

PASS

CHIMIE ORGANIQUE

2^e édition

PARCOURS
SANTÉ
& L.A.S

Élise Marche

EDISCIENCE

© Dunod, 2022
11 rue Paul Bert, 92240 Malakoff
www.dunod.com
ISBN 978-2-10-084677-1

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

Avant-propos	X
Chapitre 1	
Structure des molécules	1
■ 1. Nomenclature systématique	1
▪ 1.1. Intérêt d'une nomenclature systématique	1
▪ 1.2. Les principales fonctions organiques	2
▪ 1.3. Nomenclature des alcanes	4
▪ 1.4. Nomenclature des autres molécules	6
■ 2. Représentation des molécules	7
▪ 2.1. Formules de constitution	7
▪ 2.2. Représentation spatiale	8
■ 3. Isomérie	9
Synthèse	10
QCM et exercices	11
Corrigés	15
Chapitre 2	
Stéréoisomérie de conformation	23
■ 1. Conformations des molécules linéaires	23
▪ 1.1. Cas de la molécule d'éthane	23
▪ 1.2. Cas de la molécule de butane	25
▪ 1.3. Généralisation	26
■ 2. Conformations des cycles à six atomes	26
▪ 2.1. Cas de la molécule de cyclohexane	26
▪ 2.2. Cas des cyclohexanes substitués	29
▪ 2.3. Cas des molécules polycycliques	31
Synthèse	32
QCM et exercices	33
Corrigés	36

Chapitre 3	
Stereoisomerism of configuration	41
■ 1. Classement des substituants	41
▪ 1.1. Règles séquentielles de Cahn, Ingold, Prelog (CIP)	41
▪ 1.2. Applications	44
■ 2. Relation d'énantiomérie	46
▪ 2.1. Notion de chiralité	46
▪ 2.2. Une conséquence à la chiralité : l'activité optique	50
■ 3. Relation de diastéréoisomérie	51
▪ 3.1. Diastéréoisomérie Z/E	51
▪ 3.2. Cas des molécules possédant plusieurs carbones asymétriques	52
Synthèse	54
QCM et exercices	55
Corrigés	60
Chapitre 4	
Les effets électroniques	69
■ 1. Théorie de l'hybridation	69
▪ 1.1. Rappels sur la géométrie des orbitales	69
▪ 1.2. Orbitales hybridées	71
■ 2. L'effet inductif	72
▪ 2.1. Polarité d'une liaison	72
▪ 2.2. Polarisabilité	73
▪ 2.3. Définition de l'effet inductif	74
■ 3. L'effet mésomère	74
▪ 3.1. Présentation du phénomène	74
▪ 3.2. Écriture des formules mésomères limites	75
▪ 3.3. Les électrons délocalisables	77
▪ 3.4. Stabilisation par effet mésomère	78
▪ 3.5. Groupements mésomères donneurs/groupements mésomères attracteurs	78
Synthèse	79
QCM et exercices	80
Corrigés	84



Chapitre 5	
Mécanismes réactionnels	91
■ 1. Notion de mécanisme réactionnel	91
▪ 1.1. Acte élémentaire	91
▪ 1.2. Les intermédiaires réactionnels	93
▪ 1.3. Profil réactionnel	95
▪ 1.4. Les grandes familles de réactions chimiques	96
■ 2. Exemples de mécanismes réactionnels	98
▪ 2.1. Substitutions nucléophiles	98
▪ 2.2. Réactions catalysées	100
■ 3. Notion de contrôle cinétique et de contrôle thermodynamique	101
Synthèse	103
QCM et exercices	104
Corrigés	107
Chapitre 6	
Spectroscopies IR, UV et RMN	113
■ 1. Notions de spectroscopie	113
■ 2. Spectroscopies UV-visible et IR	114
▪ 2.1. Absorption des radiations par les molécules	114
▪ 2.2. Principe de fonctionnement de l'appareil	115
▪ 2.3. Loi de Beer-Lambert	116
▪ 2.4. Étude des spectres	117
■ 3. Spectroscopie de RMN	118
▪ 3.1. Principe de la RMN	118
▪ 3.2. Description de l'appareil	119
▪ 3.3. Description des spectres de RMN ^1H	120
Synthèse	123
QCM et exercices	124
Corrigés	130
Chapitre 7	
Les alcanes	135
■ 1. Structure	135
■ 2. Réactivité	136
▪ 2.1. Halogénéation des alcanes	136
▪ 2.2. Combustion des alcanes	138

Synthèse	138
QCM et exercices	139
Corrigés	140

Chapitre 8

Les alcènes

■ 1. Présentation	145
▪ 1.1. Structure	145
▪ 1.2. Données spectroscopiques	146
▪ 1.3. Réactivité	146
■ 2. Hydrogénation catalytique	146
■ 3. Les additions électrophiles	148
▪ 3.1. Mécanisme général	148
▪ 3.2. Addition des halogénures d'hydrogène HX (hydrohalogénéation)	148
▪ 3.3. Addition d'eau ou hydratation	149
▪ 3.4. Addition des dihalogènes X ₂	149
▪ 3.5. Addition des acides hypohalogénés HOX	150
■ 4. Les oxydations	151
▪ 4.1. L'ozonolyse	151
▪ 4.2. Époxydation	151
▪ 4.3. Dihydroxylation	152
■ 5. Un mot sur les alcynes	153
Synthèse	155
QCM et exercices	156
Corrigés	160

Chapitre 9

Les composés benzéniques

■ 1. Présentation	173
▪ 1.1. Le benzène et ses dérivés	173
▪ 1.2. Spectroscopie	175
▪ 1.3. Réactivité	175
■ 2. Substitution électrophile aromatique	176
▪ 2.1. Mécanisme général	176
▪ 2.2. Les différentes substitutions	177
▪ 2.3. Polysubstitutions	178
▪ 2.4. Réactivité de benzènes substitués	178



▪ 2.5. Orientation : règles de Holleman	178
▪ 2.6. Conclusion	181
Synthèse	183
QCM et exercices	184
Corrigés	187
 Chapitre 10	
Les dérivés monohalogénés	193
■ 1. Présentation	193
▪ 1.1. Structure	193
▪ 1.2. Données spectroscopiques	194
▪ 1.3. Réactivité	194
■ 2. Substitution nucléophile	194
▪ 2.1. Substitution nucléophile monomoléculaire ou SN_1	196
▪ 2.2. Substitution nucléophile bimoléculaire ou SN_2	196
■ 3. Élimination	197
▪ 3.1. Élimination monomoléculaire E_1	198
▪ 3.2. Élimination bimoléculaire E_2	199
▪ 3.3. Compétition SN/E	200
▪ 3.4. Bilan	200
■ 4. Formation d'organométalliques	201
Synthèse	202
QCM et exercices	203
Corrigés	206
 Chapitre 11	
Les alcools	215
■ 1. Présentation	215
▪ 1.1. Structure	215
▪ 1.2. Données spectroscopiques	216
▪ 1.3. Température de changement d'état	216
▪ 1.4. Réactivité	216
▪ 1.5. Propriétés acido-basiques	216
■ 2. Réactions nucléophiles	217
▪ 2.1. Synthèse de Williamson d'un éther-oxyde	218
▪ 2.2. Action sur un dérivé d'acide inorganique	218

■ 3. Rupture de la liaison C–O	218
▪ 3.1. Substitution nucléophile	218
▪ 3.2. Déshydratation	219
■ 4. Oxydations	219
Synthèse	220
QCM et exercices	221
Corrigés	224

Chapitre 12

Les amines

■ 1. Présentation	231
▪ 1.1. Structure	231
▪ 1.2. Remarque concernant la nomenclature	232
▪ 1.3. Données spectroscopiques	233
▪ 1.4. Réactivité	233
▪ 1.5. Propriétés acido-basiques	234
■ 2. Réactions nucléophiles	235
▪ 2.1. Alkylation des amines	235
▪ 2.2. Formation des imines	235
▪ 2.3. Formation des amides	236
▪ 2.4. Nitrosation des amines	236
Synthèse	239
QCM et exercices	240
Corrigés	242

Chapitre 13

Les composés carbonylés : Aldéhydes et Cétones

■ 1. Présentation	247
▪ 1.1. Structure	247
▪ 1.2. Propriétés spectroscopiques	248
▪ 1.3. Réactivité	249
▪ 1.4. Équilibre céto-énolique	249
■ 2. Réactions d'addition	250
▪ 2.1. Addition de dihydrogène : hydrogénation	250
▪ 2.2. Mécanisme général de l'addition nucléophile	251
▪ 2.3. Addition des hydrures et des organomagnésiens	252
▪ 2.4. Formation d'hydrates, d'hémiacétal et d'acétal	252
▪ 2.5. Réaction avec les composés azotés	254



■ 3. Aldolisation, cétoisation	255
▪ 3.1. Acidité du H en α de la fonction carbonyle	255
▪ 3.2. Réaction d'aldolisation et de cétoisation	255
▪ 3.3. Réaction de Cannizzaro	258
■ 4. Oxydation	258
■ 5. Un mot sur les glucides	259
Synthèse	262
QCM et exercices	263
Corrigés	266
 Chapitre 14	
Les acides carboxyliques et leurs dérivés	275
 ■ 1. Présentation des acides carboxyliques	275
▪ 1.1. Structure	275
▪ 1.2. Propriétés spectroscopiques	276
▪ 1.3. Acidité	277
 ■ 2. Synthèse des dérivés d'acides carboxyliques	277
▪ 2.1. Synthèse des chlorures d'acyle et des anhydrides	277
▪ 2.2. Synthèse des esters	278
▪ 2.3. Synthèse des amides	279
▪ 2.4. Synthèse des nitriles	280
 ■ 3. Réactions des dérivés d'acides carboxyliques	281
▪ 3.1. Réactivité	281
▪ 3.2. Hydrolyse	281
▪ 3.3. Autres réactions des acides et dérivés	284
 ■ 4. Les acides aminés	285
Synthèse	288
QCM et exercices	289
Corrigés	293
 Fiche méthode	301
 Index	307

Avant-propos

Historiquement, la chimie organique fut définie comme étant la chimie du vivant par opposition à la chimie minérale ou inorganique qui s'intéressait à l'étude des substances issues du monde minéral. Contrairement aux substances minérales, les substances organiques, pensait-on alors, ne pouvaient pas être synthétisées ailleurs que dans un organisme vivant. Mais la découverte au XIX^e siècle de la possibilité de synthétiser certaines molécules (urée, méthanol, benzène...) a rendu cette première définition caduque.

La chimie organique se définit aujourd'hui comme la branche de la chimie qui s'intéresse aux molécules contenant l'élément carbone, on parle aussi de chimie du carbone. Elle est un passage obligé vers la compréhension des autres disciplines de la biologie, en particulier de la biochimie qui s'intéresse spécifiquement aux molécules fabriquées par les organismes vivants.

Cet ouvrage s'adresse tout particulièrement aux étudiants préparant les concours de la 1^{re} année Santé. Le programme très lourd de cette année de concours oblige les étudiants à assimiler de très nombreuses connaissances en peu de temps. C'est pourquoi cet ouvrage propose un cours concis mais complet, des exercices et des QCM inspirés ou extraits d'annales de différents CHU et des corrections d'exercices volontairement très détaillées afin que les étudiants puissent travailler en totale autonomie.

Ce livre pourra également être utilisé par les étudiants de licence, de BTS ou d'IUT plus particulièrement ceux des filières liées à la biologie.

La chimie organique se travaille nécessairement avec un papier et un stylo : pour assimiler correctement les notions de base, il sera nécessaire d'écrire et de réécrire les mécanismes, de représenter les molécules...

Bon courage à tous et bon travail !

*« Le plus simple écolier sait maintenant des vérités
pour lesquelles Archimède eût sacrifié sa vie. »*

Ernest Renan

Structure des molécules

1

Plan

1. Nomenclature systématique
2. Représentation des molécules
3. Isomérie

Synthèse

QCM et exercices

Corrigés

Objectifs

- Savoir nommer une molécule simple
- Savoir représenter une molécule à partir de son nom systématique
- Connaître les représentations des molécules

■ 1. Nomenclature systématique

■ 1.1. Intérêt d'une nomenclature systématique

La chimie organique est la chimie des composés d'origine naturelle ou synthétique qui contiennent l'élément carbone.

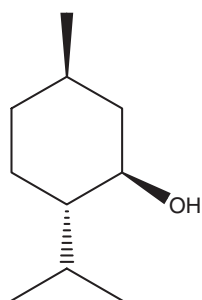
Les premières molécules organiques étaient extraites de produits naturels et portaient le nom de leur découvreur ou un nom rappelant leur origine (voir figures page suivante). Ce nom ne renseignait en rien sur la structure de la molécule.

Avec l'explosion des méthodes d'extraction et surtout de la synthèse organique, un nombre considérable de molécules a fait son apparition, nécessitant l'introduction de règles de nomenclature systématique.

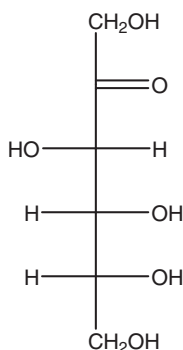
Le nom de la molécule doit contenir toutes les informations sur l'organisation des atomes dans la molécule :

- nombre d'atomes de carbone dans la chaîne carbonée ;
- ramifications ;
- nature, nombre et position des fonctions organiques.

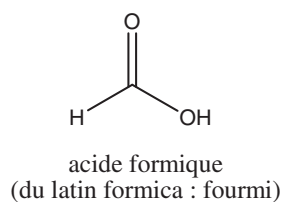
Ces règles permettent d'associer à chaque formule développée un nom qui ne peut appartenir qu'à elle et, inversement, d'établir sans ambiguïté, à partir d'un nom, la structure du composé qu'il désigne.



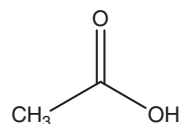
menthol
(extrait de la menthe)



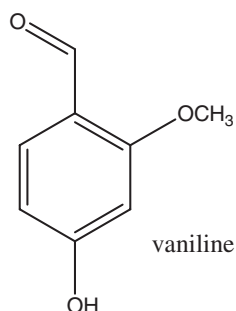
fructose
(sucre des fruits)



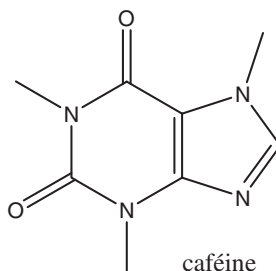
acide formique
(du latin formica : fourmi)



acide acétique
(du latin acetum : vinaigre)



vaniline



caféine

Quelques exemples de noms triviaux

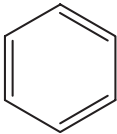
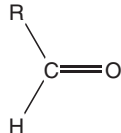
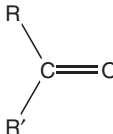
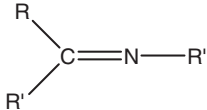
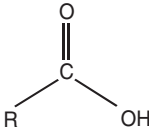
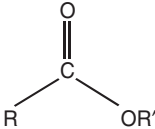
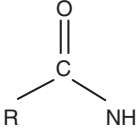
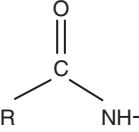
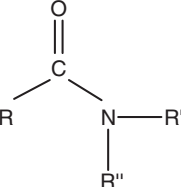
I 1.2. Les principales fonctions organiques

Une molécule organique est constituée d'une chaîne carbonée sur laquelle viennent se greffer soit des atomes d'hydrogène soit des groupements d'autres atomes. Chacun de ces groupements permet de déterminer la fonction organique d'une molécule.

Les principales familles de composés organiques à connaître sont indiquées dans le tableau ci-dessous.

Principales famille de composés organiques

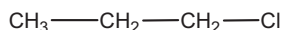
	Famille	Structure
Sans hétéroatome	Alcane	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$
	Alcène	
	Alcyne	$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$

Sans hétéroatome	Arène	
Avec hétéroatome	Dérivé halogéné	$R-X$ ($X = F, Cl, Br, I$)
	Alcool	$R-OH$
	Thiol	$R-SH$
	Amine	$R-NH_2$ $R-NH-R'$ $\begin{array}{c} R-N-R' \\ \\ R'' \end{array}$ primaire secondaire tertiaire
	Aldéhyde	
	Cétone	 le carbone fonctionnel est lié à 2 carbones
	Imine	
	Acide carboxylique	
	Ester	
	Amide	  

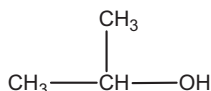
R, R' et R'' sont des groupements carbonés appelés groupes alkyles pouvant être identiques ou différents.

La classe d'un dérivé monohalogéné, d'un alcool ou d'un thiol est le degré de substitution de l'atome de carbone portant l'hétéroatome (c'est-à-dire le nombre de carbone lié au groupe fonctionnel).

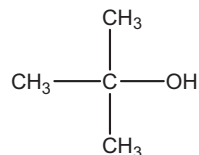
Exemples



dérivé monohalogéné primaire



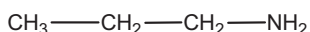
alcool secondaire



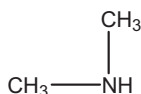
alcool tertiaire

La classe d'une amine est le degré de substitution de l'atome d'azote.

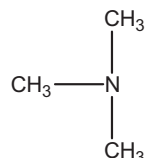
Exemples



amine primaire



amine secondaire



amine tertiaire

Attention

Les étudiants ont tendance à voir des cétones partout. Il faut bien regarder à quels atomes est lié le carbone engagé dans la double liaison avec l'oxygène : il ne s'agit d'une cétone que si le carbone fonctionnel est lié à deux carbones. Si le carbone fonctionnel porte un carbone et un hydrogène (ou deux hydrogènes), il s'agit d'un aldéhyde. On dit aussi que dans une cétone, le carbone fonctionnel est en position centrale, alors qu'il est en position terminale dans un aldéhyde.

Si le carbone fonctionnel porte un hétéroatome, il s'agit d'une fonction trivalente (acide, ester, amide...)

1.3. Nomenclature des alcanes

Le nom des alcanes linéaires est composé d'un préfixe indiquant le nombre d'atomes de carbone et de la terminaison « ane » indiquant que la molécule appartient à la famille des alcanes.

Les noms des dix premiers alcanes linéaires sont donnés dans le tableau ci-dessous.

Les dix premiers alcanes linéaires

Nombre d'atomes de carbone	Nom de l'alcane	Nombre d'atomes de carbone	Nom de l'alcane
1	Méthane	6	Hexane
2	Éthane	7	Heptane
3	Propane	8	Octane
4	Butane	9	Nonane
5	Pentane	10	Décane

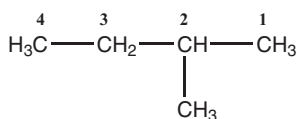
Pour les alcanes ramifiés, il faut indiquer la position et la nature des groupements alkyles.

Le nom d'un groupement alkyle découle de celui de l'alcane de même nombre de carbone : on remplace la terminaison « ane » par « yl » : méthyl, éthyl, propyl, butyl...

1. On repère la chaîne carbonée la plus longue : c'est elle qui donnera son nom à l'alcane.
2. On numérote cette chaîne de manière à ce que la ramification porte le plus petit numéro possible.
3. On indique la position de la ramification, puis son nom, suivi du nom de l'alcane.

S'il y a plusieurs ramifications, on les énumère par ordre alphabétique.

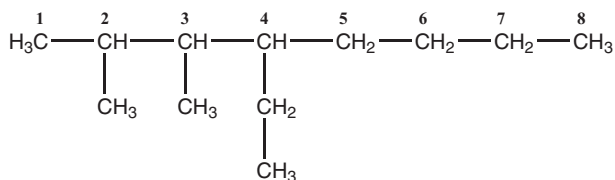
Exemples



4 carbones dans la chaîne principale : butane.

Numérotation de droite à gauche pour que la ramification porte le plus petit numéro.
Ramification méthyl sur le carbone 2.

Nom : 2-méthylbutane.



Nom : 4-éthyl-2,3-diméthyl-octane.