

# mini manuel

## Chimie Organique

Cours + Exos

4<sup>e</sup> édition

**Pierre Krausz**

Professeur honoraire à la Faculté des Sciences et Techniques de Limoges  
Laboratoire PEIRENE

**Rachida Benhaddou**

Professeur à la Faculté des Sciences et Techniques de Limoges  
Laboratoire PEIRENE

**Robert Granet**

Ingénieur de Recherche à la Faculté des Sciences et Techniques de Limoges  
Laboratoire PEIRENE

**DUNOD**

© Dunod, 2008, 2012, 2015, 2020  
11, rue Paul Bert, 92240 Malakoff  
[www.dunod.com](http://www.dunod.com)  
ISBN 978-2-10-081662-0

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

|          |                                                                 |           |
|----------|-----------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1</b> | <b>Généralités sur la chimie organique</b>                      | <b>1</b>  |
| 1.1      | Définitions                                                     | 1         |
| 1.2      | Caractéristiques générales de la chimie organique               | 2         |
| 1.3      | Isoler un produit et établir une structure                      | 5         |
| 1.4      | Nomenclature                                                    | 7         |
| 1.5      | Notion de degré d'insaturation                                  | 15        |
|          | Points-clés                                                     | 15        |
|          | Exercices                                                       | 15        |
|          | Solutions                                                       | 16        |
| <b>2</b> | <b>Stéréochimie</b>                                             | <b>19</b> |
| 2.1      | Notions fondamentales d'atomistique<br>et de liaisons chimiques | 19        |
| 2.2      | Qu'est-ce que la stéréochimie ?                                 | 28        |
| 2.3      | Conformation                                                    | 28        |
| 2.4      | Isomérisation optique                                           | 33        |
| 2.5      | Isomérisation géométrique                                       | 43        |
| 2.6      | Stéréochimie des cycles                                         | 44        |
|          | Points-clés                                                     | 48        |
|          | Exercices                                                       | 48        |
|          | Solutions                                                       | 49        |
| <b>3</b> | <b>Facteurs électroniques d'équilibre et de réactivité</b>      | <b>51</b> |
| 3.1      | Notion de polarisation des liaisons                             | 51        |
| 3.2      | Effets inductifs (ou inducteurs)                                | 52        |
| 3.3      | Effets mésomères ou résonance                                   | 53        |
| 3.4      | Quelques applications                                           | 60        |
|          | Points-clés                                                     | 66        |
|          | Exercices                                                       | 66        |
|          | Solutions                                                       | 67        |

|          |                                                                          |            |
|----------|--------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>4</b> | <b>Méthodes spectroscopiques d'analyse des structures</b>                | <b>69</b>  |
| 4.1      | Le spectre électromagnétique                                             | 69         |
| 4.2      | La spectroscopie ultraviolet-visible                                     | 70         |
| 4.3      | La spectroscopie infrarouge (IR)                                         | 74         |
| 4.4      | Résonance magnétique nucléaire (RMN)                                     | 78         |
| 4.5      | Spectrométrie de masse                                                   | 89         |
|          | Points-clés                                                              | 93         |
|          | Exercices                                                                | 93         |
|          | Solutions                                                                | 94         |
| <b>5</b> | <b>Les réactions organiques et les mécanismes réactionnels</b>           | <b>95</b>  |
| 5.1      | Généralités sur le déroulement des réactions organiques                  | 95         |
| 5.2      | Quelques exemples d'intermédiaires                                       | 98         |
| 5.3      | Les grands types de réactions organiques                                 | 101        |
|          | Points-clés                                                              | 102        |
|          | Exercices                                                                | 103        |
|          | Solutions                                                                | 104        |
| <b>6</b> | <b>Alcanes</b>                                                           | <b>105</b> |
| 6.1      | Structure                                                                | 105        |
| 6.2      | Propriétés physiques et spectroscopiques                                 | 105        |
| 6.3      | Propriétés chimiques                                                     | 106        |
|          | Points-clés                                                              | 111        |
|          | Exercices                                                                | 111        |
|          | Solutions                                                                | 112        |
| <b>7</b> | <b>Dérivés halogénés et analogues</b>                                    | <b>113</b> |
| 7.1      | Structure et propriétés physiques des dérivés monohalogénés aliphatiques | 113        |
| 7.2      | Les réactions de substitution nucléophile (SN)                           | 114        |
| 7.3      | Les réactions d'élimination (E)                                          | 119        |
| 7.4      | Réduction des dérivés halogénés par les métaux                           | 123        |
| 7.5      | Quelques réactions des dérivés dihalogénés                               | 123        |
|          | Points-clés                                                              | 124        |
|          | Exercices                                                                | 124        |
|          | Solutions                                                                | 126        |

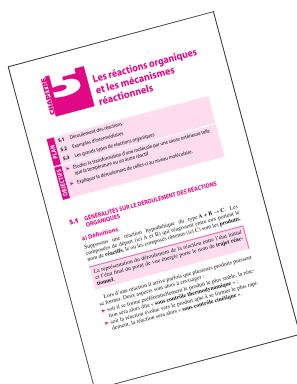
|           |                                                                       |            |
|-----------|-----------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>8</b>  | <b>Alcènes et diènes</b>                                              | <b>127</b> |
| 8.1       | Généralités                                                           | 127        |
| 8.2       | Propriétés physiques et spectroscopiques                              | 127        |
| 8.3       | Les réactions d'addition sur la double liaison                        | 128        |
| 8.4       | Réactions d'oxydation                                                 | 135        |
| 8.5       | Réactions de polymérisation                                           | 137        |
| 8.6       | Quelques réactions des diènes                                         | 139        |
|           | Points-clés                                                           | 143        |
|           | Exercices                                                             | 143        |
|           | Solutions                                                             | 144        |
| <b>9</b>  | <b>Alcynes</b>                                                        | <b>147</b> |
| 9.1       | Définition                                                            | 147        |
| 9.2       | Propriétés physiques et spectroscopiques                              | 147        |
| 9.3       | Propriétés chimiques communes à tous les alcynes                      | 148        |
| 9.4       | Propriétés chimiques propres aux alcynes vrais                        | 150        |
| 9.5       | Condensation et polymérisation                                        | 152        |
| 9.6       | État naturel et chimie industrielle                                   | 153        |
|           | Points-clés                                                           | 153        |
|           | Exercices                                                             | 154        |
|           | Solutions                                                             | 155        |
| <b>10</b> | <b>Hydrocarbures benzéniques</b>                                      | <b>157</b> |
| 10.1      | Définitions                                                           | 157        |
| 10.2      | Quelques propriétés physiques et spectroscopiques                     | 158        |
| 10.3      | Réactions d'addition                                                  | 158        |
| 10.4      | Réactions d'oxydation                                                 | 159        |
| 10.5      | Réactions de substitution électrophile (SE2)                          | 159        |
| 10.6      | Réactions de substitution nucléophile aromatique                      | 166        |
| 10.7      | Réactions des benzéniques substitués par une chaîne latérale carbonée | 166        |
|           | Points-clés                                                           | 168        |
|           | Exercices                                                             | 168        |
|           | Solutions                                                             | 169        |

|           |                                                                                                                |            |
|-----------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>11</b> | <b>Organométalliques</b>                                                                                       | <b>171</b> |
| 11.1      | Généralités                                                                                                    | 171        |
| 11.2      | Les organomagnésiens (réactifs de Grignard)                                                                    | 171        |
| 11.3      | Les organolithiens                                                                                             | 176        |
|           | Points-clés                                                                                                    | 176        |
|           | Exercices                                                                                                      | 177        |
|           | Solutions                                                                                                      | 178        |
| <b>12</b> | <b>Alcools et dérivés</b>                                                                                      | <b>179</b> |
| 12.1      | Structure                                                                                                      | 179        |
| 12.2      | Les alcools                                                                                                    | 180        |
| 12.3      | Quelques réactions des polyols                                                                                 | 187        |
| 12.4      | Les éthers oxydes                                                                                              | 189        |
| 12.5      | Les époxydes                                                                                                   | 190        |
| 12.6      | Les phénols                                                                                                    | 191        |
|           | Points-clés                                                                                                    | 196        |
|           | Exercices                                                                                                      | 196        |
|           | Solutions                                                                                                      | 198        |
| <b>13</b> | <b>Amines</b>                                                                                                  | <b>199</b> |
| 13.1      | Définition et structure                                                                                        | 199        |
| 13.2      | Propriétés physiques et spectroscopiques                                                                       | 201        |
| 13.3      | Le caractère amphotère des amines                                                                              | 201        |
| 13.4      | Réactions liées au caractère nucléophile de l'atome d'azote                                                    | 203        |
|           | Points-clés                                                                                                    | 207        |
|           | Exercices                                                                                                      | 208        |
|           | Solutions                                                                                                      | 209        |
| <b>14</b> | <b>Aldéhydes et cétones</b>                                                                                    | <b>211</b> |
| 14.1      | Généralités                                                                                                    | 211        |
| 14.2      | Réactions d'addition                                                                                           | 214        |
| 14.3      | Propriétés dues à la mobilité de l'hydrogène porté par le carbone en position $\alpha$ du groupement carbonyle | 222        |

|                                                                                                    |            |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>14.4 Réactions d'oxydation</b>                                                                  | <b>227</b> |
| Points-clés                                                                                        | 228        |
| Exercices                                                                                          | 228        |
| Solutions                                                                                          | 230        |
| <b>15 Acides carboxyliques</b>                                                                     | <b>233</b> |
| <b>15.1 Définitions — Propriétés physiques</b>                                                     | <b>233</b> |
| <b>15.2 Généralités sur les propriétés chimiques</b>                                               | <b>235</b> |
| <b>15.3 Propriétés acides</b>                                                                      | <b>235</b> |
| <b>15.4 Décarboxylation</b>                                                                        | <b>235</b> |
| <b>15.5 Réactions des réactifs nucléophiles</b>                                                    | <b>236</b> |
| <b>15.6 Propriétés liées à la mobilité du proton porté<br/>par le carbone C<math>\alpha</math></b> | <b>240</b> |
| Points-clés                                                                                        | 242        |
| Exercices                                                                                          | 242        |
| Solutions                                                                                          | 243        |
| <b>16 Dérivés des acides carboxyliques</b>                                                         | <b>245</b> |
| <b>16.1 Définitions</b>                                                                            | <b>245</b> |
| <b>16.2 Dérivés d'acides du type R-COZ</b>                                                         | <b>246</b> |
| <b>16.3 Les nitriles</b>                                                                           | <b>254</b> |
| Points-clés                                                                                        | 255        |
| Exercices                                                                                          | 256        |
| Solutions                                                                                          | 258        |
| <b>Index</b>                                                                                       | <b>259</b> |

# Comment utiliser le Mini-Manuel

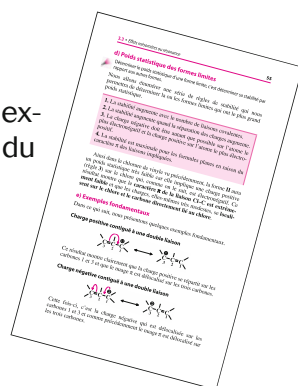
## La page d'entrée de chapitre



Elle donne le plan du cours, ainsi qu'un rappel des objectifs pédagogiques du chapitre

## Le cours

Le cours, concis et structuré, expose les notions importantes du programme



## Les rubriques



Une erreur à éviter



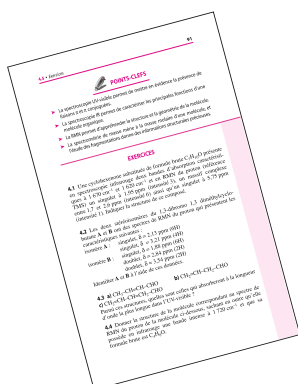
Un peu de méthode



Un exemple pour comprendre



Les points clés à retenir



## Les exercices, QCM ou QROC

Ils sont proposés en fin de chapitre, avec leur solutions, pour se tester tout au long de l'année.

# Généralités sur la chimie organique

## PLAN

- 1.1 Définitions
- 1.2 Caractéristiques générales
- 1.3 Isoler un produit et établir sa structure
- 1.4 Nomenclature
- 1.5 Notion de degré d'insaturation

## OBJECTIFS

- Connaître les caractéristiques originales de la chimie organique.
- Nommer un composé à partir de sa structure.
- Déterminer le degré d'insaturation d'une molécule organique.

## 1.1 DÉFINITIONS

Au début du XIX<sup>e</sup> siècle de nombreuses espèces chimiques avaient été isolées dans les milieux biologiques. On pensait à cette époque que ces composés étaient spécifiques du monde vivant et ne pouvaient être obtenus qu'à partir de ces derniers en raison de ce que l'on appelait la « force vitale ». Cette partie de la chimie qui s'intéressait à ces composés portait alors le nom de Chimie Organique. Cette théorie de la force vitale a été réfutée en 1828 par Wöhler qui en faisant chauffer du cyanate d'ammonium a obtenu de l'urée. L'analyse élémentaire de tous ces composés naturels montre qu'ils contiennent tous l'élément carbone. Aujourd'hui, on définit la chimie organique comme la partie des sciences chimiques qui étudie les composés du carbone d'origine naturelle ou artificielle. Depuis la première synthèse de Wöhler plusieurs millions de molécules organiques ont été synthétisées ou isolées.

## 1.2 CARACTÉRISTIQUES GÉNÉRALES DE LA CHIMIE ORGANIQUE

### a) Les éléments présents

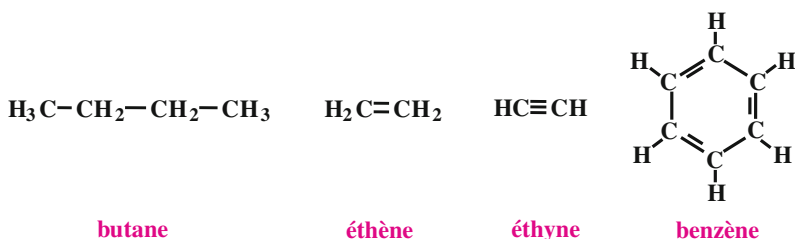
Dans les éléments présents il y a bien évidemment le carbone, mais à côté de celui-ci de nombreux autres atomes peuvent intervenir dans une molécule organique : l'hydrogène presque toujours présent, l'azote, l'oxygène, le phosphore, les halogènes (fluor, chlore, brome, iode), les métaux (Mg, Cu, Li...) et plus généralement tous les autres éléments du tableau périodique à l'exception des gaz rares.

Une molécule organique s'écrit donc sous la forme  $C_xH_yN_zO_t...$ , (x, y, z, t nombres entiers). Une telle description porte le nom de formule brute. Ajoutons qu'en chimie organique, les atomes autres que le carbone et l'hydrogène portent le nom d'hétéroatomes.

### b) L'aspect structural

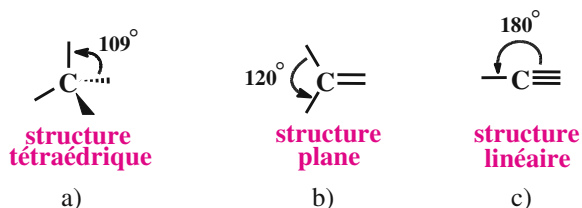
Rappelons que le carbone est tétravalent ce qui implique un grand nombre de combinaisons. En outre ces liaisons ont généralement un caractère purement covalent et non ionique contrairement aux composés inorganiques.

Sur le plan des enchaînements, le carbone peut se lier avec la plupart des atomes de la classification périodique. Il existe en particulier la possibilité de liaisons carbone-carbone par l'intermédiaire de liaisons simples, doubles ou triples qui peuvent mener à de longues chaînes comme le montrent les quelques exemples ci-dessous.



La géométrie de la molécule peut également varier suivant que l'atome de carbone est engagé dans une simple, double ou triple liaison (*fig. 1.1*)<sup>1</sup>.

1. Ces notions seront revues et justifiées au chapitre 2.



**Figure 1.1** Les différentes géométries de l'atome de carbone. (a) simple liaison, (b) double liaison, (c) triple liaison.

Il y a donc une grande variété de géométries possibles. Nous verrons dans la suite de ce cours que la structure spatiale d'une molécule a une très grande influence sur sa réactivité. On ne pourra pas se contenter de représenter les formules chimiques uniquement par leurs formules brutes ; on utilisera la plupart du temps des formules dites développées qui donneront une idée plus précise de l'enchaînement des atomes de carbone et de la géométrie de la molécule.

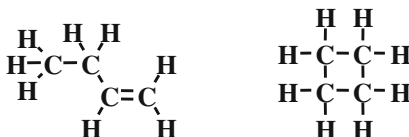
### c) Possibilité d'isomérie

Cela entraîne une notion tout à fait fondamentale pour l'organicien, c'est le concept d'isomérie.

On dira que deux composés sont isomères s'ils ont les mêmes formules brutes et des formules développées différentes.

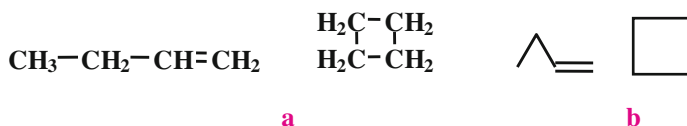


Pour nous fixer les idées prenons le cas de la molécule de formule brute  $C_4H_8$ . On pourra aisément vérifier que les deux structures suivantes correspondent bien à cette formule brute :



La première molécule possède une double liaison tandis que la seconde structure représentée est cyclique et ne possède pas de double liaison.

Pour simplifier l'écriture on se sert souvent de formules semi-développées (*fig. 1.2a*) ou de formules dites topologiques ou symboliques (*fig. 1.2b*). Dans ce dernier cas chaque angle représente un atome de carbone et si aucun substituant n'est représenté on sous-entend qu'il y a le nombre d'atomes d'hydrogène nécessaire pour tenir compte de la tétravalence du carbone.



**Figure 1.2** (a) Formule semi-développée du but-1-ène et du cyclobutane.  
(b) Formule topologique du but-1-ène et du cyclobutane.

## d) Quelques caractéristiques physiques particulières aux composés organiques

L'analyse comparative de quelques propriétés physiques montre des caractéristiques bien particulières propres aux composés organiques.

### La solubilité

Contrairement aux composés minéraux qui, lorsqu'ils sont solubles dans un solvant, le sont plutôt dans l'eau ; les composés organiques sont souvent solubles dans des solvants peu ou non polaires tels que l'hexane ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ ), l'éther ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$ ), le dichlorométhane ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) ou l'éthanoate d'éthyle ( $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ ). Il existe cependant des composés organiques solubles dans l'eau. Le plus connu de ces composés est le sucre.

### Le moment dipolaire

Si on considère deux points A et B de l'espace portant respectivement une charge  $+\delta$  et  $-\delta$ , on définit le moment dipolaire comme le produit de la valeur absolue de la charge par le vecteur  $\overrightarrow{AB}$  :  $\vec{\mu} = \delta \overrightarrow{AB}$ . Cette grandeur qui rend compte de la séparation des charges se mesure usuellement en Debye ( $1\text{D} = 1/3 \cdot 10^{-19}$  Coulomb.Å).



En général, une molécule organique est moins polaire qu'une structure inorganique. La mesure de cette grandeur montre un moment dipolaire de 9,00 D pour le chlorure sodium (NaCl) et de seulement 1,87 D pour le chlorométhane ( $\text{CH}_3\text{Cl}$ ). Ce fait résulte du caractère essentiellement covalent des molécules organiques, contrairement aux molécules inorganiques qui ont généralement un caractère ionique beaucoup plus marqué.

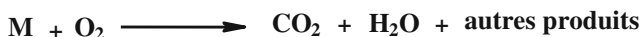
### Températures de fusion et d'ébullition – Densité

Contrairement à certains composés inorganiques qui présentent des températures de fusion et d'ébullition extrêmement élevées, celles des composés organiques ne dépassent en général pas 300 ou 400 °C. Au-delà de ces températures les composés organiques ne sont pas stables. Beaucoup de composés se présentent sous forme liquide et leur densité est souvent voisine de l'unité.

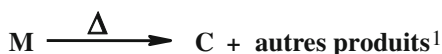
## e) Les caractéristiques chimiques générales

### Combustion et pyrolyse

En présence d'un excès d'oxygène presque toutes les molécules organiques subissent une oxydation appelée combustion à une température plus ou moins élevée (en général au-dessus de 400 °C) pour donner de l'anhydride carbonique et de l'eau :



Avec un défaut d'oxygène, le chauffage d'une molécule organique mène à une combustion incomplète avec formation d'oxyde de carbone CO. Enfin en l'absence d'oxygène on obtient par chauffage du carbone ; c'est la pyrolyse :



### Réactivité

Les réactions organiques sont généralement caractérisées par des cinétiques globales lentes, parfois équilibrées et rarement univoques.

## 1.3 ISOLER UN PRODUIT ET ÉTABLIR UNE STRUCTURE

Le problème qui se pose toujours au chimiste organicien à l'issue d'une synthèse est la séparation des produits et leur détermination structurale.

### a) L'analyse immédiate

L'organicien est tout d'abord amené à effectuer des opérations de séparation et de purification — c'est l'analyse immédiate. Selon les conditions opératoires et le type de produits obtenus on utilise différentes méthodes de séparation.

#### La distillation fractionnée

C'est la séparation de liquides miscibles. Cette méthode est basée sur la différence des températures d'ébullition des composés à séparer.

#### La cristallisation fractionnée

C'est la séparation de deux ou plusieurs solides dont un seul cristallise dans un solvant donné.

---

1. L'abréviation  $\Delta$  au-dessus de la flèche signifie qu'on chauffe le milieu.