

AIDE-MÉMOIRE DE CHIMIE ORGANIQUE

Nomenclature et réactivité

Paul Depovere

Professeur à l'université catholique de Louvain
et à l'université Laval

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, Paris, 2010

© Dunod, Paris, 2005 pour la première édition

ISBN 978-2-10-055585-7

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.

Avant-propos

Ce petit livre se veut novateur. Devant la multitude d'abrégés, vademecum et autres résumés de chimie organique s'adressant à nos étudiants, il m'a paru opportun d'approcher la chimie organique sous deux angles différents mais fondamentalement complémentaires.

Le premier a trait au problème de la **nomenclature** : ce langage codé, avec ses morphèmes particuliers et la présence de stéréodescripteurs, est incontournable pour qui veut comprendre la chimie organique. Bien souvent, les règles de nomenclature sont brossées de manière banale et trop superficielle, ce qui décourage l'étudiant lorsqu'il est confronté à des molécules quelque peu sophistiquées, notamment celles qui présentent un intérêt thérapeutique. Il m'a donc semblé opportun de présenter les véritables astuces de la nomenclature, en particulier celles qui concernent l'accolement de cycles aromatiques, avec ou sans hétéroatomes. De même, l'attribution des stéréodescripteurs corrects (c'est-à-dire non ambigus) pose souvent problème, alors qu'il s'agit de conventions décidées par l'IUPAC (Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée) et conçues pour être établies le plus simplement possible par les chimistes du monde entier.

Le deuxième leitmotiv de ce livre est la **réactivité** des diverses fonctions chimiques. Et ici, j'ai plutôt opté pour une description préalable de la réactivité par des phrases. Ceci pour entraîner l'étudiant à comprendre le sens exact des mots et à s'exprimer correctement, notamment lors des examens. Ces phrases qui décrivent le comportement des divers groupes fonctionnels en chimie organique représentent, sous forme de

Avant-propos

résumé, une invitation à retrouver, dans les tableaux qui suivent et avec des formules cette fois, les réactions ad hoc, avec toute la précision stéréochimique voulue. Bref, l'étudiant est ainsi invité à faire la connexion avec ses propres notes de cours, afin d'assimiler harmonieusement tous les concepts présentés.

Dans cette nouvelle édition, il m'a paru opportun d'ajouter un chapitre montrant l'utilité des méthodes spectroscopiques dans l'élucidation des structures moléculaires.

En outre, l'expérience m'a appris que nos étudiants se perdent dans le dédale des réactions chimiques, des réactifs et autres concepts que l'on désigne habituellement par le nom de leur découvreur. Pour pallier cet écueil, un classement alphabétique de ces noms a été annexé à ce livre. Des renvois interactifs permettent notamment de se familiariser avec les procédés qui servent à transformer une fonction particulière en une autre.

Enfin, une courte bibliographie ainsi qu'un glossaire offrent la possibilité au lecteur d'élargir ses connaissances selon d'autres approches de la chimie organique.

Bon travail et bienvenue dans l'univers passionnant de la chimie organique !

Paul Depovere

Professeur à l'université catholique de Louvain (UCL – Bruxelles)

Professeur associé à l'université Laval (Québec)

Remerciements

L'auteur remercie Madame Josiane Toremans pour son aide très efficace à la réalisation de l'iconographie ainsi que Mesdames Vanessa Beunèche et Odile Marion pour le soin extrême apporté à la concrétisation de cet ouvrage.

Table des matières

CHAPITRE 1 • HYDROCARBURES ALIPHATIQUES	1
1.1 Hydrocarbures acycliques	1
1.1.1 Alcanes	1
1.1.2 Alcènes	12
1.1.3 Alcynes	18
1.2 Hydrocarbures cycliques	22
1.2.1 Hydrocarbures monocycliques	22
1.2.2 Hydrocarbures polycycliques	27
CHAPITRE 2 • HYDROCARBURES AROMATIQUES ET APPARENTÉS	39
CHAPITRE 3 • HYDROCARBURES HÉTÉROCYCLIQUES	54
3.1 Systèmes hétérocycliques fondamentaux	54
3.2 Accolement d'autres (hétéro)cycles aux structures de base	60
CHAPITRE 4 • DÉRIVÉS FONCTIONNELS DES HYDROCARBURES	67
4.1 Fonctions désignées préférentiellement par un suffixe	69
4.1.1 Acides carboxyliques	69
4.1.2 Acides sulfoniques	76
4.1.3 Esters	77
4.1.4 Halogénures d'acide	81
4.1.5 Amides	84
4.1.6 Nitriles	88
4.1.7 Aldéhydes	92
4.1.8 Cétones	94
4.1.9 Alcools et phénols	100
4.1.10 Thioalcools et thiophénols	108
4.1.11 Amines	110
4.1.12 Imines	118

Table des matières

4.2	Fonctions exclusivement désignées par un préfixe	119
4.2.1	Composés halogénés	119
4.2.2	Dérivés nitrosés et nitrés	123
4.2.3	Éthers et thioéthers	123

CHAPITRE 5 • ÉLUCIDATION DES STRUCTURES MOLÉCULAIRES PAR DES MÉTHODES SPECTROSCOPIQUES DIVERSES 129

5.1	Spectroscopie UV-visible et infrarouge	129
5.2	Spectroscopie de RMN	131
5.2.1	Les spins de certains noyaux peuvent être excités par des ondes hertziennes	131
5.2.2	L'utilité de la spectroscopie de RMN à haute résolution en chimie organique	132
5.2.3	La position d'un pic de RMN d'un noyau de ^1H dépend de l'environnement électronique de celui-ci	132
5.2.4	Le déplacement chimique δ permet de localiser avec précision la position d'un pic de RMN	133
5.2.5	L'intégration révèle le nombre relatif des hydrogènes responsables des divers pics de RMN	135
5.2.6	Dans certains cas, un couplage spin-spin provoque une scission des signaux de résonance	136
5.2.7	Exemples	138
5.3	Spectrométrie de masse	141

ANNEXE • RÉACTIONS, RÉACTIFS OU AUTRES CONCEPTS IMPORTANTES PORTANT LE NOM DE LEUR DÉCOUVREUR 143

Bibliographie 170

Glossaire 171

Index 185

HYDROCARBURES ALIPHATIQUES

1

1.1 HYDROCARBURES ACYCLIQUES

1.1.1 Alcanes

a) Nomenclature

Les **alcanes**, répondant à la formule générale C_nH_{2n+2} , sont des hydrocarbures saturés, c'est-à-dire des molécules caractérisées par la présence exclusive de liaisons simples au départ de carbone(s). Celles-ci sont formées de chaînes dont les maillons sont des entités hydrocarbonées. Ces chaînes peuvent être *normales* ou droites (en fait, elles adoptent préférentiellement une **conformation** en zigzag) au cas où elles contiennent seulement deux groupes terminaux $-CH_3$. Par contre, lorsque plus de deux groupes $-CH_3$ sont présents, on dit de l'alcane qu'il est *ramifié* (cf. infra). Aux alcanes à chaîne droite possédant respectivement 1, 2, 3 ou 4 atome(s) de carbone, correspondent les appellations courantes méthane (CH_4), éthane (CH_3-CH_3), propane ($CH_3-CH_2-CH_3$) et butane ($CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$). La désinence « **-ane** » indique que la molécule appartient à la famille des alcanes. Les préfixes correspondent aux nombres de carbones présents dans la chaîne :

- « **Méth-** », 1 carbone (du grec *methu*, boisson fermentée, et *hulê*, bois, que l'on retrouve dans l'alcool méthylique, CH_3OH , dont la molécule contient 1 carbone).
- « **Éth-** », 2 carbones (du mot *éther*, étant entendu que l'éther ordinaire a pour formule $CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_3$, soit un oxygène serti entre deux chaînes à 2 carbones).

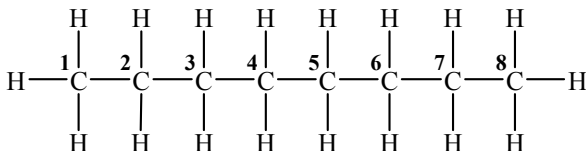
Chapitre 1 • Hydrocarbures aliphatiques

- « **Prop-** », 3 carbones [du grec *prôtos*, premier, et *pion*, graisse, que l'on retrouve dans propionique (propanoïque), le premier acide carboxylique qui, avec ses 3 carbones, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-COOH}$, présente une similitude avec les acides gras].
- « **But-** », 4 carbones [du latin *butyrum*, beurre, auquel l'acide butyrique (butanoïque), $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$ (à 4 carbones), confère le goût rance].

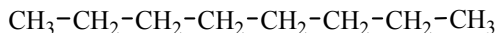
À partir de 5 carbones, le préfixe numérique s'inspire de l'étymologie gréco-latine :

5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	...	20
Pent-	Hex-	Hept-	Oct-	Non-	Déc-	Undéc-	Dodéc-	Tridéc-	Tétradéc-		Icos-

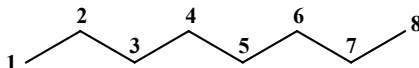
Exemple :



ou



ou



Octane

Les groupes univalents qui dérivent d'un alcane par perte d'un atome d'hydrogène sont nommés en remplaçant la désinence « -ane » par « -yle » : il s'agit de groupes **alkyle**, dont le carbone porteur de la valence libre porte le numéro 1.

Exemples :



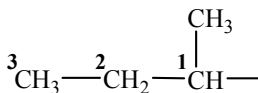
À partir du butane, on constate qu'à une même formule moléculaire peuvent correspondre divers squelettes carbonés **isomères**. Outre les alcanes à chaîne droite, il existe des hydrocarbures qui, du fait qu'ils possèdent plus de deux groupes méthyle, laissent entrevoir des ramifications. Ce sont des *isomères de structure*. Pour nommer de telles molécules, on repère la chaîne la plus longue que l'on désigne avec le préfixe correspondant au nombre d'atomes de carbones que celle-ci contient. Les groupes alkyle qui y sont greffés (les **substituants**) sont, quant à eux, annoncés par ordre alphabétique en avant du nom de la chaîne parentale. Chacun de ces groupes alkyle (dont le « e » final est éliminé) est précédé du numéro du carbone auquel il est rattaché. Ces indices de position sont séparés de leur affixe par un tiret. En vue d'obtenir les chiffres localisateurs les plus petits possible, la chaîne porteuse est numérotée depuis l'extrémité la plus proche d'un substituant.

Si deux substituants différents sont à égale distance des extrémités de la chaîne parentale, celui qui est énoncé en premier d'après la logique alphabétique doit être affublé du plus petit indice. Lorsque ce problème se pose face à trois ou davantage de substituants, la chaîne doit être numérotée dans le sens qui fournit l'ensemble faisant apparaître le plus petit indice à la première différence.

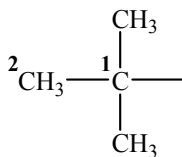
En présence de substituants identiques, on indique leur occurrence par les préfixes « **Di-** » (2), « **Tri-** » (3), « **Tétra-** » (4)..., mais ces préfixes n'interviennent pas dans l'arrangement alphabétique. Lorsque des substituants identiques sont eux-mêmes ramifiés, on emploie les préfixes « **Bis-** » (2), « **Tris-** » (3), « **Tétrakis-** » (4)... Le nom des substituants ramifiés doit figurer entre des parenthèses. Celui-ci indique la nature et la position de la ramification, étant entendu, pour rappel,

Chapitre 1 • Hydrocarbures aliphatiques

que le carbone par lequel le substituant s'attache à la chaîne parentale porte le numéro 1. Une autre convention, parfois très commode, se base sur le fait qu'un atome de carbone peut être directement lié à un, deux, trois, voire quatre autres atomes de carbone. Il est alors qualifié de carbone primaire, secondaire (*sec*-), tertiaire (*tert*-) ou quaternaire, ce qui apparaît dans les appellations suivantes :



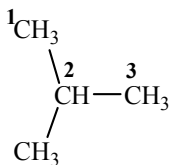
1-Méthylpropyle
ou *sec*-Butyle



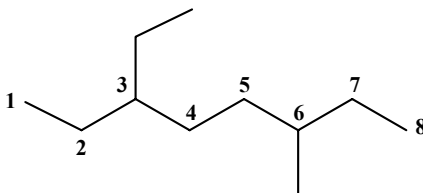
1,1-Diméthyléthyle
ou *tert*-Butyle

Par ailleurs, un nom courant tel que *isobutane* signifiait à l'origine qu'il s'agissait de l'*isomère* du butane à chaîne droite. Actuellement, on admet le préfixe « **Iso**- » lorsque deux groupes méthyle sont branchés à l'extrémité d'une chaîne carbonée. Le nom qui suit ce préfixe indique alors le nombre total de carbones que contient l'alcane ou le groupe alkyle.

Exemples :



2-Méthylpropane
ou
Isobutane



3-Éthyl-6-méthyl-octane
(et non
6-Éthyl-3-méthyl-octane)