

LES COURS DE PAUL ARNAUD

Chimie organique

21^e édition

Brigitte Jamart

Professeure à l'EEIGM, université de Lorraine (Nancy)

Jacques Bodiguel

Maître de conférences à l'université de Lorraine (Nancy)

Nicolas Brosse

Professeur à l'université de Lorraine (Nancy)

DUNOD

Les sites Internet mentionnés dans cet ouvrage n'engagent pas la responsabilité de Dunod Éditeur, notamment quant au contenu de ces sites, à leur éventuel dysfonctionnement ou à leur indisponibilité d'accès. Dunod Éditeur ne gère ni ne contrôle en aucune façon les informations, produits ou services contenus dans ces sites tiers. Il en est de même des liens externes accessibles depuis le site dunod.com.

Direction et conception graphiques de la couverture : Nicolas Wiel – Elizabeth Riba (Graphiste)

Page 1 © Fotolia.com ; page 127 © Shutterstock 2119916585 ; page 159 © Shutterstock 1518429086 ; page 189 © Fotolia.com ; page 202 © Shutterstock 2258182377 ; pages 191, 206, 234, 252, 263, 287, 311, 328, 361, 374, 397, 427, 449, 475, 491, 540, 564 © molekuul.be-fotolia.com ; page 239 © D. Decobecq ; page 350 © J.-M. Lehn ; page 368 © D. Decobecq ; page 414 © AdobeStock 74146820 ; page 467 © AdobeStock 134535550 ; page 494 © Nobelstiftelsen ; page 509 © AdobeStock 261355545 ; pages 509 et 542 © Nicolas Brosse ; page 530 © D. Decobecq ; page 546 © AdobeStock 217574918 ; page 551 © Shutterstock 109783853.

© Dunod, 1987, 1996, 1997, 2004, 2009, 2015, 2021, 2025 pour la 21^e édition

11, rue Paul Bert 92220 Malakoff
www.dunod.com

ISBN 978-2-10-088244-1

AVANT-PROPOS DE LA 21^E ÉDITION

Paul Arnaud, chimiste organicien de renom (1930-1999), a su en son temps rendre accessible au plus grand nombre la chimie organique, une science qui pouvait paraître de prime abord complexe, avec un nombre écrasant de réactions à apprendre et à mémoriser. Le succès pendant plusieurs décennies de ses ouvrages n'a fait que confirmer les talents de ce pédagogue. Nous avons accepté en 2003 l'honorable tâche de réviser l'ouvrage avec la volonté de respecter son cheminement pédagogique et le style « proche du lecteur » très personnel de Paul Arnaud. Nous nous sommes donc appuyés sur le contenu de la 16^e édition que nous avons remis à jour et augmenté, en l'adaptant aux exigences d'un niveau licence d'aujourd'hui, pour concevoir les quatre éditions suivantes (17 à 20^e) et enfin la 21^e édition que vous avez entre les mains. Dans les 17^e et 18^e éditions, nous avons renforcé l'aspect mécanistique permettant de mieux comprendre et anticiper la réactivité des principales fonctions chimiques. Afin de situer en un coup d'œil les propos du chapitre, une rubrique « l'essentiel » a été ajoutée ainsi qu'un test d'auto-évaluation sous forme de QCM. Quelques encarts historiques, techniques ou sociétaux ont également été insérés. Pour cette dernière édition, nous avons placé en début de certains chapitres, une nouvelle rubrique appelée #ALVSRQ, signifiant « Après Lecture, Vous Saurez Répondre à la Question ». La question posée dans #ALVSRQ n'attend pas une réponse immédiate mais est censée susciter la curiosité du lecteur. Elle aborde un concept important du chapitre qui devra être assimilé à sa lecture. La réponse est donnée en fin de chapitre.

Nous espérons que cette 21^e édition du *Cours de chimie organique de Paul Arnaud* contribuera à parfaire vos connaissances, voire à vous faire aimer la Chimie organique, et qui sait, suscitera de nouvelles vocations de chimistes.

Brigitte Jamart,
brigitte.jamart@univ-lorraine.fr

Jacques Bodiguel,
jacques.bodiguel@univ-lorraine.fr

Nicolas Brosse,
nicolas.brosse@univ-lorraine.fr

TABLE DES MATIÈRES

Pour commencer quelques conseils...	VII	3.4 Composés comportant plus d'un carbone asymétrique : relation d'énantiométrie et de diastéréoisomérie	60
Mode d'emploi de l'ouvrage	XII	3.5 Diastéréoisomérie due à la présence d'une double liaison	64
Premier contact avec la chimie organique	XIV		
PARTIE I		CHAPITRE 4 • LA STRUCTURE ÉLECTRONIQUE DES MOLÉCULES	73
CHIMIE ORGANIQUE GÉNÉRALE		4.1 La notion de structure électronique	74
		4.2 La liaison covalente	75
		4.3 La polarisation des liaisons	82
		4.4 Les structures à électrons délocalisés	86
 		CHAPITRE 5 • LES RÉACTIONS ET LEUR MÉCANISME	103
CHAPITRE 1 • LA STRUCTURE DES MOLÉCULES ORGANIQUES	3	5.1 La notion de mécanisme réactionnel	104
1.1 Les éléments constitutifs des composés organiques	4	5.2 Aspects énergétique et cinétique	106
1.2 Les formules développées planes	4	5.3 Aspect électronique	111
1.3 L'isométrie plane	12	5.4 Aspect stéréochimique	119
1.4 Groupes et radicaux	15	5.5 Acidité et basicité	120
 		5.6 Les solvants et leur rôle	123
CHAPITRE 2 • LA GÉOMÉTRIE DES MOLÉCULES ORGANIQUES	23	5.7 Oxydoréduction en chimie organique	125
2.1 Les bases de la stéréochimie	24	 	
2.2 L'orientation des liaisons autour d'un atome	27	CHAPITRE 6 • LA DÉTERMINATION DES STRUCTURES	133
2.3 Les chaînes carbonées	29	6.1 La nature du problème	134
2.4 Les distances interatomiques et les rayons atomiques	40	6.2 Purification de l'échantillon	135
 		6.3 Composition centésimale et formule brute	138
CHAPITRE 3 • LA STÉRÉOISOMÉRIE	47	6.4 Constantes physiques	140
3.1 La chiralité : notion d'énantiométrie	48	6.5 Caractérisation chimique	141
3.2 Les conséquences de la chiralité	53	6.6 Méthodes spectroscopiques	142
3.3 La configuration absolue	56		

CHAPITRE 7 • LA NOMENCLATURE	163	12.3 État naturel	279
7.1 Hydrocarbures	164	12.4 Préparation	279
7.2 Composés à fonctions simples et multiples	169	CHAPITRE 13 • LES DÉRIVÉS HALOGÉNÉS	287
7.3 Composés à fonctions mixtes	179	13.1 Caractères physiques	288
7.4 Nomenclature « grecque »	181	13.2 Réactivité	288
		13.3 Préparations	300
		13.4 Dérivés fluorés	303
		13.5 Termes importants. Utilisations	303
		CHAPITRE 14 • LES COMPOSÉS ORGANOMÉTALLIQUES	311
PARTIE II		14.1 Préparation	313
CHIMIE ORGANIQUE DESCRIPTIVE		14.2 Réactivité	316
Méthodes de préparation	190	CHAPITRE 15 • LES ALCOOLS	328
Écriture des réactions	190	15.1 Caractères physiques	329
CHAPITRE 8 • LES ALCANES	191	15.2 Réactivité	331
8.1 Caractères physiques	192	15.3 État naturel	343
8.2 Réactivité	192	15.4 Préparations	343
8.3 État naturel	198	15.5 Termes importants. Utilisations	347
8.4 Préparations	198	15.6 Thiols	352
CHAPITRE 9 • LES ALCÈNES	206	15.7 Thioéthers	353
9.1 Caractères physiques	207	CHAPITRE 16 • LES PHÉNOLS	361
9.2 Réactivité	207	16.1 Caractères physiques	362
9.3 État naturel	224	16.2 Réactivité	362
9.4 Préparations	224	16.3 État naturel	367
CHAPITRE 10 • LES ALCYNES	234	16.4 Préparations	368
10.1 Caractères physiques	235	16.5 Termes importants. Utilisations	369
10.2 Réactivité	235	CHAPITRE 17 • LES AMINES	374
10.3 Préparations	243	17.1 Caractères physiques	375
CHAPITRE 11 • HYDROCARBURES CYCLIQUES	252	17.2 Réactivité	376
11.1 Caractères physiques	254	17.3 État naturel	387
11.2 Réactivité	256	17.4 Préparations	388
11.3 État naturel	258		
11.4 Préparations	258		
CHAPITRE 12 • LES ARÈNES	263		
12.1 Caractères physiques	265		
12.2 Réactivité	266		

CHAPITRE 18 • LES ALDÉHYDES ET LES CÉTONES	397	CHAPITRE 23 • LES ACIDES AMINÉS	518
18.1 Caractères physiques	398	23.1 Les acides α -aminés	519
18.2 Réactivité	398	23.2 Protéines et peptides	526
18.3 État naturel	416		
18.4 Préparations	416	CHAPITRE 24 • LES LIPIDES – LES TERPÈNES – LES STÉROÏDES	540
		24.1 Les lipides	541
CHAPITRE 19 • LES ACIDES CARBOXYLIQUES ET LEURS DÉRIVÉS	427	24.2 Les terpènes	544
19.1 Caractères physiques	428	24.3 Les stéroïdes	546
19.2 Réactivité	428		
19.3 État naturel	433	CHAPITRE 25 • LA CHIMIE VERTE	551
19.4 Préparations	433	25.1 Les principes de la chimie verte	552
19.5 Les dérivés des acides	435	25.2 L'évaluation de la chimie verte	553
		25.3 Les solvants	554
CHAPITRE 20 • COMPOSÉS À FONCTIONS MULTIPLES ET MIXTES	449	25.4 La catalyse	556
20.1 Composés à fonctions multiples	450	25.5 Vers un monde sans pétrole	558
20.2 Composés à fonctions mixtes	463		
		CHAPITRE 26 • LES GRANDES CLASSES DE RÉACTIONS	564
CHAPITRE 21 • COMPOSÉS HÉTÉROCYCLIQUES	475	26.1 Les intermédiaires de réactions	565
21.1 Hétérocycles à cinq atomes	476	26.2 Les grandes classes de réactions	570
21.2 Hétérocycles à six atomes	482	26.3 Outils de raisonnement en chimie organique	580
21.3 Alcaloïdes. Porphyrines. Composés biologiquement actifs	485		
		Réponses aux questions	604
CHAPITRE 22 • LES GLUCIDES	491	Réponses aux QCM	617
22.1 Classification	492	Solutions des exercices	618
22.2 Structures des oses	493	Problèmes de synthèse	656
22.3 Propriétés chimiques du glucose et des oses simples	502	Lexique	663
22.4 Les osides	505	Index	672

POUR COMMENCER QUELQUES CONSEILS...

de Paul Arnaud

À Anne-Françoise
Paule-Catherine
Anne-Cécile
Véronique
Sophie
Geneviève

À la mémoire
de mes parents

Souvent on juge inutile de lire les avertissements ou les autres textes préliminaires qui se trouvent au début des livres. Je souhaite cependant que vous ayez le courage et la patience de lire celui-ci, car il contient, me semble-t-il, des conseils pour étudier qui pourront vous être utiles. Mais, je voudrais d'abord préciser le contenu et les objectifs de ce livre.

QU'Y A-T-IL DANS CE LIVRE ?

Ce « Cours » n'est pas lié de façon stricte à un programme officiel déterminé. Il propose à tous ceux qui désirent, ou doivent, acquérir une formation de base en chimie organique une initiation relativement large et générale, telle qu'elle est prévue, par exemple, dans certains parcours universitaires (sciences (L1, L2, L3), médecine, pharmacie), dans certains départements des I.U.T. ou dans certaines classes préparatoires aux grandes écoles.

La première partie (chapitres 1 à 7)

Elle contient les « généralités » nécessaires, dans la suite, à une bonne compréhension de la réactivité, c'est-à-dire de la façon dont les composés organiques réagissent dans des conditions données, ou des raisons pour lesquelles ils ne réagissent pas. Cela suppose, au départ, une connaissance suffisante de la structure des molécules, qui fait l'objet des chapitres 1 à 4. Les réactions organiques, bien que très diverses, présentent des traits communs, et la notion de mécanisme introduite au chapitre 5, est à la base d'une organisation rationnelle des données expérimentales.

Cette première partie s'achève par quelques indications répondant à la question « Comment peut-on connaître la structure des molécules que l'on ne voit pas ? » (chapitre 6), et par un résumé des règles permettant de donner un nom à une molécule (chapitre 7).

La seconde partie (chapitres 8 à 26)

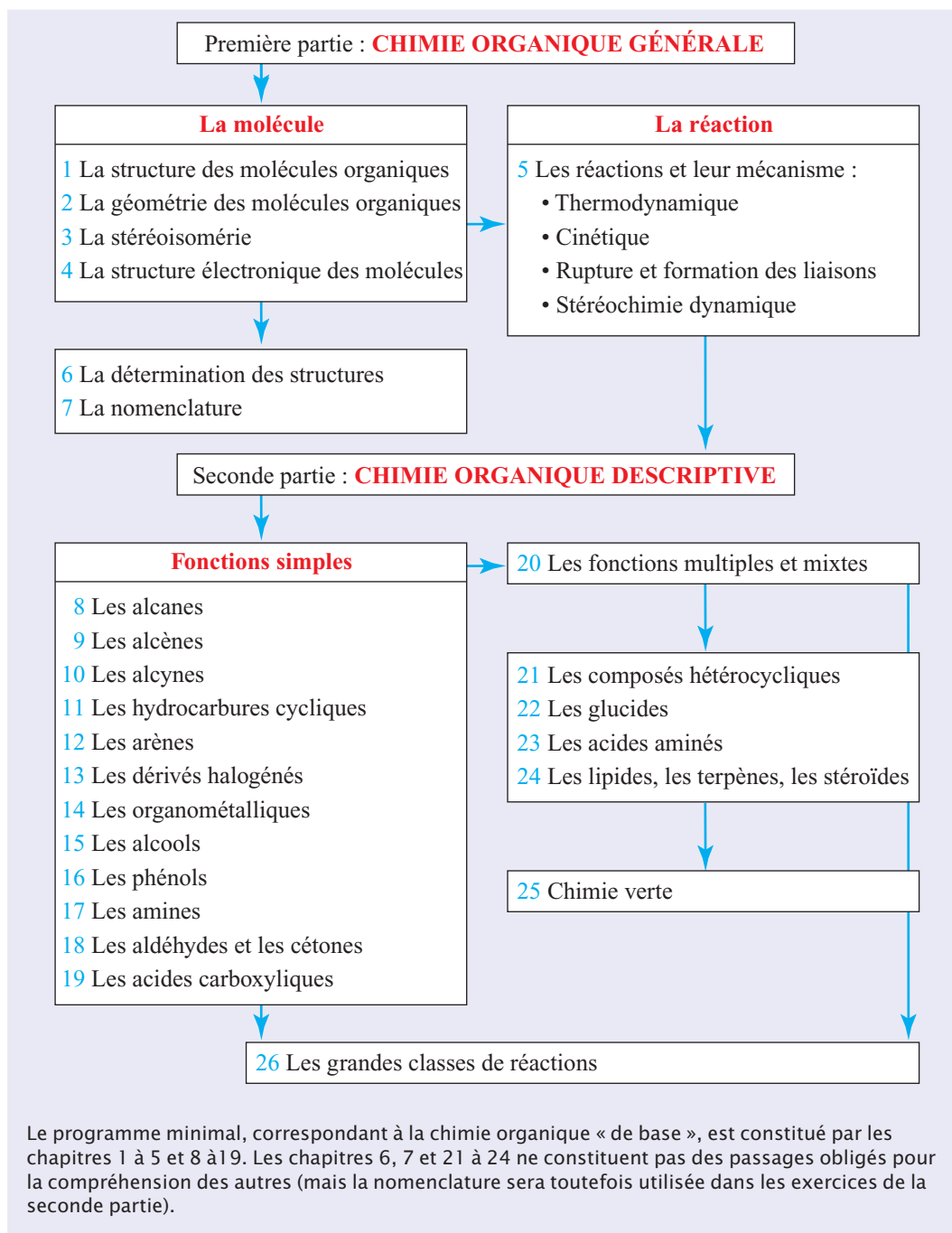
Elle décrit le comportement chimique des composés organiques. Les chapitres 8 à 20 contiennent ce que l'on pourrait appeler la chimie organique de base ; ils illustrent l'existence de relations précises et constantes entre la structure et la réactivité, à partir de la notion fondamentale de groupe fonctionnel.

Les chapitres 21 à 24 traitent de composés plus complexes, souvent présents dans les organismes vivants, végétaux ou animaux.

Le chapitre 25, dédié au concept de « chimie verte » (« green chemistry »), développé aux États-Unis au début des années 1990, donne un aperçu d'une « nouvelle chimie », plus respectueuse de l'environnement et de l'expérimentateur.

Enfin, le chapitre 26 propose, dans un retour sur l'ensemble de cette seconde partie, une autre façon de classer rationnellement les réactions des composés organiques, sur la base de leur « mécanisme », et non plus sur celle du groupe fonctionnel des corps qui y participent.

Ce « Cours » n'exige aucune connaissance préalable de la chimie organique. En revanche, il vous sera utile, voire nécessaire, de posséder déjà certaines notions de chimie physique (structure de l'atome et liaison chimique surtout, mais aussi quelques bases de cinétique et de thermodynamique). Le strict nécessaire sur ces sujets est contenu dans la première partie, principalement dans les chapitres 4 et 5, mais de manière nécessairement très succincte. Vous serez donc peut-être amené(e) à compléter ou à « rafraîchir » vos connaissances dans ces domaines en recourant à un ouvrage de chimie physique.



Le programme minimal, correspondant à la chimie organique « de base », est constitué par les chapitres 1 à 5 et 8 à 19. Les chapitres 6, 7 et 21 à 24 ne constituent pas des passages obligés pour la compréhension des autres (mais la nomenclature sera toutefois utilisée dans les exercices de la seconde partie).

COMMENT TRAVAILLER EFFICACEMENT ?

Peut-être pensez-vous, car on le dit parfois, qu'en chimie il faut « tout apprendre par cœur ». Ne le faites pas ! Cela ne vous mènerait à rien de bon.

Empiler des matériaux n'est pas construire une maison et, de même, accumuler des savoirs, des informations, n'est pas (se) construire des connaissances durables et utilisables.

Apprendre, c'est organiser et structurer les informations reçues. Cela signifie qu'il faut, en permanence, rechercher les relations qui peuvent exister entre ces informations, et les liens qu'elles peuvent avoir avec ce que l'on sait déjà. La mémoire ne retient durablement et ne restitue facilement au moment où on en a besoin, que ce qui a ainsi pris du sens ; une information qui reste isolée va à la dérive et se perd.

Mais cette construction des connaissances ne peut résulter que d'une activité personnelle, irremplaçable, de celui qui apprend, dans laquelle il utilise ses propres modes de pensée. Elle n'existe donc pas « toute faite » dans un livre (ou un cours oral), même bien structuré, à partir duquel ce travail individuel reste à faire.

Pratiquement

- Efforcez-vous (c'est un préalable important) de développer en vous le projet réel d'apprendre la chimie organique, même si, en fait, c'est une nécessité qui vous est plus ou moins imposée...
- Lorsque vous étudiez un point, cherchez toujours à le situer dans un contexte et dans une progression : savoir où l'on va contribue à donner du sens à ce que l'on fait. Pour commencer, prenez effectivement un contact avec l'organisation de ce livre, telle qu'elle est décrite ci-dessus : repérez les parties, les chapitres et les annexes qu'il comporte. Un regard sur la table des matières pourra aussi être utile.
- Pratiquez une lecture active (c'est-à-dire l'analogue de « l'écoute active » d'un cours). Faites réellement exister en vous, représentez-vous en pensée les informations que vous recevez. Confrontez-les avec ce que vous savez déjà (analogies, oppositions, liens de conséquence logique, simple association d'idées...). Pour vous y aider, le texte contient de fréquents renvois à d'autres paragraphes ; ne manquez pas de vous y reporter, même si cela ralentit votre lecture.
- Les questions insérées dans le texte vous donnent des occasions d'utiliser votre acquis pour expliquer par vous-même un fait, établir une relation avec une situation analogue, ou encore anticiper sur la suite. Elles peuvent donc vous entraîner à vous poser des questions et vous aider à réaliser cette structuration indispensable de vos connaissances. Elles constituent une incitation à une attitude active.

Lisez-les et efforcez-vous d'y répondre, au moment où vous les rencontrez (n'attendez pas la fin du chapitre, ce ne sont pas des « exercices »). « Jouez le jeu », et ne vous reportez pas immédiatement aux réponses ; faites réellement le travail de réflexion ou de recherche d'information qui est nécessaire (au besoin, faites des recherches dans d'autres parties du livre, dans un autre livre, dans un cours...). Si vous ne parvenez pas à y répondre, ne passez pas outre, et regardez la réponse donnée ; vous pourrez en avoir besoin ultérieurement. Et si vous avez trouvé une réponse, vérifiez-la ; en cas d'erreur, efforcez-vous de bien comprendre pourquoi vous vous êtes trompé(e) ; l'erreur (comprise et rectifiée) peut être très « formatrice ».

- Ne laissez pas passer une lacune constatée dans les connaissances que vous auriez dû acquérir antérieurement. Une information nouvelle ne peut pas s'intégrer à vos connaissances s'il y manque la pièce du « puzzle » par laquelle elle devrait s'y relier. Si un mot, une définition, un concept auquel il est fait allusion n'a pas pour vous un sens certain et parfaitement clair, arrêtez-vous et cherchez les informations qui vous manquent (l'index alphabétique pourra vous y aider).

En bref, n'absorbez pas ce cours passivement. Efforcez-vous de demeurer concentré(e) et actif(ve), ayez une pensée critique toujours en alerte, trie, classez ordonnez... Ce travail se traduira utilement sous la forme de notes personnelles, de résumés ou de fiches, efficaces dans la mesure où ce seront les vôtres, à l'image de votre forme de pensée (c'est pour vous laisser le bénéfice de ce travail irremplaçable que ce livre ne contient pas de résumés).

Si vous travaillez avec ardeur, et surtout avec méthode, vous parviendrez certainement à de bons résultats. Si cependant vous rencontriez des difficultés que vous ne puissiez surmonter seul(e), et si vous ne trouviez pas autour de vous une « personne-ressource » qui pourrait vous aider, n'hésitez pas à nous en faire part, en nous écrivant.

Bon courage !

Paul Arnaud

Symboles et abréviations

c	Concentration massique	ν	Vitesse de réaction
e	Charge de l'électron	Z	Configuration « Zusammen »
E	Configuration « Entgegen »	[α]	Pouvoir rotatoire spécifique
Ea	Énergie d'activation	δ	Déplacement chimique (RMN)
h	Constante de Planck		Charge fractionnaire
Hz	Hertz (cycle/seconde)	ε	Coefficient d'extinction
J	Constante de couplage (RMN)	λ	Longueur d'onde
k	Constante de vitesse (cinétique)	μ	Moment dipolaire
M	Masse molaire	ν	Fréquence
r	Rayon de covalence	[]	Concentration (mol · L ⁻¹)
R	Rayon de Van der Waals	$\rightleftharpoons$	Équilibre chimique
R	Configuration « Rectus »	$\leftrightarrow$	Mésomérie
S	Configuration « Sinister »	*	(ou rel) Configuration relative
T	Transmittance	UV	Ultraviolet
T	Température (Kelvin)	IR	Infrarouge
		RMN	Résonance magnétique nucléaire

Électronégativités de quelques éléments (selon Pauling)

Aluminium	1,61	Chlore	3,16	Phosphore	2,19
Azote	3,04	Fluor	3,98	Plomb	1,85
Bore	2,04	Hydrogène	2,20	Potassium	0,82
Brome	2,96	Iode	2,66	Silicium	1,90
Cadmium	1,69	Lithium	0,98	Sodium	0,93
Calcium	1,00	Magnésium	1,25	Soufre	2,58
Carbone	2,55	Oxygène	3,44		

Mode d'emploi de l'ouvrage

LE COURS

**LA STRUCTURE
DES MOLÉCULES ORGANIQUES**

**CHAPITRE
1**

PRÉALABLES

- Existence des atomes, et des molécules formées par un assemblage organisé d'atomes, unis par des « liaisons chimiques »
- Notion de valence
- Notions d'élément chimique, et de familles d'éléments
- Existence des réactions chimiques, vues comme une modification de l'état de liaison des atomes, et leur réarrangement dans une nouvelle distribution
- Notion d'équilibre chimique

MOTS-CLÉS

- Acyclique (série —, composé —)
- Chaîne linéaire, ramifiée, cyclique, saturée, non saturée
- Fonction ; groupe fonctionnel
- Formule brute
- Formule développée plane
- Isomérie (plane)
- Trisom simple, multiple
- Primaire, secondaire, tertiaire, quaternaire (carbone —, radical —)
- Radical ; radical libre
- Série homologue
- Tautomérie

ALVSRQ

La formule brute C_4H_8O peut correspondre à un composé gazeux, caractérisé par une température d'ébullition égale à $-24\text{ }^{\circ}\text{C}$, ou liquide ayant une température d'ébullition de $78\text{ }^{\circ}\text{C}$ dans les conditions normales de température et de pression. Expliquez.

Les composés organiques ont parfois des formules compliquées, qui peuvent « faire peur ». Certaines de celles-ci qui apparaissent dans les chapitres 21 et 22 en sont des exemples, mais... Il y a plus ! Le but de ce chapitre est de vous montrer que, simples ou compliquées, les formules des composés organiques sont construites selon les mêmes principes généraux, et qu'il n'y a rien là de vraiment difficile. Il introduit, entre autres, un certain vocabulaire et des conventions d'écriture qui seront fréquemment utilisés dans la suite, et avec lesquels vous devez impérativement vous familiariser.

3

Les **préalables** à connaître avant de débiter les chapitres

Les **mots-clés** sont référencés

Les **#ALVSRQ**
(Après Lecture Vous Saurez Répondre à la Question)

Des **exemples** pour mieux comprendre

Exemples

Le couple des deux énantiomères **A** et **B** dans l'exemple précédent est désigné comme (2*R**,3*R**)-2,3,4-trihydroxybutanal, ou comme (rel-2*R*,3*R*)-2,3,4-trihydroxybutanal.

Le couple formé par les deux énantiomères *R,S* et *S,R* dans lesquels les deux carbones asymétriques ont des configurations *différentes*, est le couple « *anti* ». Il est identifié en faisant précéder le nom du composé de (*R**,*S**), ou de (rel-*R,S*).

Exemples

Le couple des deux énantiomères **C** et **D** dans l'exemple précédent est désigné comme (2*R**,3*S**)-2,3,4-trihydroxybutanal, ou comme (rel-2*R*,3*S*)-2,3,4-trihydroxybutanal.

Dans le couple (*R**,*R**) la configuration des deux carbones asymétriques est la même, mais elle peut être soit *R,R* soit *S,S*. De même, l'appellation (*R**,*S**) signifie que les deux carbones asymétriques n'ont pas la même configuration, mais elle n'indique pas lequel est *R* et lequel est *S*.

61

Des **renvois en marge**

Des **tableaux de synthèse**

Des **mis en garde** pour éviter les pièges

Chapitre 2 • La géométrie des molécules organiques

Figure 2.3 La molécule de méthane représentée à l'aide de modèles moléculaires.

a) Le montage « compact » donne une image de la forme réelle de la molécule.

b) Le montage « éclaté » n'est pas conforme au réel, mais il montre plus clairement les angles des liaisons.

L'utilisation de modèles moléculaires est très efficace pour aider à comprendre la stéréochimie. À défaut de disposer de « vrais » modèles, on peut très efficacement en fabriquer avec des moyens artisanaux (bouchons de liège ou boules de coton pour les atomes, fil de fer ou cure-dents pour les liaisons...). Il faut respecter, au moins approximativement, les angles de liaisons indiqués dans la suite mais dans la plupart des cas les différences de rayon entre les atomes peuvent être ignorées.

■ **Simulation informatique**

L'informatique permet de visualiser sur l'écran d'un ordinateur des représentations spatiales très exactes de molécules très complexes et même de les faire tourner sur elles-mêmes afin de les voir sous des angles différents.

2.2 L'ORIENTATION DES LIAISONS AUTOUR D'UN ATOME

L'orientation spatiale des liaisons qui forme un atome avec ses plus proches voisins constitue sa **configuration**. Les données les plus importantes pour la chimie organique, telles qu'elles peuvent être prévues par les règles de Gillespie ou par la théorie de l'hybridation, sont résumées dans les tableaux suivants.

Tableau 2.1 : Orientation des liaisons autour de l'atome de carbone

Les principaux groupements fonctionnels		
État d'hybridation du carbone		
Carbone saturé (4 liaisons simples) Exemple : CH_4	sp^3	Orientation tétraédrique $\alpha = 109^\circ 28'$
Carbone éthylinique (1 liaison double et 2 liaisons simples) Exemple : $\text{C}=\text{CH}_2$	sp^2	Orientation coplanaire $\alpha = 120^\circ$

27

Retrouvez sur www.dunod.com

- des exercices supplémentaires corrigés
- un labo-reportage d'expérimentations
- un focus molécules
- une sélection de sites spécialisés

Utilisations des alcanes

Les alcanes les plus importants sont ceux qui se trouvent dans la nature : gaz naturel et pétroles, mélanges complexes d'un très grand nombre d'hydrocarbures différents. Leur intérêt comme sources d'énergie (on dit parfois qu'ils contiennent une « énergie fossile ») a déjà été évoqué plus haut. Mais ils constituent aussi une source, directe ou indirecte, de matières premières pour de très nombreuses fabrications (matières plastiques, textiles synthétiques, détergents, etc.). La *pétrochimie* est l'ensemble des opérations de séparation, de raffinage et de transformation des constituants du pétrole brut, en vue de leur valorisation. Il s'agit d'un secteur majeur de la « très grosse » industrie chimique, la quantité de produits traités se chiffrant annuellement, en France seulement, en centaines de millions de tonnes.

L'essentiel

- Les alcanes répondent à la formule générale C_nH_{2n+2} . Les liaisons C—C et C—H qui les composent étant faibles et peu polarisées, les alcanes sont très peu réactifs.
- Par action de $halogènes (F_2, Cl_2, Br_2, \dots)$ à haute température ou en présence de rayonnements UV ils peuvent subir des réactions non sélectives d'halogénéation par un mécanisme de Substitution Radicalaire en chaîne qui s'accomplit selon un mécanisme en trois phases : amorçage, propagation, terminaison.

Des **encadrés** pour approfondir certaines notions du cours

Des **remarques** qui apportent un complément d'information

L'**essentiel** : ce qu'il faut retenir du cours

Des **encadrés historiques, scientifiques ou culturels**

Bien que l'hydrogène soit *a priori* un élément peu caractéristique des molécules organiques, les spectres de résonance protonique fournissent un grand nombre d'informations sur la structure de ces molécules. La suite se concerne que la résonance du proton de l'H.

L'imagerie par résonance magnétique (IRM)



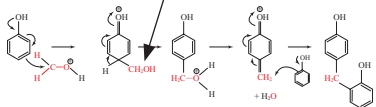
Cliché IRM d'un pied

Le principe IRM (ou imagerie par résonance magnétique) repose sur celui de la résonance magnétique nucléaire. La partie du corps du patient à étudier est placée dans un champ magnétique puissant de façon à ce que tous les atomes d'hydrogène s'orientent dans la même direction : ils sont alors excités par des ondes radio. À l'arrêt de cette stimulation, les atomes restituent l'énergie accumulée en produisant un signal qui est enregistré et converti en image dont l'intensité des tâches est fonction du nombre de noyaux d'hydrogène et de leur environnement.

L'IRM étudie avec une grande précision de nombreux organes tels que le cerveau, la colonne vertébrale et les tissus mous. C'est une technique qui est d'une grande utilité lorsqu'une analyse très fine est nécessaire et que certaines lésions ne sont pas visibles sur les radiographies classiques. Elle permet de faire des images en coupes dans différents plans et de reconstruire en trois dimensions la structure analysée.

Des **QCM** et des **exercices** à la fin de chaque chapitre (les solutions sont à la fin de l'ouvrage)

De **la couleur** pour mieux suivre et comprendre les réactions



Question 16.E

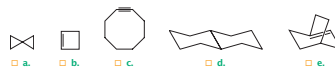
Le phénol peut également réagir avec le formaldéhyde en milieu basique pour conduire au même résultat qu'en milieu acide. Écrire le mécanisme.

L'ENTRAÎNEMENT

QCM

Les réponses se trouvent à la page 617.

1. Cochez les molécules qui ne vous paraissent pas possibles :



2. Cochez les réponses exactes

Les cycloalcanes

- ☐ a. peuvent être obtenus par oxydation des alcènes
- ☐ b. sont très réactifs chimiquement
- ☐ c. sont présents dans le pétrole
- ☐ d. peuvent subir des substitutions radicalaires

3. Cochez les réponses exactes

- ☐ a. La chaleur de combustion du cyclohexane est supérieure à celle du cyclopropane.
- ☐ b. L'enthalpie de combustion augmente avec la tension de cycle.
- ☐ c. Le cyclopropane peut être transformé en propane par hydrogénation catalytique.
- ☐ d. Le cyclohexane peut être obtenu par réduction du benzène.

4. Cochez les réponses exactes

- ☐ a. L'addition sur le cyclohexène de Cl_2 en présence de lumière conduit au dichlorocyclohexane.
- ☐ b. L'action de l'ozone suivie d'un traitement réducteur (Zn) sur un cyclohexène produit un dialdéhyde linéaire.
- ☐ c. L'addition de Br_2 sur le cyclopropane conduit au dibromocyclopropane.

EXERCICES

Les solutions se trouvent à la page 633.

Les **règles de nomenclature**, permettant de faire correspondre réciproquement un nom et une formule, sont exposées dans le chapitre 7 (pour les stéréoisomères au chapitre 3).

11-a Quel est le comportement des réactifs suivants vis-à-vis du cyclopropane ? Donner le produit majoritaire de chacune des réactions.

- Br_2
- HCl
- H_2, Ni

Des **questions** dans le cours pour en vérifier sa compréhension

PREMIER CONTACT AVEC LA CHIMIE ORGANIQUE

LA CHIMIE ORGANIQUE AU SEIN DE LA CHIMIE

La chimie a pour objet de décrire, expliquer et prévoir les **transformations de la matière**, qui peuvent s'observer lorsque des substances différentes sont en présence, et qu'il se produit entre elles une **réaction**. Elle est traditionnellement divisée en trois grandes parties : chimie physique (ou **générale**), **chimie organique** et **chimie minérale** (ou **inorganique**).

La chimie physique étudie, dans leurs aspects généraux, la structure et les états de la matière, ainsi que les manifestations et les lois des réactions chimiques, du point de vue thermodynamique et du point de vue cinétique.

La chimie organique et la chimie minérale constituent les deux volets de la chimie descriptive qui, comme son nom l'indique, décrit dans toutes leurs particularités les propriétés des corps connus. La première partie traite des composés du carbone et la seconde traite des composés que forment entre eux tous les autres éléments, ainsi que des corps simples. Quelques composés simples du carbone (les deux oxydes CO et CO₂, les carbonates, les cyanures, les carbures) sont toutefois considérés comme minéraux.

La chimie organique est la chimie des composés du carbone

Contrairement à ce que l'on pourrait penser *a priori*, le domaine de la chimie organique est beaucoup plus vaste que celui de la chimie minérale. En effet, le carbone peut se lier à lui-même de façon presque indéfinie, pour former des enchaînements extrêmement variés. Il suffit alors de quelques autres éléments (le plus souvent H, O et N seulement) pour former avec lui des millions de molécules différentes, dont la masse moléculaire peut atteindre 100 000 ou même 1 000 000 ; on parle alors de « macromolécules ».

Tous les autres éléments (soit une centaine environ), malgré leur diversité, ne forment qu'un nombre beaucoup plus restreint de composés, dont les masses moléculaires sont limitées à des valeurs assez faibles (moins de 300 pour la plupart).

Les raisons de la discrimination « organique-minéral »

Cette division de la chimie en « organique » et « minérale » (souvent désignée comme « inorganique ») peut paraître bien arbitraire dans la mesure où les composés du carbone, ainsi mis à part, obéissent en fait de façon tout à fait normale aux lois générales de la chimie, tout comme les composés qui ne contiennent pas cet élément. Pourquoi alors cette discrimination ?



chap. 1

Son origine est d'abord historique. Si on se réfère à l'étymologie des deux termes, la chimie organique aurait pour objet l'étude des substances qui constituent les organismes vivants (végétaux et animaux) et la chimie minérale celle des substances que l'on trouve dans le règne minéral (sol et sous-sol, atmosphère).

Cette distinction, et même cette opposition, entre le vivant et l'inanimé, qui régna pendant des siècles sur la chimie, était à l'origine surtout imprégnée d'idées philosophiques plutôt que scientifiques. L'élaboration par les organismes vivants de leur propre substance, par des processus que l'on ne savait pas reconstituer artificiellement (et qui ne peuvent d'ailleurs encore pas l'être intégralement) semblait exiger l'intervention d'une mystérieuse « force vitale », dont les chimistes ne disposaient pas.

Cette idée prévalut jusqu'au début du XIX^e siècle, époque où furent réalisées les premières synthèses artificielles de composés connus jusqu'alors exclusivement comme produits naturels (préparation de l'urée par Wöhler, en 1828, à partir de cyanate d'ammonium, composé typiquement minéral). On s'aperçut alors que les composés organiques, même d'origine naturelle, ne recelaient aucun mystère particulier, obéissant à toutes les lois classiques de la chimie et qu'il n'y avait aucune différence fondamentale entre eux et les composés minéraux.

La synthèse des composés organiques fit ensuite des progrès très rapides. Non seulement on reconstitua en laboratoire un grand nombre de composés d'abord identifiés à l'état naturel, mais on fabrique de toutes pièces des composés « organiques » (c'est-à-dire des composés du carbone) qui n'ont jamais existé dans la nature. On estime que le nombre de composés organiques connus et « répertoriés » était de 12 000 en 1880, 150 000 en 1910, 500 000 en 1940, et qu'il dépasse 7 millions de nos jours. Dès lors, pourquoi continue-t-on à appeler « organiques » des composés purement synthétiques, et pourquoi la chimie ne s'est-elle pas unifiée ?

En fait, des raisons objectives, fondées sur des réalités observables, justifient la persistance de nos jours de la distinction entre minéral et organique. À divers égards, en effet, les composés organiques et leurs réactions peuvent être « opposés » à leurs homologues minéraux. Les principaux points sur lesquels ils s'opposent sont résumés dans le tableau ci-contre.

Tableau 0.1 : Particularisme des composés organiques et des composés minéraux

Les composés organiques (composés du carbone) et les composés minéraux (composés des autres éléments), ainsi que les réactions auxquelles les uns et les autres donnent lieu, présentent des particularismes très marqués. Ceux-ci sont tous, plus ou moins directement, liés à la nature des liaisons mise en cause dans les deux cas. La position médiane du carbone dans la classification périodique des éléments, et dans l'échelle des électronégativités, a pour conséquence que la chimie organique est essentiellement une chimie de composés covalents (liaisons non, ou peu, polarisées).	
LES COMPOSÉS ORGANIQUES	LES COMPOSÉS MINÉRAUX
• Sont formés de liaisons covalentes, ou à caractère covalent dominant.	• Sont souvent formés de liaisons ioniques, ou à caractère ionique dominant.
• Sont rarement solubles dans l'eau, et encore plus rarement dans des électrolytes.	• Sont souvent des électrolytes, solubles dans l'eau.
• Ont souvent des points de fusion et d'ébullition relativement bas, beaucoup sont des liquides à la température ordinaire.	• Ont souvent des points de fusion et d'ébullition élevés : beaucoup sont des solides cristallisés à la température ordinaire.
• Ont le plus souvent une masse volumique voisine de l'unité.	• Ont des masses volumiques variables et souvent grandes (métaux).
• Sont facilement décomposés par la chaleur ; peu résistent à une température supérieure à 500 °C.	• Ont généralement une grande stabilité thermique (matériaux réfractaires).
• Sont presque tous combustibles.	• Sont rarement combustibles.
LES RÉACTIONS ORGANIQUES	LES RÉACTIONS MINÉRAUX
• Sont souvent lentes, réversibles et incomplètes.	• Sont souvent rapides et totales.
• Ont le plus souvent des effets thermiques faibles (faible différence d'énergie entre état initial et état final).	• Ont souvent des effets thermiques forts (exothermiques ou endothermiques).

LA CHIMIE ORGANIQUE AU QUOTIDIEN

La chimie organique est une réalité concrète et quotidienne, pour ceux qui la pratiquent ou la font, dans un laboratoire ou dans une usine (chimiste « organiciens », qu'ils soient chercheurs, ingénieurs, techniciens...) mais aussi pour chacun de nous, sans que nous ayons toujours conscience de son importance.

La recherche

Dans le domaine de la recherche fondamentale, qui a pour objectif de faire progresser les connaissances, les principaux axes de développement de la chimie organique sont :

- L'approfondissement et l'affinement de nos connaissances sur les relations qui existent entre la structure moléculaire et la réactivité, et sur le « mécanisme » des réactions, à l'échelle moléculaire. Sur ces points, les progrès consistent à pouvoir expliquer et rationaliser de mieux en mieux les données de l'expérience, à connaître comment et pourquoi les réactions se produisent (ou ne se produisent pas) et par là à devenir capable également de prévoir les réactions possibles et leur résultat ;
- Le développement des méthodes de synthèse : extension du champ d'application de réactions connues, découvertes de nouvelles réactions, construction de molécules jusqu'alors inconnues, et de plus en plus compliquées, soit en raison de propriétés intéressantes qu'on leur suppose, soit même par pur plaisir intellectuel et esthétique ;
- L'isolement de composés naturels, végétaux en particulier, et l'établissement de leur structure, en vue d'en compléter l'inventaire, mais aussi d'élucider les mécanismes par lesquels s'effectue leur « biosynthèse » dans les organismes vivants et ainsi mieux connaître les fondements chimiques de la vie.

Les avancées très importantes réalisées dans ces diverses directions au cours des dernières décennies ont été rendues possibles par le perfectionnement des moyens analytiques permettant l'isolement, la purification et l'identification des composés organiques, sur des quantités de plus en plus réduites (de l'ordre du milligramme). Ces opérations s'effectuent à l'aide d'un appareillage très perfectionné (et très coûteux), faisant de plus en plus appel à l'informatique.



chap. 6

En définitive, le chimiste organicien de laboratoire partage l'essentiel de son temps entre trois activités : la synthèse, l'isolement et l'identification des produits qu'il a préparés et la documentation bibliographique (tenue à jour de ses connaissances, lecture des revues spécialisées dans lesquelles sont publiés continuellement les résultats des recherches poursuivies dans le monde entier).

Dans le domaine de la **recherche appliquée** ; on s'efforce essentiellement soit de trouver des produits ou des matériaux nouveaux, susceptibles d'applications particulières, soit d'améliorer les procédés de fabrication et d'en abaisser le coût (passage de l'échelle du laboratoire à celle de la production industrielle, amélioration des rendements, recherche d'une synthèse artificielle permettant de produire à moindre prix un produit naturel, etc.).

Les applications

Filles d'une recherche qui poursuit continuellement ses efforts, les applications pratiques de la chimie organique sont déjà innombrables et l'industrie correspondante, qui va de la production des grandes matières premières par millions de tonnes/an à la chimie « fine » des médicaments ou des parfums, tient une place économique considérable. Il est sans doute superflu d'insister sur l'importance, dans notre monde moderne et notre vie quotidienne, des produits énumérés ci-dessous, dans une liste qui ne saurait être exhaustive.

Tableau 0.2 : Les produits liés à la chimie

- Carburants et autres combustibles liquides (fiouls, mazouts), sources d'énergies calorifiques comme d'énergie mécanique.
- Matières plastiques et élastomères (caoutchoucs synthétiques).
- Peintures et vernis.
- Textiles synthétiques (rayonne, nylon, orlon, tergal, rilsan, etc.).
- Colorants.
- Savons et détergents.
- Insecticides et produits phytosanitaires (fongicides, pesticides), destinés à protéger les cultures des parasites, rongeurs, insectes et maladies.
- Médicaments de synthèse (antibiotiques, antihistaminiques, anti-tumoraux, contraceptifs, etc).
- Édulcorants (remplaçant le sucre).
- Cosmétiques et parfums.
- Explosifs.

La chimie organique est donc constamment présente dans notre vie quotidienne (santé, vêtements, habitation, énergie et transports, alimentation, etc.) sans oublier qu'en outre elle est fondamentalement impliquée dans la vie elle-même, puisqu'elle règle tout le fonctionnement cellulaire des organismes vivants : activité musculaire et nerveuse, digestion, respiration, reproduction, odorat, goût, et même activité cérébrale.

On ne saurait, pour autant, passer sous silence que, si nous devons à la chimie organique bien des progrès et des améliorations de nos conditions de vie, il existe aussi des conséquences moins heureuses de l'état de développement où elle a été portée. Il s'agit évidemment des multiples problèmes de pollution par des composés organiques (insecticides présents dans la graisse des pingouins du pôle Nord, action du fréon sur la couche d'ozone, pollution des lacs et rivières par les détergents ou les rejets industriels, etc.). Mais est-ce la faute de la chimie organique ou celle des hommes, et de l'usage qu'ils en font ?

Après ce regard circulaire rapide sur les divers aspects de la chimie organique, sa définition originelle peut paraître bien lointaine. On peut cependant observer que les matières premières de ces fabrications si diverses conservent presque toutes, plus ou moins directement, deux origines principales : la houille et le pétrole, qui proviennent de la transformation de végétaux préhistoriques. Il est donc possible de dire que tous ces composés conservent en définitive une origine « organique », au sens étymologique et originel du terme.

Chimie organique générale

Si l'on veut pouvoir comprendre la chimie organique, et interpréter les données de l'expérience concernant la réactivité, on ne peut aborder directement l'étude des réactions des composés organiques.

Ces réactions, leur existence et leur résultat, sont déterminés par la **structure des molécules**, qu'il faut donc connaître, et que l'on peut envisager de deux points de vue complémentaires : *géométrie* et *électronique*.

On a d'autre part besoin d'un **langage**, et il faut donc également connaître les conventions (internationales) utilisées pour représenter cette structure, et pour donner un nom à un composé.

Enfin, les **lois générales des réactions chimiques**, exprimées par la *cinétique* et la *thermodynamique*, s'appliquent entièrement aux réactions organiques, et apportent des éléments essentiels à leur interprétation, notamment en termes de *mécanisme réactionnel*. Leur connaissance préalable est donc aussi une nécessité.

Cette première partie a pour objet d'installer ces préalables et de préparer une étude « intelligente » de la chimie organique descriptive. Elle comporte, en complément, quelques indications sur les méthodes et les techniques qui permettent d'identifier un composé organique et d'établir la structure de sa molécule.

LA STRUCTURE DES MOLÉCULES ORGANIQUES

1

CHAPITRE

PRÉALABLES

- ▮ Existence des atomes, et des molécules formées par un assemblage organisé d'atomes, unis par des « liaisons chimiques »
- ▮ Notion de valence
- ▮ Notions d'élément chimique, et de familles d'éléments
- ▮ Existence des réactions chimiques, vues comme une modification de l'état de liaison des atomes, et leur réarrangement dans une nouvelle distribution
- ▮ Notion d'équilibre chimique

MOTS-CLÉS

- | | |
|---|---|
| ▮ Acyclique (série —, composé —) | ▮ Liaison simple, multiple |
| ▮ Chaîne linéaire, ramifiée, cyclique, saturée, non saturée | ▮ Primaire, secondaire, tertiaire, quaternaire (carbone —, radical —) |
| ▮ Fonction ; groupe fonctionnel | ▮ Radical ; radical libre |
| ▮ Formule brute | ▮ Série homologue |
| ▮ Formule développée plane | ▮ Tautomérie |
| ▮ Isomérie (plane) | |

#ALVSRQ

La formule brute C_2H_6O peut correspondre à un composé gazeux, caractérisé par une température d'ébullition égale à $-24\text{ }^{\circ}\text{C}$, ou liquide ayant une température d'ébullition de $78\text{ }^{\circ}\text{C}$ dans les conditions normales de température et de pression. Expliquer.

Les composés organiques ont parfois des formules compliquées, qui peuvent « faire peur ». Certaines de celles qui apparaissent dans les chapitres 21 et 22 en sont des exemples, mais... il y a pire !

Le but de ce chapitre est de vous montrer que, simples ou compliquées, les formules des composés organiques sont construites selon les mêmes principes généraux, et qu'il n'y a rien là de vraiment difficile. Il introduit, entre autres, un certain vocabulaire et des conventions d'écriture qui seront fréquemment utilisés dans la suite, et avec lesquels vous devez impérativement vous familiariser.

À ce stade, aucune hypothèse ou aucun modèle particulier concernant la nature de la liaison chimique n'est nécessaire.

1.1 LES ÉLÉMENTS CONSTITUTIFS DES COMPOSÉS ORGANIQUES

Les formules les plus compliquées, formées de plusieurs centaines et même parfois plusieurs milliers d'atomes, ne comportent le plus souvent qu'un très petit nombre d'éléments différents. Beaucoup de composés organiques ne renferment que du carbone et de l'hydrogène, et il est rare qu'une molécule organique comporte plus de quatre ou cinq éléments différents.

Les *éléments constitutifs* des molécules organiques sont, par ordre de fréquence décroissant :

- les quatre éléments **C, H, O, N** (par définition C est toujours présent),
- les non-métaux tels que Cl, Br, I, S, P, As...
- des métaux tels que Na, Li, Mg, Zn, Cd, Pb, Sn...

Question 1.A

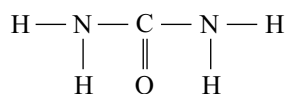
Quels caractères différencient les métaux et les non-métaux ?
Comment se placent les uns et les autres dans le tableau de la classification périodique ? À quelles familles appartiennent Cl, Br et I ? Na et Li ?

La *formule brute* d'un composé organique (par exemple, $C_6H_{11}Cl$) n'a que peu d'intérêt. On a toujours besoin de connaître la façon dont les atomes constitutifs de la molécule sont liés les uns aux autres ; il y a en effet le plus souvent plusieurs arrangements possibles non équivalents pour les mêmes atomes, donc pour la même formule brute. De là résulte la nécessité de *formules développées*, qui explicitent cette disposition interne des atomes.

Exemple : pour l'urée,



Formule brute

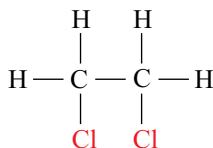


Formule développée

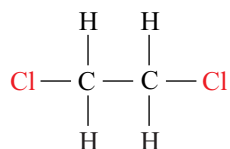
1.2 LES FORMULES DÉVELOPPÉES PLANES

Une formule est évidemment toujours « plane », puisqu'elle se matérialise sur la surface plane d'une feuille de papier. On appelle en fait *formule plane* une formule correspondant à une sorte de projection plane de la molécule, qui, elle, se développe dans l'espace. Une telle formule a donc pour seul objet de montrer l'ordre dans lequel les atomes se suivent et sont liés les uns aux autres. Mais elle n'a *aucune prétention de représenter la géométrie réelle* de la molécule (question qui sera envisagée dans le chapitre 2).

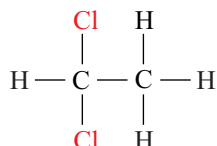
Ainsi la formule



apporte l'information que cette molécule est formée de deux carbones directement liés l'un à l'autre, et portant chacun un chlore et deux atomes d'hydrogène. On pourrait tout aussi valablement l'écrire :



puisque le mode d'enchaînement des atomes reste le même. Par contre, la formule :



serait celle d'une autre molécule, car l'enchaînement n'est pas le même (un carbone portant trois hydrogène lié à un autre carbone portant deux chlore et un hydrogène).

La seule règle à suivre pour écrire (construire) des formules planes exactes est de « donner » à chaque atome un nombre de liaisons égal à sa valence. Le carbone est normalement tétravalent, sauf de rares exceptions qui ne seront pas envisagées ici ; il devra donc toujours apparaître dans les formules de molécules (le cas des ions est différent) avec quatre liaisons. L'hydrogène est monovalent, l'oxygène divalent et l'azote trivalent :

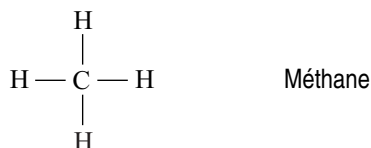


1.2.1 Chaînes carbonées

Afin d'apprendre à construire des formules correspondant à des molécules de plus en plus compliquées, le problème sera tout d'abord limité à celles qui ne contiennent que les deux seuls éléments C et H, c'est-à-dire aux molécules d'*hydrocarbures*.

a) Liaisons simples

Avec *un seul* C, il n'y a qu'une seule structure convenable :

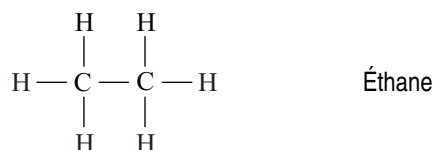


C'est la formule du méthane, le plus simple des composés organiques.

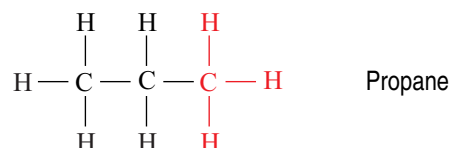
Question 1.B

Avant de lire la suite, essayez de voir par vous-même de quelle(s) manière(s) pourraient être assemblés deux atomes de carbone et six atomes d'hydrogène (réponse dans la suite du texte).

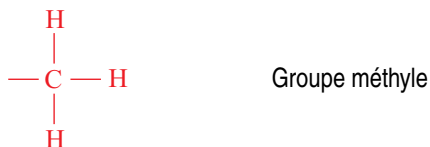
Avec *deux* C, qui ne peuvent être réunis par un H puisque H est monovalent, et doivent donc nécessairement être directement liés l'un à l'autre, il n'y a encore qu'une possibilité :



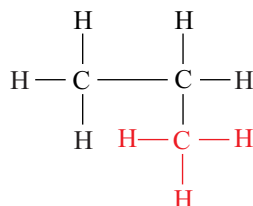
Avec *trois* C, il en est encore de même :



Si l'on compare ces trois formules, il apparaît que l'on passe de l'une à la suivante (on dit d'un *terme* de la *série* au suivant) en remplaçant un H par un groupe



En partant du méthane, il n'y a qu'une seule possibilité de remplacement, bien qu'il y ait quatre H remplaçables, par raison de symétrie (le résultat est identique, quel que soit celui des quatre H qui est remplacé). En partant de l'éthane on pourrait par contre penser qu'il y a deux possibilités, selon que l'on remplace l'un des deux H « terminaux » (comme on l'a fait ci-dessus) ou l'un des quatre H « latéraux ». Mais la nouvelle formule obtenue,

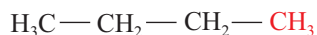


décrit le même enchaînement d'atomes que la première (un C portant deux H entre deux C en portant chacun trois), et les deux formules sont donc équivalentes. Il n'y a donc qu'une seule formule développée pour la formule brute C_3H_8 .

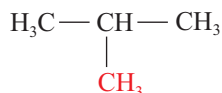
Ces formules développées deviennent vite encombrantes et peu lisibles lorsque les molécules se compliquent. On utilise donc le plus souvent des formules *semi-développées* :

Méthane	CH_4
Éthane	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$
Propane	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$

Pour continuer la série, et passer au terme contenant quatre C, on peut appliquer la « règle » dégagée plus haut, et remplacer par un groupe —CH_3 l'un des H du propane. Mais il est manifeste qu'il y a ici deux possibilités réellement distinctes, selon que la substitution concerne un H de l'un des deux groupes CH_3 , ou du groupe CH_2 central :



Butane



Méthylpropane (ou Isobutane)

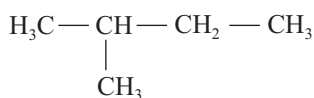
Ces deux formules diffèrent par le mode d'enchaînement des atomes, et pas seulement par la façon dont elles sont écrites. Cependant, elles correspondent toutes les deux à la même formule brute : C_4H_{10} . On dit que ces deux composés différents sont **isomères** l'un de l'autre, ou encore qu'il y a **isomérisation** entre eux. Une telle situation est très fréquente et l'isomérisation, sous ses différentes formes, fera l'objet de développements ultérieurs.



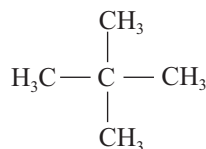
Passant maintenant au terme à cinq atomes de carbone, par le remplacement, de toutes les façons possibles, d'un H par un —CH_3 dans le butane et dans l'isobutane, on trouve trois formules réellement différentes et trois seulement :



Pentane



Méthylbutane (ou Isopentane)



Diméthylpropane (ou Néopentane)

Il y a donc trois isomères de formule C_5H_{12} .

L'ensemble des règles qui permettent de nommer les molécules en précisant l'enchaînement des atomes est nommée nomenclature. Elle sera expliquée dans le chapitre 7.



Question 1.C

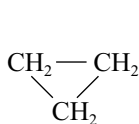
Essayez réellement, par écrit, de remplacer un H par un groupe CH_3 , de toutes les manières possibles, dans le butane puis dans le méthylbutane. Vérifiez par vous-même qu'après avoir éliminé les formules faisant « double emploi » il ne reste que trois isomères en C_5H_{12} .

Les molécules qui peuvent être écrites entièrement sur une seule ligne et ne comportent pas de groupes substituants sur le côté (comme celles du butane et du pentane) sont dites à **chaîne linéaire**. Celles qui comportent des « substituants » sur le côté (comme celles du méthylpropane, du méthylbutane ou du diméthylpropane) sont dites à **chaîne ramifiée**. Les composés à chaîne linéaire ou ramifiée appartiennent à la série des composés **acycliques**.

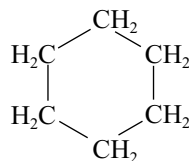
Il existe également des chaînes **cycliques**, refermées sur elles-mêmes comme des anneaux. Les composés correspondants constituent la *série cyclique*. Il faut évidemment un minimum de trois

atomes de carbone pour former une chaîne cyclique, mais il n'y a pas de limite supérieure ; on connaît des cycles de plusieurs dizaines d'atomes de carbone, et il pourrait, *a priori*, en exister de plus grands.

Exemples



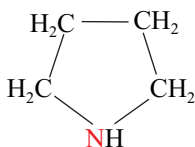
Cyclopropane



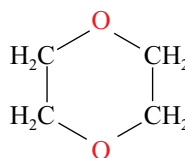
Cyclohexane

Les chaînes cycliques peuvent être constituées exclusivement d'atomes de carbone, comme dans les exemples ci-dessus ; ce sont alors des chaînes *homocycliques*. Elles peuvent aussi comporter un ou plusieurs atomes d'autres éléments ; elles sont alors *hétérocycliques*.

Exemples



Pyrrolidine



Dioxane

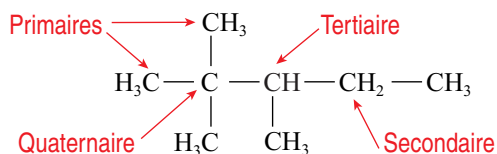
Question 1.D

Le propane et le cyclopropane sont-ils isomères ?

Un atome de carbone est dit :

- *Primaire*, s'il est lié à un seul autre atome de carbone,
- *Secondaire*, s'il est lié à deux autres atomes de carbone,
- *Tertiaire*, s'il est lié à trois autres atomes de carbone,
- *Quaternaire*, s'il est lié à quatre autres atomes de carbone.

Exemples



b) Liaisons multiples

Deux atomes de carbone peuvent aussi s'unir l'un à l'autre non pas par une simple liaison, comme dans les exemples précédents, mais par une **double liaison**, ou même par une **triple liaison**.

Exemples

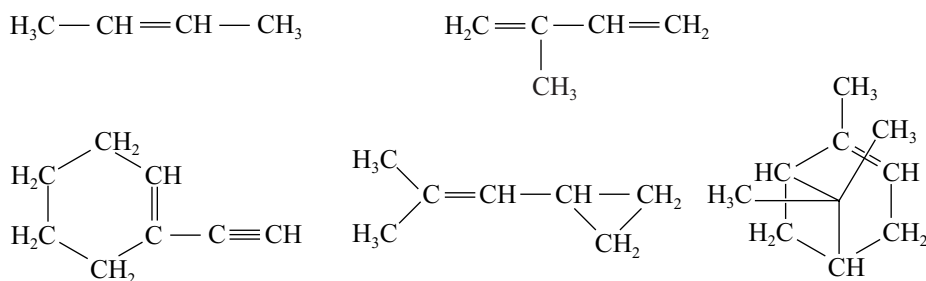


Les liaisons simples sont dites saturées, et les liaisons multiples, doubles ou triples, *insaturées*.

On peut trouver associés dans une même molécule tous les éléments structuraux définis jusqu'ici : chaînes linéaires, ramifiées et cycliques, liaisons simples, doubles et triples.

Il existe cependant certaines incompatibilités. Par exemple, pour des raisons géométriques, un cycle ne peut comporter une triple liaison s'il n'est pas formé d'un minimum de huit atomes de carbone.

Exemples



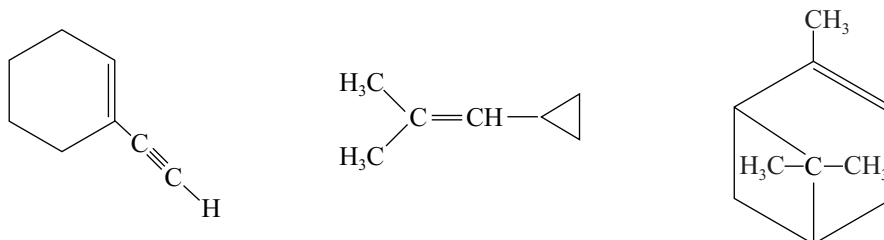
La forme de la chaîne a assez peu d'influence sur la réactivité, mais la présence de doubles ou triples liaisons dans une molécule modifie profondément ses possibilités de réaction.

Question 1.E

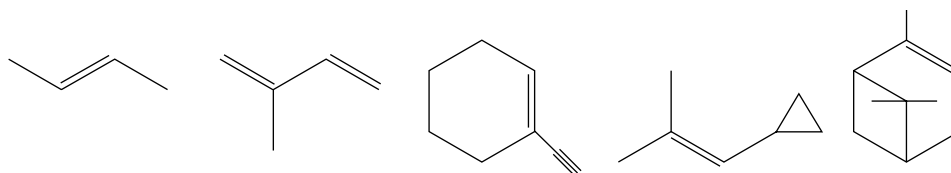
Si l'on considère les diverses molécules d'hydrocarbures que peuvent former n atomes de carbone, le nombre d'atomes d'hydrogène présents dans ces molécules dépend-il de la forme de la chaîne (linéaire, ramifiée ou cyclique) ? Quel est le nombre maximal d'atomes d'hydrogène qui peuvent être associés à n carbones ? Quelles autres valeurs sont possibles ? À quels types d'enchaînement sont-elles associées ?

c) Représentations simplifiées

Habituellement, pour alléger l'écriture des formules développées, on ne représente pas les carbones des chaînes cycliques, ni les hydrogènes qu'ils peuvent porter. Ainsi, les molécules cycliques figurant parmi les exemples précédents s'écrivent :



On peut aller plus loin dans la schématisation, en ne représentant plus aucun atome de carbone. Les cinq exemples précédents deviennent alors :



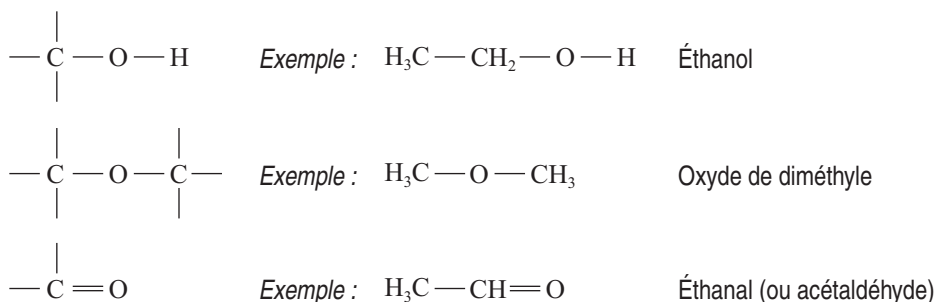
Par convention, il faut « voir » un C aux extrémités libres des segments et à leurs intersections. Un trait représente donc une liaison entre deux carbones. On est donc conduit, pour indiquer chaque carbone, à écrire systématiquement les chaînes sous formes de lignes brisées. Voici encore quelques exemples, plus simples :

$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—OH}$		$\text{CH}_3\text{—CH(CH}_3\text{)—CH=CH\text{—C(=O)Cl}$	
$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$		$\text{CH}_3\text{—C(CH}_3\text{)—CH}_2\text{Cl}$	
$\text{CH}_3\text{—C(=O)—CH}_3$			

(Le méthane se réduirait à un point, et ne peut pas être représenté de cette façon.)

1.2.2 Groupements fonctionnels

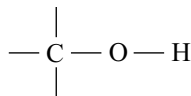
Si, en plus du carbone et de l'hydrogène, on se donne aussi de l'oxygène, élément bivalent, on augmente encore le nombre des possibilités. Trois enchaînements sont envisageables :



Ces trois groupements confèrent aux molécules dans lesquelles ils se trouvent un ensemble de propriétés, différent pour les trois mais caractéristique de chacun d'eux. Toutes les molécules qui contiennent l'un de ces groupements ont des propriétés analogues, et constituent une famille homogène.

Cet ensemble de propriétés, liées à la présence d'un groupement particulier d'atomes dans une molécule, définit une *fonction* et ce groupement porte le nom de *groupe fonctionnel*.

Ainsi,

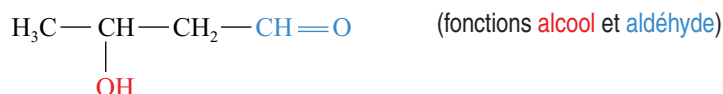
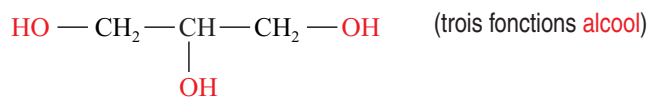


est le groupement fonctionnel « *alcool* ». Toutes les molécules qui le contiennent sont des alcools et ont des propriétés analogues ; ces propriétés communes se résument sous la dénomination de « *fonction alcool* ».

Il y a généralement un grand contraste entre la réactivité du groupement fonctionnel et la relative inertie chimique de la chaîne carbonée qui le porte, formée exclusivement de liaisons C—C et C—H. La fonction est la partie active de la molécule et, en première approximation, ses caractères chimiques sont indépendants de la structure de la chaîne carbonée sur laquelle elle est fixée.

Une même chaîne peut porter plusieurs groupes fonctionnels, soit identiques, soit différents.

Exemples



Cette notion de fonction est pour la chimie organique un facteur d'ordre et de clarification. Les sept millions de composés connus à l'heure actuelle se répartissent entre un nombre en fait très restreint de fonctions. Il n'y a guère qu'une vingtaine de fonctions importantes, dont le tableau 1.1 regroupe les principales, et la chimie organique ne s'aborde pas par l'étude descriptive individuelle des composés, mais par celle des fonctions.

Une fonction peut toujours être considérée comme dérivant (quant à sa formule tout au moins) d'un hydrocarbure saturé, par la substitution de divers atomes ou groupements d'atomes à un ou plusieurs atomes d'hydrogène.

Partant de cette remarque, on a l'habitude de classer les fonctions suivant leur « valence » (expression peu adéquate en l'occurrence, et qu'il ne faut pas prendre ici dans le même sens que lorsqu'il s'agit de la valence d'un élément). La valence d'une fonction est égale au nombre d'atomes d'hydrogène que remplace le groupe fonctionnel, par référence à l'hydrocarbure saturé « correspondant », c'est-à-dire ayant la même chaîne.



Exemples

Dans le tableau 1.1, la fonction alcool figure parmi les fonctions monovalentes parce qu'elle résulte du remplacement, dans un hydrocarbure, d'un H par un groupe OH. La fonction aldéhyde est bivalente parce que l'oxygène doublement lié y remplace deux H. La fonction acide est trivalente parce que le groupe OH et l'oxygène doublement lié y remplacent trois H.

Tableau 1.1 : Les principaux groupements fonctionnels

Hydrocarbures

■ Séries acyclique et cyclique non benzénique

Hydrocarbures saturés	ALCANES, CYCLOALCANES ^a	$\begin{array}{c} & \\ -C & -C- \\ & \end{array}$
Hydrocarbures insaturés	ALCÈNES, CYCLOALCÈNES	$\begin{array}{c} & \\ -C & =C- \\ & \end{array}$
	ALCYNES, CYCLOALCYNES	$-C \equiv C-$

■ Séries benzénique

ARÈNES

Fonctions monovalentes

HALOGÉNURE.....	$\begin{array}{c} \\ -C-X^b \\ \end{array}$
ORGANOMÉTALLIQUE.....	$\begin{array}{c} \\ -C-M \\ \end{array}$
ALCOOL.....	$\begin{array}{c} \\ -C-OH \\ \end{array}$
THIOL	$\begin{array}{c} \\ -C-SH \\ \end{array}$
PHÉNOL	
ETHER-OXYDE	$\begin{array}{c} & & \\ -C & -O- & C- \\ & & \end{array}$
AMINE.....	$\begin{array}{c} \\ -C-N- \\ \end{array}$

Fonctions bivalentes

ALDÉHYDE	$\begin{array}{c} -C-H \\ \\ O \end{array}$
CÉTONE	$\begin{array}{c} -C- \\ \\ O \end{array}$

Fonctions trivalentes

ACIDE CARBOXYLIQUE.....	$\begin{array}{c} -C-OH \\ \\ O \end{array}$
CHLORURE D'ACIDE.....	$\begin{array}{c} -C-Cl \\ \\ O \end{array}$
ANHYDRIDE D'ACIDE	$\begin{array}{c} -C & -O- & C- \\ & & \\ O & & O \end{array}$
AMIDE.....	$\begin{array}{c} -C-N- \\ & \\ O & \end{array}$
NITRILE	$-C \equiv N$

a. Les hydrocarbures saturés ne comportent pas, à proprement parler, de groupement fonctionnel ; la liaison simple C—C n'en est pas un, puisqu'elle est le maillon de base des chaînes carbonées qui portent les groupements fonctionnels.

b. Le symbole X est fréquemment utilisé pour représenter l'un quelconque des « halogènes » : F, Cl, Br et I.

On considère que le passage d'une fonction à une autre de valence plus grande est une *oxydation* (le « nombre d'oxydation » du carbone augmente), et que le passage inverse est une *réduction* (le nombre d'oxydation du carbone diminue). Ainsi, la transformation d'un alcool en un aldéhyde est une oxydation, bien que l'aldéhyde ne contienne pas plus d'oxygène que l'alcool, et celle d'un dérivé halogéné en hydrocarbure (auquel on peut attribuer la valence zéro) est une réduction.

1.3 L'ISOMÉRIE PLANE



Des *isomères* sont des composés possédant la même formule brute (leurs molécules sont donc formées des mêmes atomes, en nombre égal), mais non la même formule développée ; on dit qu'il y a entre eux une relation d'*isomérisie*. Des isomères manifestent des différences plus ou moins marquées, dans leurs propriétés physiques et/ou dans leurs propriétés chimiques.

Cette notion d'isomérisation s'est imposée dès le début de ce chapitre et elle est constamment présente dans toute la chimie organique. Il existe en effet le plus souvent de multiples structures pour des molécules qui sont formées d'un grand nombre d'atomes représentant peu d'éléments différents.

La disposition des atomes dans des molécules isomères peut différer de diverses façons et il faut avoir recours, pour rendre compte de ces différences, à des formules plus ou moins détaillées, selon les cas. Il ne sera question ici que de l'isomérisation « plane », ce qui signifie que les formules planes suffisent pour décrire les isomères en question ; ils diffèrent en effet par l'ordre dans lequel les atomes sont liés les uns aux autres. Le chapitre 3 sera consacré à l'isomérisation « stérique » (ou stéréoisomérisation), qui ne peut être décrite qu'en ayant recours à des représentations spatiales des molécules.



Question 1.F

Écrivez toutes les formules possibles pour un alcool de formule brute $C_5H_{12}O$. Ces molécules sont _____ les unes des autres. Peut-on imaginer une ou plusieurs molécules possédant aussi cette formule brute mais n'appartenant pas à la même fonction ?

1.3.1 Isomérisation de fonction

Le seul point commun entre des isomères « de fonction » est qu'ils ont la même formule brute. Ils n'appartiennent pas à la même fonction et leur isomérisation est en fait une simple coïncidence. Ils diffèrent à la fois par leurs propriétés physiques et par leurs propriétés chimiques.



Exemples

$CH_3-CH_2-CH_2-COOH$ (acide)
 $HOCH_2-CH=CH-CH_2OH$ (dialcool, ou « diol »)
 $CH_3-CHOH-CH_2-CHO$ (aldéhyde-alcool)
 qui ont tous trois pour formule brute $C_4H_8O_2$.

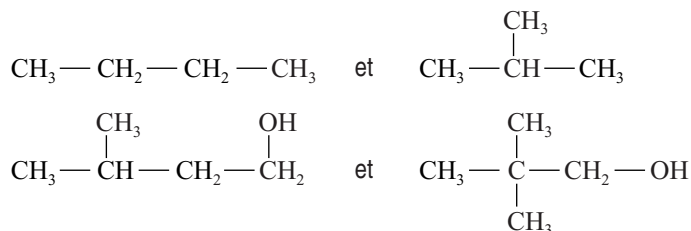
Question 1.G

En vous aidant du tableau des fonctions (tableau 1.1), trouvez trois isomères de fonction répondant à la formule C_4H_7NO .

1.3.2 Isomérisation de squelette

Les isomères « de squelette » (ou « de chaîne ») possèdent les mêmes éventuels groupes fonctionnels et ne diffèrent pas que par le mode d'enchaînement des atomes de carbone de leur squelette carboné.

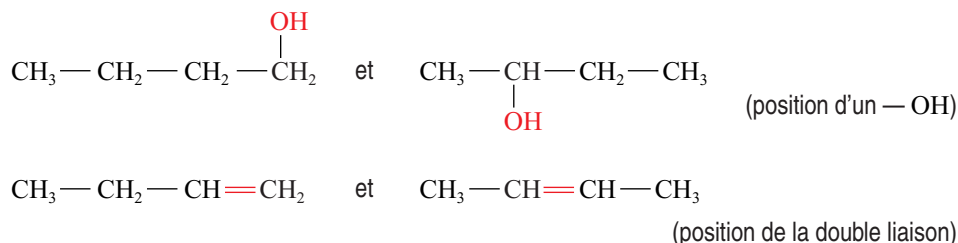
Exemples



1.3.3 Isomérisie de position

La parenté des isomères « de position » est beaucoup plus grande : outre qu'ils ont la même formule brute, ils appartiennent à la même fonction, possèdent le même squelette carboné et ne diffèrent que par la position le long de la chaîne du groupe fonctionnel ou d'une liaison multiple carbone-carbone. Leurs propriétés chimiques sont donc d'ordinaire voisines, mais leurs propriétés physiques (températures de fusion et d'ébullition, densité, spectres d'absorption, ...) sont différentes.

Exemples



Le nombre de tels isomères de fonction, de squelette et de position pour une formule brute donnée peut être étonnamment grand. Ainsi, il pourrait exister 75 hydrocarbures de formule $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$, 366 319 de formule $\text{C}_{20}\text{H}_{42}$ et plus de quatre milliards de formule $\text{C}_{30}\text{H}_{62}$.

Ces nombres résultent d'une prévision théorique. Ils montrent bien le nombre pratiquement illimité des composés organiques *possibles*. Seuls quelques uns de ces hydrocarbures ont été réellement préparés, mais rien ne s'opposerait à ce qu'on les prépare tous, si ce n'est le temps qui serait nécessaire, pour un travail sans intérêt.

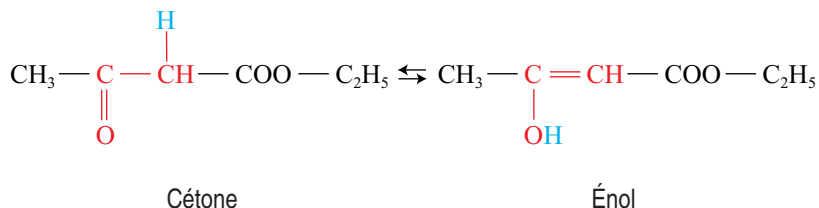
Question 1.H

Quels isomères de position peuvent correspondre à la formule $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$? et à la formule $\text{C}_3\text{H}_6\text{Cl}_2$?

1.3.4 Tautomérisie

Parfois deux isomères de constitution peuvent se transformer réversiblement l'un en l'autre. On dit alors que ce sont des *formes tautomères*, ou encore qu'il y a entre eux une relation de *tautomérisie*.

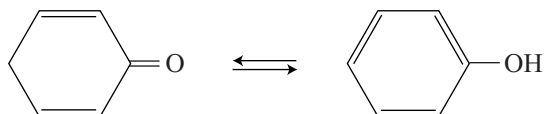
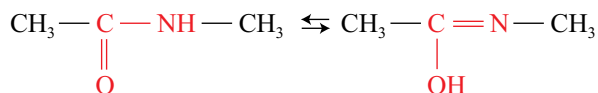
Exemples



Il s'agit d'un véritable équilibre chimique. Si l'on fait réagir sur le mélange de deux formes tautomères A et B un composé réagissant seulement avec la forme A, l'équilibre se déplacera dans le sens $\text{B} \rightarrow \text{A}$ à mesure que la forme A sera consommée (application de la « loi d'action de masse »). Tout se passera

donc comme si la forme B n'était pas présente : la totalité du mélange réagira sous la forme A. Inversement, en présence d'un réactif spécifique de la forme B, le mélange se comportera comme s'il était formé uniquement de celle-ci, la forme A n'y étant pas présente.

Les cas de tautométrie les plus importants consistent, comme dans l'exemple précédent, en une migration d'hydrogène d'un atome sur un autre (« prototropie »). En voici deux autres exemples :



1.4 GROUPES ET RADICAUX

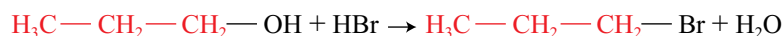
Une réaction consiste en une redistribution des atomes présents, qui se trouvent liés les uns aux autres d'une façon différente dans les composés de départ (« réactifs ») et dans les nouvelles molécules formées (« produits »).

Cependant cette redistribution n'affecte habituellement pas la totalité des atomes, et ne concerne qu'une partie de l'architecture moléculaire. Il a, du reste, déjà été mentionné que la réactivité (ou aptitude à réagir) se localise au niveau des groupements fonctionnels, par opposition à la chaîne carbonée qui leur sert de support et qui, le plus souvent, n'est pas modifiée par la réaction.

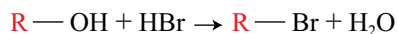


§ 1.2.2

Exemples



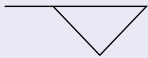
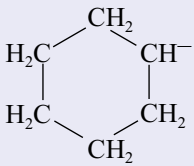
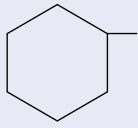
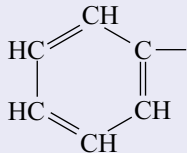
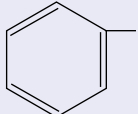
La réaction se limite à la substitution de —OH (dans le groupe fonctionnel alcool C—OH) par Br ; la partie $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ n'est pas modifiée. Cette réaction est la même pour de très nombreux alcools, qui diffèrent cependant par la forme ou la longueur de la chaîne carbonée, et il est possible de l'écrire sous la forme plus générale :



qui traduit un caractère chimique « des alcools en général », ou encore « de la fonction alcool ».

Dans cette formulation, **R** représente le **radical** de l'alcool. Ce symbole désigne donc globalement un « morceau de formule » que l'on ne juge pas utile d'expliquer.

Tableau 1.2 : Les principaux radicaux (ou groupes)

Radicaux ALKYLES (Symbole général R)		
		Symbole
$-\text{CH}_3$	Méthyle	Me
$-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	Éthyle	Et
$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	Propyle	Pr
$\text{CH}_3-\underset{\text{ }}{\text{CH}}-\text{CH}_3$	1-méthyléthyle (ou Isopropyle)	isoPr ou iPr
$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	Butyle	Bu
$\text{CH}_3-\underset{\text{ }}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	1-méthylpropyle (ou Butyle secondaire)	secBu ou sBu
$-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\underset{\text{ }}{\text{CH}}}-\text{CH}_3$	2-méthylpropyle (ou Isobutyle)	isoBu ou iBu
$\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\underset{\text{ }}{\text{C}}}-\text{CH}_3$	Diméthyléthyle (ou Tertibutyle)	terBu ou tBu
Radicaux CYCLOALKYLES		
$-\underset{\text{CH}_2}{\underset{\text{CH}_2}{\text{CH}}}$	ou	 Cyclopropyle
	ou	 Cyclohexyle
Radicaux ARYLES (Symbole général Ar)		
	ou	 Phényle Ph
Un radical est dit « primaire », « secondaire » ou « tertiaire », selon que le carbone qui porte la valence libre est lui-même primaire, secondaire ou tertiaire [voir § 1.2.1.a]		