

PACES

Olivier P. THOMAS
Sylvain ANTONIOTTI

2^e édition

Cours de chimie organique

UE 1

- L'essentiel du cours au programme
- Fiches-mémoire et illustrations pour mieux comprendre
- Commentaires et conseils des enseignants



Cours de chimie organique

Cet ouvrage s'adresse aux étudiants en Première Année Commune aux Études de Santé mais aussi aux étudiants de licence en sciences du vivant ou physique-chimie. Il couvre l'ensemble du cours de chimie organique de la PACES et permet d'appréhender le concours de façon optimale. Ce cours met plus particulièrement l'accent sur l'application de la chimie organique au domaine du vivant, et en particulier à la biochimie. Il inclut :

- des illustrations sur l'histoire de la chimie ;
- des illustrations sur les applications de la chimie au monde du vivant ;
- des fiches-mémoire à la fin de chaque chapitre ;
- des conseils de la part des enseignants.

Il est complété par un ouvrage d'exercices corrigés en chimie organique, chez le même éditeur.

Olivier P. Thomas est maître de conférences à l'université de Nice-Sophia Antipolis. Il enseigne la chimie organique aux étudiants en PACES et en master enseignement. Ses travaux de recherche portent sur l'étude des réactions organiques mises en jeu dans les processus de biosynthèse des métabolites secondaires.

Sylvain Antoniotti est chargé de recherche au CNRS. Il enseigne la chimie organique avancée en master et en préparation à l'agrégation de sciences-physiques option chimie. Ses travaux de recherche portent sur la catalyse homogène en chimie organique, la biocatalyse, la chimie verte et éco-compatible.



Table des matières

Chapitre 1 – Atomes, molécules, structures	5
I. Atomes et molécules	5
1. Structure électronique de l'atome	6
a. Fonction d'onde et nombres quantiques	6
b. Orbitales atomiques	6
c. Configuration électronique et cases quantiques	7
d. La couche de valence et ses électrons	8
e. Notation de Lewis	9
f. Propriétés des atomes	9
2. La liaison chimique	10
a. Structure de Lewis des molécules	11
b. Charge formelle d'un atome dans une molécule	13
c. Formes limites de résonance ou mésomères limites	13
d. Orbitales moléculaires	14
II. Représentation des molécules	16
1. Formules brutes, semi-développées et développées	17
2. Représentation dans l'espace	18
a. Représentation en coin volant ou représentation de Cram	18
b. Projection de Newman	19
c. Projection de Fischer	20
III. Géométrie et hybridation	21
1. Figures de répulsion et géométries par la méthode VSEPR	21
2. Hybridation des orbitales atomiques	22
a. Hybridation sp^3	22
b. Hybridation sp^2	23
c. Hybridation sp	25
IV. Polarisation des liaisons et effets électroniques	27
1. Polarisation des liaisons	27
a. Moment dipolaire d'une liaison et d'une molécule	27
b. Caractère ionique d'une liaison	28
c. Polarisabilité	29
2. Effets électroniques	29
a. Effet inductif	29
b. Effet mésomère	30
3. Applications des effets électroniques	32
Chapitre 2 – Fonctions chimiques et nomenclature	37
I. Nomenclature systématique – IUPAC	38
1. Méthode de dénomination	38
2. Hydrocarbures et hydrures parents	39
a. Les alcanes	39
b. Les alcènes	42
c. Les alcynes	43
d. Les hydrocarbures cycliques aromatiques	43
II. Les fonctions chimiques	45
1. Les principales fonctions chimiques	45
a. Les halogénures	45
b. Les alcools	46
c. Les éther-oxydes et époxydes	46
d. Les aldéhydes	47
e. Les cétones	48
f. Les acétals et dérivés	49
g. Les acides carboxyliques	49
h. Les halogénures d'acyles	50

i. Les esters	51
j. Les anhydrides carboxyliques	52
k. Les amines	53
l. Les imines	53
m. Les amides	54
n. Les imides	54
o. Les nitriles	55
p. Les nitrés	55
q. Les thiols	56
r. Les sulfoxydes	57
s. Les sulfones	58
t. Les acides sulfoniques	58
2. Ordre de priorité des fonctions	59
3. Cas des hétérocycles	59
4. Autres types d'indications	61
a. Stéréochimie des double-liaisons	61
b. Configurations absolues	61
c. Configurations relatives	62
d. Autres indications	63

Chapitre 3 – Isomérisation et stéréoisomérisation **67**

I. Isomérisation et tautomérisation	67
1. Isomérisation de constitution	67
2. Tautomérisation	68
a. Tautomérisation céto-énolique	69
b. Tautomérisation des dérivés d'acides	70
II. Stéréoisomérisation	70
1. Stéréoisomérisation de conformation	71
a. L'éthane	72
b. Le butane	73
c. Le cyclohexane	74
2. Chiralité et activité optique	76
a. Chiralité	76
b. Activité optique	78
c. Composé méso	79
3. Stéréoisomérisation de configuration	80
a. Énantiomérisation	80
b. Configuration absolue	81
c. Diastéréoisomérisation	84
d. Configuration relative	86

Chapitre 4 – Interactions et réactions **93**

I. Interactions moléculaires	93
1. Interactions électrostatiques (charge-charge)	93
2. Interactions charge-dipôle	94
3. Interactions charge-dipôle induit	96
4. Interactions de van der Waals	97
a. Forces de Keesom (effets d'orientation)	98
b. Forces de Debye (effets d'induction)	98
c. Forces de London (effets de dispersion)	99
5. Les liaisons hydrogènes	99
6. Interactions entre solvant et soluté	101
a. Les solvants usuels	101
b. L'eau comme solvant	104
II. Réactions chimiques	106
1. L'énergie	107
2. Aspects thermodynamiques	107
3. Aspects cinétiques	109
4. Contrôles cinétiques et thermodynamiques	111

5. Catalyse	112
Chapitre 5 – Réactivité élémentaire	115
I. Réactions acido-basiques	115
1. Historique	115
2. Réactivité	117
a. Acides faibles	117
b. Utilisation des pKa	118
c. Formes acido-basiques	120
d. Facteurs pouvant moduler l'acidité	121
II. Réactions électrophile/nucléophile	122
1. Nucléophile	122
2. Électrophile	123
3. Substitution nucléophile sur le carbone saturé	124
4. Mécanisme S _N 2	125
5. Mécanisme S _N 1	127
6. Substitution nucléophile et méthylation en biochimie	130
7. Réaction concurrente d'élimination	131
a. Élimination E1	131
b. Élimination E2	133
8. Addition électrophile sur la double-liaison	134
a. La dihalogénéation	135
b. L'hydrohalogénéation	136
c. L'hydratation	137
III. Réactions d'oxydo-réduction	138
1. Définitions	138
a. Concepts de base	138
b. Le nombre d'oxydation	139
2. Oxydation	140
a. Oxydation de composés oxygénés	140
b. Oxydation de double-liaisons C=C	142
1) Dihydroxylation	142
2) Époxydation	143
3) Coupure oxydante	143
c. Autre fonction oxydable : le groupement thiol	143
3. Réduction	144
a. Réduction de dérivés carbonyles	144
b. Dihydrogénation des liaisons multiples C=C et C≡C	145
Chapitre 6 – Réactivité avancée	149
I. Systèmes conjugués et aromatiques	149
1. Systèmes conjugués	149
a. Description	149
b. Propriétés spectroscopiques	150
c. Cations allyliques	151
d. Diène conjugué	153
2. Systèmes aromatiques	154
a. Description	154
b. Réactivité	155
II. Réactivité des groupements carbonyle et imine	164
1. Description et nomenclature	164
2. Réactivité	166
a. Nu ⁻ = H ⁻ : addition d'hydrure (réduction)	166
b. Nu = OH : hydratation	168
c. Nu = OR : hémiacétalisation et acétalisation	168
d. Nu = NR ₂ : condensation en imine/énamine	170
e. Nu = CR ₃ : formation de liaison C-C	172
III. Réactivité en α des groupements carbonyle et imine	173

1. Acidité des protons en α des carbonyles	173
2. Réactivité en α des carbonyles	174
IV. Les dérivés d'acides carboxyliques	178
1. Mésonérie et réactivité	179
2. Substitution nucléophile	180
3. Réactivité en α	184

Chapitre 7 – Réactions enzymatiques **187**

I. Nature et fonction des enzymes chez les organismes vivants	187
1. Constitution	187
2. Protéines ayant une activité chimique : les enzymes	189
a. Classification EC	189
b. Cofacteurs, coenzymes, cosubstrats	190
3. Cinétique enzymatique	192
a. Théorie de l'activité enzymatique	192
b. Cinétique enzymatique	194
II. Les grandes classes de réactions enzymatiques	198
1. Hydrolases	198
2. Hydrogénases/déshydrogénases	199
3. Enzymes du métabolisme oxydant	200
a. Monooxygénases	200
b. Dioxygénases	201
c. Oxydases	201
d. Peroxydases	202
4. Formation de liaisons C-C	202
a. Enzymes Synthase de PolyKetide (PKS)	202
b. Aldolase	203
c. Terpène cyclases	203
5. Phosphorylation/kinases	204

Index **207**