours de chimie organique (202-FYA-04 et 202-FYB-04). Comprenant quinze chapitres et deux textes complémentaires, l'ouvrage aborde systématiquement toutes les fonctions organiques de base, en plus des fonctions particulières aux sciences biologiques. Les auteurs y privilégient l'étude de la chimie organique sous les angles de la rigueur, de la logique et de la précision des termes, principalement lors des exercices d'analyse des réactions. L'accent est également mis sur une solide compréhension des mécanismes de réaction basée sur un constant rappel des relations entre les diverses fonctions. Plutôt qu'un savoir encyclopédique ou éclectique, à l'issue de ce cours, l'étudiant aura acquis une réelle confiance en sa formation de base, essentielle pour aborder n'importe quel programme universitaire.

Outre sa nouvelle présentation, cette **cinquième édition** de *Chimie organique, notions fondamentales*, une réalisation entièrement québécoise, publiée la première fois en 1992, a été revue et corrigée en tenant compte des exigences et des suggestions de nombreux enseignants du niveau collégial. L'accent a été mis sur les méthodes systématiques de résolution d'exercices dans les chapitres 5, 6, 7 et 8. Ces chapitres fournissent quantité d'occasions de mettre en relation les diverses fonctions de chimie organique dans les réactions étudiées.

Richard Huot, détenteur d'un doctorat en chimie organique (synthèse de quinones) de l'Université Laval, a enseigné pendant 35 ans au niveau collégial et a été chargé de cours à l'Université Laval (cours compensateurs) pendant 10 ans.

Gérard-Yvon Roy, détenteur d'un baccalauréat ès arts et d'un baccalauréat en sciences (chimie) de l'Université Laval, a enseigné pendant 32 ans au Cégep de Sainte-Foy. Il est l'auteur de *Chimie organique, apprentissage individualisé*, paru aux Éditions Le Griffon d'argile.



TABLE DES MATIÈRES

PRÉSENTATION DE LA CINQUIÈME ÉDITION	XIII
INTRODUCTION À LA CHIMIE ORGANIQUE	XV
QU'EST-CE QUE LA CHIMIE ORGANIQUE?	XVII

Chapitre 1 - RAPPELS	1
-----------------------------	----------

L'atome	3
1.1 Composition	3
1.2 Représentation électronique	3
1.3 Propriétés de l'atome	5
La molécule	8
1.4 Propriétés de la molécule	8
1.5 Liaisons intramoléculaires	8
1.5.1 Liaison covalente : cas du carbone	9
1.5.2 Polarité des molécules	15
1.6 Attractions intermoléculaires	18
Exercices	21

Chapitre 2 - L'ÉCRITURE ORGANIQUE	29
--	-----------

Représentation des molécules organiques	32
Formules chimiques planes	32
2.1 Formules empiriques et formules moléculaires	32
2.2 Formules structurales	33
Stéréochimie	36
2.3 Représentation précise des molécules	36
2.4 Représentation des molécules avec carbones sp^3	38
2.5 Les cycles avec carbones sp^3	41
Regroupements d'atomes	45
2.6 Hydrocarbures, groupes et fonctions	45
2.7 Séries homologues	50
2.8 Classification générale des substances organiques	51
Nomenclature	52
2.9 Principes généraux	52
2.10 Composés acycliques	54
2.11 Composés cycliques	63
2.12 Composés benzéniques	65
Exercices	69

Chapitre 3 - L'ISOMÉRIE 87

3.1	Présentation	89
3.2	Isomérisation de structure (Isomérisation plane)	89
3.3	Stéréoisomérisation	91
3.3.1	Convention R/S	95
3.3.2	Propriétés des énantiomères	99
3.3.3	Mélange racémique	100
3.3.4	Cas des molécules à deux carbones asymétriques	101
3.3.5	Projections de Fischer	104
3.4	Isomérisation géométrique	107
Exercices		113

Chapitre 4 - RÉACTIVITÉ, RÉACTIFS, RÉACTIONS 119

Réactivité des substances organiques		121
4.1	Réactivité générale	121
4.2	Polarité	121
4.3	Effet inductif	122
4.4	Effet mésomère	125
Types de réactifs		134
4.5	Réactifs ioniques ou polaires	135
4.6	Autres réactifs	141
Réactions		143
4.7	Généralités	143
4.8	Thermodynamique et cinétique des réactions	144
4.9	Types de ruptures et intermédiaires de réactions	146
4.10	Classification des réactions selon le bilan de réaction	150
4.11	Description d'un mécanisme de réaction	154
Exercices		157

Chapitre 5 - LES HYDROCARBURES 167

Introduction		169
5.1	Présentation	169
5.2	Classification	169
Pétrole		172
5.3	Distillation du pétrole brut	173
5.4	Raffinage du pétrole et pétrochimie	174
Synthèse des hydrocarbures		177
5.5	Synthèse des hydrocarbures saturés (alcanes)	177
5.5.1	L'hydrogénation catalytique (réduction)	178
5.5.2	La condensation de deux halogénures	179
5.6	Synthèse des alcènes	180
5.6.1	Synthèse d'un alcène à partir d'un halogénure R—X	182
5.6.2	Synthèse d'un alcène à partir d'un alcool R—OH	185
5.6.3	Synthèse d'un alcène à partir d'un sel d'ammonium quaternaire	186
5.6.4	Synthèse d'un alcène à partir d'un dihalogénure vicinal	188
5.6.5	Autres synthèses d'alcènes	188
5.6.6	Stéréochimie des réactions d'élimination E2	189
5.7	Synthèse des alcynes	192

Réactivité des hydrocarbures	194
5.8 Combustion	194
5.9 Réactivité des alcanes	194
5.9.1 La pyrolyse	195
5.9.2 L'halogénéation (substitution radicalaire)	195
5.10 Réactivité des alcènes	197
5.10.1 L'addition	197
5.10.2 L'oxydation	202
5.11 Réactivité des alcynes	206
5.11.1 Réactions d'addition	206
5.11.2 Réactions d'oxydation	208
5.11.3 Acidité des alcynes	208
Exercices	217

Chapitre 6 - LES COMPOSÉS BENZÉNIQUES **227**

Introduction	229
6.1 Présentation	229
6.1.1 L'aromaticité	229
Réactivité	230
6.2 La substitution	231
6.2.1 Substitution électrophile, S_E	231
6.2.2 Substitution nucléophile, S_N	239
6.3 L'addition d'hydrogène (réduction)	241
6.4 L'oxydation	241
Exercices	243

Chapitre 7 - LES COMPOSÉS HALOGÉNÉS **247**

Introduction	249
7.1 Généralités	249
Synthèse des composés halogénés	253
7.2 Par réaction de substitution	253
7.3 Par réaction d'addition	254
Réactivité des composés halogénés	257
7.4 La substitution	257
7.5 L'élimination	263
7.6 La compétition substitution/élimination	263
7.7 Réactivité avec un métal	266
Réactivité des organomagnésiens	267
7.8 Le réactif de Grignard comme nucléophile	267
7.8.1 La réaction d'addition nucléophile	267
7.8.2 La réaction de substitution nucléophile	270
7.9 Le réactif de Grignard comme base	270
Exercices	283

Chapitre 8 - LES COMPOSÉS OXYGÉNÉS SATURÉS **292**

8.1 Généralités	293
Synthèse des alcools et des éthers	296
8.2 Par réaction de substitution nucléophile	296

8.3	Par réaction d'addition	297
8.3.1	Sur un alcène	297
8.3.2	Sur un composé carbonylé	299
8.4	Synthèse des phénols	301
8.5	Synthèse d'autres composés oxygénés importants	302
Réactivité des alcools et des éthers		304
8.6	Rupture de la liaison O—H	304
8.7	Rupture de la liaison C—O	308
8.7.1	Sur un alcool	308
8.7.2	Sur un éther	309
8.8	Réactions d'oxydation des alcools	311
Exercices		317

Chapitre 9 - LES COMPOSÉS OXYGÉNÉS INSATURÉS **327**

9.1	Présentation	329
9.2	Le carbonyle	330
9.3	État naturel	332
9.3.1	Les aldéhydes et les cétones	332
9.3.2	Les acides carboxyliques et leurs dérivés	335
9.4	Nomenclature des composés carbonylés	338
9.4.1	Les règles de l'UICPA	338
9.4.2	Les esters	343
9.4.3	Les halogénures d'acides (d'acyles)	344
9.4.4	Les anhydrides (d'acides)	344
9.4.5	Les amides	345
9.4.6	Les nitriles	346
Exercices		347

Chapitre 10 - LES ALDÉHYDES ET LES CÉTONES **351**

Synthèse des aldéhydes et des cétones		353
10.1	À partir de fonctions simples	354
10.1.1	À partir d'un alcool	354
10.1.2	À partir d'un alcène	354
10.1.3	À partir d'un alcyne	355
10.1.4	À partir d'un nitrile	355
10.2	À partir d'un acide carboxylique	355
10.2.1	Par addition d'un organolithien	355
10.2.2	Par pyrolyse	356
10.3	À partir d'un chlorure d'acide	356
10.3.1	Par substitution électrophile	356
10.3.2	Par hydrogénation catalytique	356
Réactivité des aldéhydes et des cétones		358
10.4	Addition nucléophile	358
10.4.1	Addition d'un réactif de Grignard	359
10.4.2	Addition de cyanure d'hydrogène	360
10.4.3	Addition d'acétylure	362
10.4.4	Addition d'eau	363
10.4.5	Addition d'alcool	364
10.4.6	Addition d'hydrogène (réduction)	365
10.4.7	Réaction de Cannizzaro	366
10.5	Disponibilité de l'hydrogène α	367
10.5.1	Condensations aldolique et céto-aldolique	368

10.5.2 Halogénéation en α	369
10.5.3 Alkylation en α	369
10.6 Oxydation des aldéhydes et des cétones	369
10.7 Analyse qualitative des aldéhydes et des cétones	370
10.7.1 Par oxydation	370
10.7.2 Par halogénéation en α	371
10.7.3 Par addition nucléophile d'un réactif azoté	371
Spectroscopie infrarouge	372
Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire	375
Exercices	379

Chapitre 11 - LES ACIDES CARBOXYLIQUES ET LEURS DÉRIVÉS 385

Acides carboxyliques	388
État physique	388
Synthèse des acides carboxyliques	390
11.1 Par réaction d'oxydation	390
11.2 Par réaction de Grignard	391
11.3 Par formation d'un haloforme	391
11.4 Par réaction d'hydrolyse	391
Réactivité des acides carboxyliques	395
11.5 Rupture de la liaison O—H (acidité)	395
11.6 Rupture de la liaison C—OH	396
11.6.1 Formation d'un chlorure d'acide (acyle)	397
11.6.2 Estérification	397
11.7 Décarboxylation	398
11.8 Réactions sur le carbone α	399
Dérivés d'acides carboxyliques	399
11.9 Substitution nucléophile sur un carbonyle	399
État physique, synthèse et réactivité	403
11.10 Les halogénures d'acyles	403
11.11 Les esters	404
11.12 Les amides	405
11.13 Les anhydrides d'acides	406
11.14 Les nitriles	407
Composés dicarbonylés	409
11.15 Les acides dicarboxyliques	409
11.15.1 Acidité	409
11.15.2 Pyrolyse	410
11.15.3 Alkylation du malonate d'éthyle	411
11.16 Les composés β -dicarbonylés	412
Exercices	417

Chapitre 12 - LES GLUCIDES

423

12.1 Généralités	425
Classification et structure	427
12.2 Classification des glucides	427

12.3	Structure des oses	428
12.4	Structure des osides	436
Les oses (monosaccharides)		436
12.5	Réactivité du carbonyle	437
12.5.1	Addition de cyanure (synthèse de Kiliani)	437
12.5.2	Addition de l'hydroxylamine (dégradation de Wöhl)	438
12.5.3	Addition de la phénylhydrazine	438
12.5.4	Oxydation des oses	439
12.5.5	Réduction des oses	441
12.6	Réactivité des fonctions alcool	442
12.6.1	Acétylation (formation d'esters)	442
12.6.2	Éthérification et acétalation	442
Les osides		443
12.7	Les hétérosides	444
12.8	Les holosides	445
12.8.1	Les disaccharides	445
12.8.2	Les polysaccharides	449
Exercices		459

Chapitre 13 - LES AMINES **465**

13.1	Généralités	467
13.1.1	Nomenclature des amines	467
13.1.2	Structure et état physique des amines	468
13.1.3	Basicité des amines	470
Synthèse des amines		470
13.2	À partir d'un halogénure d'alkyle (par substitution nucléophile)	471
13.3	À partir d'un composé azoté	472
13.3.1	Par réduction	472
13.3.2	Par dégradation d'un amide (dégradation de Hofmann)	473
13.4	À partir d'un aldéhyde ou d'une cétone	473
Réactivité des amines		474
13.5	Substitution nucléophile	474
13.5.1	Sur un halogénure d'alkyle, R—X	475
13.5.2	Sur un dérivé d'acide carboxylique	475
13.6	Élimination de Hofmann	476
13.7	Formation et réactivité d'un sel de diazonium	476
13.8	Analyse qualitative des amines (test de Hinsberg)	478
Exercices		481

Chapitre 14 - LES AMINOACIDES ET LES PROTÉINES **485**

Les aminoacides		487
14.1	Présentation et structure	487
14.1.1	Nomenclature et classification	487
14.1.2	Structure des aminoacides	490
Synthèse des aminoacides		492
14.2	Par substitution nucléophile sur un acide α -halogéné	492
14.3	Par addition sur un aldéhyde (réaction de Strecker)	492
Réactivité des aminoacides		493
14.4	Caractère acidobasique	493

14.5	Formation d'un ester	493
14.6	Formation d'un amide	493
Les protéines		494
14.7	Présentation	494
14.8	Synthèse sélective d'un peptide	495
14.9	Analyse qualitative d'un peptide	496
14.10	Les protéines comme tampons acidobasiques	498
Exercices		503
Chapitre 15 - LES LIPIDES		507
15.1	Introduction	509
15.1.1	Définitions	509
15.1.2	Classification	510
15.2	Les lipides simples	510
15.2.1	Les glycérides	510
15.2.2	Les cérides	516
15.3	Les lipides complexes	516
15.4	Les lipides et l'alimentation	518
15.5	Les stéroïdes	520
Exercices		523
Complément A - LES HÉTÉROCYCLES		525
A.1	Présentation et nomenclature	525
A.2	Cycles à 5 atomes : le pyrrole, le furane et le thiophène	527
A.3	Cycle à 6 atomes, la pyridine	529
A.4	Hétérocycles importants	530
Complément B - LES MACROMOLÉCULES		537
B.1	Introduction	537
B.2	Classification	538
B.3	Synthèse des polymères	539
B.3.1	Polymérisation par addition	539
B.3.2	Polymérisation par condensation	544
B.4	Structure et propriétés physiques	547
B.4.1	Propriétés physiques macroscopiques	547
B.4.2	Structure cristalline	549
B.4.3	Structure moléculaire fine	550
B.5	Quelques polymères naturels	551
B.5.1	Homopolymères	551
B.5.2	Copolymères	554
Index		557
Table internationale des masses atomiques		566
Tableau périodique des éléments		567