

Pharma Chimie organique

Yvelyne Rival

Maître de conférences en chimie
organique et enseignante en PACES
à la faculté de Pharmacie
de Strasbourg



Concept de couverture : © Domik Raboin

Le pictogramme qui figure ci-contre mérite une explication. Son objet est d'alerter le lecteur sur la menace que représente pour l'avenir de l'écrit, particulièrement dans le domaine de l'édition technique et universitaire, le développement massif du photocopillage.

Le Code de la propriété intellectuelle du 1^{er} juillet 1992 interdit en effet expressément la photocopie à usage collectif sans autorisation des ayants droit. Or, cette pratique s'est généralisée dans les établissements

d'enseignement supérieur, provoquant une baisse brutale des achats de livres et de revues, au point que la possibilité même pour

les auteurs de créer des œuvres nouvelles et de les faire éditer correctement est aujourd'hui menacée. Nous rappelons donc que toute reproduction, partielle ou totale, de la présente publication est interdite sans autorisation de l'auteur, de son éditeur ou du Centre français d'exploitation du

droit de copie (CFC, 20, rue des Grands-Augustins, 75006 Paris).



Nouvelle présentation 2017

© Dunod, Paris, 2012

11, rue Paul Bert, 92240 Malakoff

www.dunod.com

ISBN 978-2-10-076662-8

Le Code de la propriété intellectuelle n'autorisant, aux termes de l'article L. 122-5, 2^o et 3^o 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

Partie 1 Chimie organique générale

Chapitre 1. Structure organique	3
1.1 Structure plane : formule développée	3
1.2 Hybridation des atomes de carbone, d'azote et d'oxygène	5
1.3 La nomenclature	6
QCM	14
QCD	16
Corrigés des QCM et QCD	21
Chapitre 2. Acidité - Basicité - Effet inductif - Résonance	27
2.1 Les constantes d'équilibre	27
2.2 Forces relatives des acides et des bases	29
2.3 Effet Inductif – Résonance	32
QCM	36
QCD	39
Corrigés des QCM et QCD	42
Chapitre 3. Isomérisation - Stéréoisomérisation	51
3.1 Isomérisation structurale	52
3.2 Stéréoisomérisation	53
3.3 Isomérisation optique sans carbone asymétrique	63
QCM	65
QCD	68
Corrigés des QCM et QCD	72
Chapitre 4. Réactions organiques – Mécanismes réactionnels	79
4.1 Généralités	79
4.2 Les réactions radicalaires (R)	79
4.3 Les réactions ioniques	82
4.4 Réactions par transfert électronique concerté : la cycloaddition de Diels-Alder	88

QCM	89
QCD	91
Corrigés des QCM et QCD	95

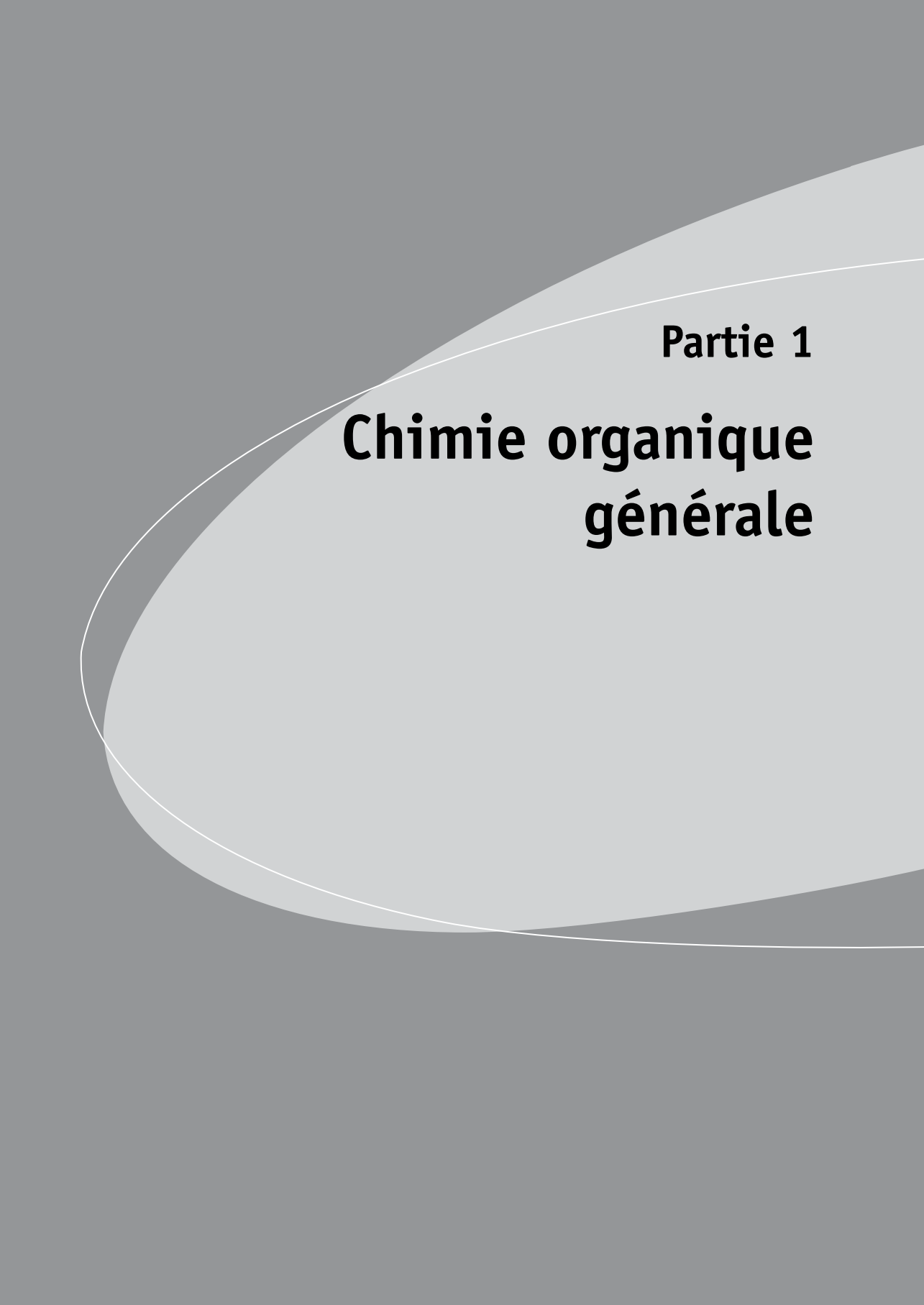
Partie 2

Chimie organique descriptive

Chapitre 5. Alcanes	107
5.1 Structure et propriétés physiques	107
5.2 Fonctionnalisation	108
5.3 Cycloalcanes	110
QCM	111
QCD	112
Corrigés des QCM et QCD	114
Chapitre 6. Hydrocarbures éthyléniques ou alcènes	123
6.1 Généralités	124
6.2 Préparation des alcènes	124
6.3 Propriétés chimiques	126
QCM	133
QCD	135
Corrigés des QCM et QCD	138
Chapitre 7. Hydrocarbures acétyléniques ou alcynes	147
7.1 Généralités	147
7.2 Préparation des alcynes	149
7.3 Propriétés chimiques : addition aux alcynes	150
QCM	153
QCD	155
Corrigés des QCM et QCD	158
Chapitre 8. Dérivés organohalogénés - organométalliques	167
8.1 Préparation des composés organohalogénés	168
8.2 Propriétés des halogénoalcanes	169
8.3 Les organométalliques	171
QCM	175
QCD	177
Corrigés des QCM et QCD	180
Chapitre 9. Benzène et dérivés	191
9.1 Généralités	192
9.2 Propriétés physiques	193
9.3 Propriétés chimiques	193
QCM	198

QCD	201
Corrigés des QCM et QCD	204
Chapitre 10. Alcools	217
10.1 Structure et propriétés physiques	218
10.2 Préparation	219
10.3 Propriétés chimiques	220
QCM	225
QCD	227
Corrigés des QCM et QCD	229
Chapitre 11. Amines	241
11.1 Structure et propriétés physiques	242
11.2 Préparation des amines	243
11.3 Propriétés	246
QCM	250
QCD	252
Corrigés des QCM et QCD	255
Chapitre 12. Dérivés carbonylés : aldéhydes et cétones	265
12.1 Généralités	266
12.2 Préparation des aldéhydes et des cétones	267
12.3 Propriétés des aldéhydes et des cétones	269
QCM	277
QCD	279
Corrigés des QCM et QCD	282
Chapitre 13. Acides carboxyliques et dérivés	293
13.1 Structure et propriétés physiques	294
13.2 Préparation des acides	295
13.3 Propriétés chimiques	297
13.4 Fonctions dérivées des acides	299
QCM	304
QCD	306
Corrigés des QCM et QCD	309
Index	323

à Yves, Jany, Jean-Louis, Julien et Sophie.
à mon bestiaire enchanteur : Fritzzy, Willy et Tibert...



Partie 1

**Chimie organique
générale**

Plan

Cours

- 1.1 Structure plane : formule développée
- 1.2 Hybridation des atomes de carbone, d'azote et d'oxygène
- 1.3 La nomenclature

QCM et QCD

Corrigés

Objectifs

- Reconnaître les groupements fonctionnels
- Dessiner les structures chimiques
- Attribuer un nom correct à un composé à partir de sa formule
- Attribuer une formule univoque à un composé à partir du nom

Cours

La chimie organique étudie les molécules naturelles ou synthétiques qui contiennent essentiellement du carbone, de l'hydrogène et aussi d'autres atomes appelés hétéro-atomes tels que l'oxygène, le soufre, l'azote, le phosphore.

1.1 STRUCTURE PLANE : FORMULE DÉVELOPPÉE

La structure plane d'une molécule organique est définie par la formule développée plane qui représente l'enchaînement des atomes de carbone (squelette carboné) par rapport aux autres atomes suivant leur valence respective (tétravalence pour le carbone, trivalence pour l'azote et le phosphore, divalence pour l'oxygène et le soufre).

Squelette hydrocarboné et groupements fonctionnels

Les molécules organiques sont formées d'un squelette carboné, ensemble des atomes de carbone liés entre eux soit par des liaisons simples, soit par des liaisons multiples (double ou triple).

Le squelette hydrocarboné est constitué de chaînes et de cycles d'atomes de carbone ; il sert à porter les groupements fonctionnels.

Il y a deux formes de chaînes hydrocarbonées :

- les chaînes ouvertes, droites ou ramifiées : série acyclique (ou série aliphatique) ;
- les chaînes fermées ou cycliques (série cyclique).



On qualifie parfois un carbone de primaire, secondaire, tertiaire ou quaternaire, suivant qu'il est lié à un, deux, trois ou quatre autres carbones.

La coordinence d'un atome de carbone permet de préciser le nombre d'atomes auxquels il est lié : on parle de di, tri ou tétracoordiné.

Les groupements fonctionnels ou fonctions déterminent la façon dont la molécule fonctionne sur le plan chimique. Un même squelette carboné peut porter plusieurs fonctions identiques ou différentes. Dans une série de composés possédant la même fonction, les composés homologues sont obtenus en augmentant le squelette hydrocarboné d'un ou plusieurs groupements méthylène $-\text{CH}_2-$.

Apprenons à reconnaître quelques-uns des groupements fonctionnels les plus importants.

Les alcanes ne contiennent pas de groupement fonctionnel ; les alcènes (oléfines) contiennent des doubles liaisons ; les alcynes contiennent des triples liaisons et sont linéaires ; les alcools ($\text{R}-\text{OH}$) contiennent un groupe **hydroxyle** (OH) ; les éthers ($\text{R}_1-\text{O}-\text{R}_2$) contiennent un groupement **alcoxy** ($-\text{OR}$) ; les amines ($\text{R}-\text{NH}_2$) contiennent le groupement **amine** (NH_2) ; les composés nitrés contiennent le groupement **nitro** (NO_2) ; les halogénures d'alkyle (fluorure $\text{R}-\text{F}$, chlorure $\text{R}-\text{Cl}$, bromure $\text{R}-\text{Br}$ et iodure $\text{R}-\text{I}$) contiennent les groupements **fluoro**, **chloro**, **bromo** ou **iodo**.

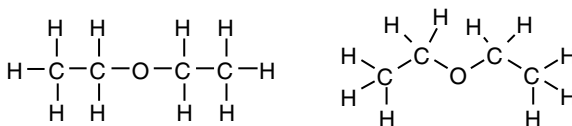


Ces composés sont également appelés haloalcanes ou halogénoalcanes (fluoroalcanes, chloroalcanes, bromoalcanes et iodoalcanes).

Les aldéhydes ($\text{R}-\text{CHO}$) et les cétones ($\text{R}_1-\text{CO}-\text{R}_2$) contiennent le groupement **carbonyle** $\text{C}=\text{O}$; les acides carboxyliques ($\text{R}-\text{CO}_2\text{H}$) contiennent le groupement **carboxyle** CO_2H ; Les esters ($\text{R}_1-\text{CO}_2\text{R}_2$) contiennent un groupement carboxylique porteur d'un groupement alkyle R_2 ; les amides : $\text{R}-\text{CONH}_2$, $\text{R}_1-\text{CONHR}_2$ ou $\text{R}_1-\text{CONR}_2\text{R}_3$; les nitriles ($\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}$) contiennent le groupement $-\text{C}\equiv\text{N}$; les chlorures d'acyle (chlorures d'acide) $\text{R}-\text{COCl}$.

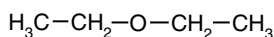
Représentation des molécules

La **formule développée** fait apparaître toutes les liaisons dans la molécule.



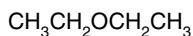
diéthyléther ou oxyde de diéthyle

Dans la **formule semi-développée**, les liaisons C–H ne sont plus représentées ; seules les liaisons des carbones entre eux ou avec un hétéroatome.



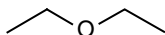
diéthyléther ou oxyde de diéthyle

Dans la **structure condensée**, les liaisons C–C et C–H ne sont pas dessinées.



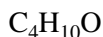
diéthyléther ou oxyde de diéthyle

La **structure simplifiée** est la représentation la plus schématique du squelette carboné : les atomes de carbones C n'apparaissent plus ainsi que les liaisons C–H. Les autres types de liaison et les hétéroatomes sont indiqués.



diéthyléther ou oxyde de diéthyle

La **formule brute** met en évidence les différentes sortes d'atomes existant dans la molécule.



1.2 HYBRIDATION DES ATOMES DE CARBONE, D'AZOTE ET D'OXYGÈNE

Les trois types d'hybridation du carbone

La structure électronique du carbone ($Z = 6$) est : $1s^2 2s^2 2p^2$.

La structure tétraédrique sp^3 du carbone (angle de liaison 109°) se rencontre dans les chaînes carbonées saturées (alcane, cycloalcane) ; l'hybridation de type sp^2 se trouve dans les alcènes : structure plane (angle de liaison 120°) ; la structure sp , structure linéaire (angle de liaison 180°) se rencontre dans les alcynes.

Les trois types d'hybridation de l'azote

La structure électronique de l'azote ($Z = 7$) est : $1s^2 2s^2 2p^3$.

La structure pyramidale sp^3 de l'azote (angle de liaison 107°) se rencontre dans les amines primaires, secondaires et tertiaires ; l'azote de type sp^2 se trouve dans les imines $R-CH=NH$ et les oximes $R-CH=N-OH$: structure plane (angle de liaison 120°) ; la structure sp , structure linéaire (angle de liaison 180°) se rencontre dans les nitriles.

Les deux types d'hybridation de l'oxygène

La structure électronique de l'oxygène ($Z = 8$) est : $1s^2 2s^2 2p^4$.

La structure pseudotétraédrique sp^3 du carbone (angle de liaison 104°) se rencontre dans les alcools primaires, secondaires et tertiaires ; l'oxygène de type sp^2 se trouve dans le groupement carbonyle (aldéhyde, cétone, acide, amide, ester, halogénure d'acide, anhydride d'acide) : structure plane (angle de liaison 120°).

1.3 LA NOMENCLATURE

La connaissance de la nomenclature permet de résoudre deux problèmes :

- attribuer un nom correct à un composé dont on connaît la formule ;
- attribuer une formule univoque à un composé dont on connaît le nom.

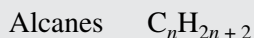
Pour donner à un composé organique son identité chimique, il faut connaître :

- les règles systématiques et usuelles de nomenclature des composés organiques qui sont basées sur celles des carbures saturés ; en effet, ceux-ci constituent le squelette de base de toutes les molécules ;
- la nomenclature des principaux restes ou radicaux (groupements chimiques correspondant à l'enlèvement d'atomes d'hydrogène à une chaîne carbonée).

La nomenclature systématique de l'UICPA (Union internationale de chimie pure et appliquée) est parfois supplantée par une nomenclature commune dite « triviale » consacrée par l'usage.

Nomenclature des hydrocarbures

Hydrocarbures aliphatiques saturés



Le nom des alcanes linéaires est composé d'un préfixe rappelant le nombre d'atomes de carbone et d'un suffixe précisant la saturation : « **ane** ».

Les quatre premiers termes portent un préfixe consacré par l'usage : méthane, éthane, propane, butane.

Le nom des homologues supérieurs est formé d'un préfixe numérique précisant le nombre total d'atomes de carbones, suivi du suffixe « **ane** » caractéristique des carbures saturés.

Tableau 1.1 Principaux alcanes linéaires.

pentane	C ₅	nonane	C ₉	tridécano	C ₁₃
hexane	C ₆	décano	C ₁₀	tétradécano	C ₁₄
heptane	C ₇	undécano	C ₁₁	eicosane	C ₂₀
octane	C ₈	dodécano	C ₁₂	triadécano	C ₃₀

Les restes carbonés sont désignés en remplaçant dans le nom de l'hydrocarbure **ane** par **yle** (ou seulement **yl** lorsque ce radical intervient pour désigner un hydrocarbure ramifié).



Ne pas confondre les radicaux (au sens de restes) avec les radicaux libres, entités chimiques réelles comportant un électron célibataire.

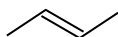
Hydrocarbures aliphatiques insaturés

Alcènes C_nH_{2n}

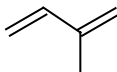
On remplace dans le nom de l'hydrocarbure saturé correspondant le suffixe « **ane** » par « **ène** », précédé du numéro du 1^{er} carbone porteur de la double liaison. Il convient de lui attribuer le chiffre le plus faible possible.

Suffixe (insaturation) : 1 double liaison : **ène** ; 2 : **diène** ; 3 : **triène**

Exemple



but-2-ène



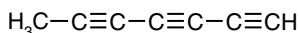
2-méthylbuta-1,3-diène

Alcynes C_nH_{2n-2}

Ils sont désignés par le nom de l'hydrocarbure saturé correspondant en remplaçant la désinence « **ane** » par « **yne** ». Il conviendra d'attribuer aux carbones porteurs de l'insaturation les plus petits chiffres possible.

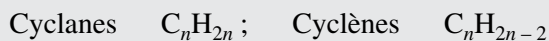
Suffixe (insaturation) : 1 triple liaison : **yne** ; 2 : **diyne** ; 3 : **triyne**

Exemple



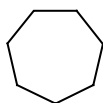
hepta-1,3,5-triyne

Hydrocarbures alicycliques



Le préfixe « **cyclo** » est suivi du nom de l'hydrocarbure aliphatique correspondant et précédé du nom des substituants dont on précise les carbones d'attache sur le cycle.

Exemple



cycloheptane



cyclopenta-1,3-diène

Le tableau suivant permet de connaître le degré d'insaturation d'une formule brute :

Tableau 1.2 Degré d'insaturation d'une formule brute.

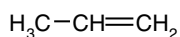
Fonction	Formule brute	Insaturation
Alcane	C_nH_{2n+2}	0
Alcène	C_nH_{2n}	1 (C=C)
Cycloalcane	C_nH_{2n}	1 (cycle)
Alcyne	C_nH_{2n-2}	2 (C≡C)
Alcool saturé	$C_nH_{2n+2}O$	0
Éther saturé	$C_nH_{2n+2}O$	0
Alcool éthylénique	$C_nH_{2n}O$	1 (C=C)
Cétone	$C_nH_{2n}O$	1 (C=O)
Aldéhyde	$C_nH_{2n}O$	1 (C=O)
Acide	$C_nH_{2n}O_2$	1 (C=O)
Ester	$C_nH_{2n}O_2$	1 (C=O)
Diol	$C_nH_{2n+2}O_2$	0
Dérivé dicarbonylé	$C_nH_{2n-2}O_2$	2 (C=O)
Amine saturée	$C_nH_{2n+3}N$	0
Amide	$C_nH_{2n+1}NO$	1 (C=O)



Le calcul des degrés d'insaturation permet de prévoir les différentes solutions correspondant à une formule brute.

Exemples

C_3H_6 est du type C_nH_{2n} . Ce sont les alcènes ou les cycloalcane $C=C$ ou cycle

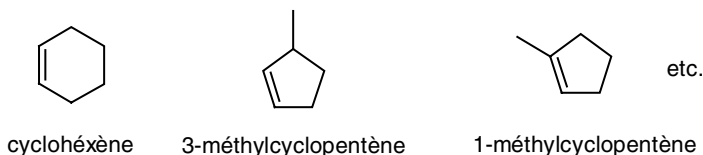
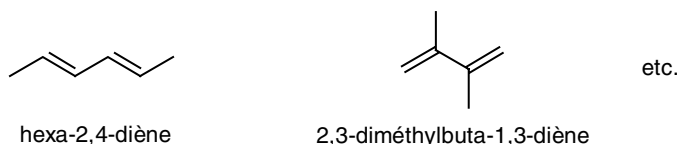
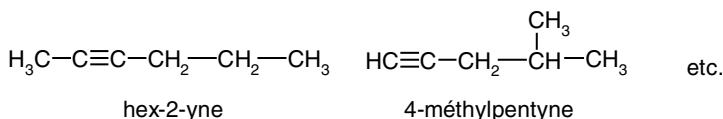


propène



cyclopropane

C_6H_{10} Il manque 4H par rapport au carbure saturé correspondant C_6H_{14} degré d'insaturation = 2 : soit 2 (C=C) soit 1 $C\equiv C$ soit 1 C=C et un cycle.

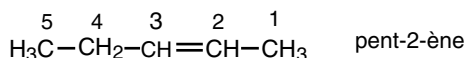


Règles de nomenclature des hydrocarbures

1) La chaîne est numérotée de façon à donner les indices de position les plus bas possible :

- aux doubles liaisons éthyléniques et aux triples liaisons acétyléniques.

Exemple



et non pent-3-ène

- à l'ensemble des liaisons multiples pour un produit à la fois éthylénique et acétylénique.

Exemple



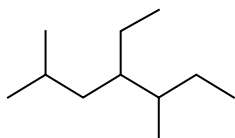
2) Les hydrocarbures aliphatiques ramifiés sont dénommés au moyen de préfixe désignant les substituants latéraux, accolés au nom de l'hydrocarbure linéaire contenant la plus longue chaîne.



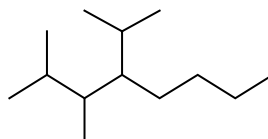
Si l'hydrocarbure ramifié présente le groupement $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$, on utilisera le préfixe « **iso** » suivi du nom de l'alcane à même nombre de carbones.

Exemple

4-éthyl-2,5-diméthylheptane



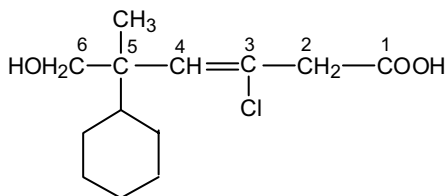
4-isopropyl-2,3-diméthyl-octane



- 3) Les substituents sont énoncés dans l'**ordre alphabétique** et numérotés de telle façon que la somme des indices les affectant soit la plus basse possible.

Exemple

Acide 3-chloro-5-cyclohexyl-6-hydroxy-5-méthylhex-3-énoïque

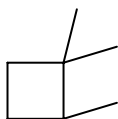


- 4) Les substituents identiques **non ramifiés** sont indiqués par les préfixes numériques appropriés : di-, tri-, tétra-, etc. Les préfixes numériques ne sont pas pris en compte pour déterminer l'ordre alphabétique.

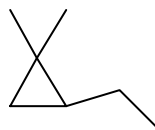
Dans les expressions : isopropyl, trichloro, tétraméthyl, ce sont successivement les lettres i (d'isopropyl), c (de chloro) et m (de méthyl) qui sont considérées.

Exemple

1,1,2-triméthylcyclobutane



2-éthyl-1,1-diméthylcyclopropane



- 5) Les substituents identiques ramifiés sont indiqués par les préfixes multiplicatifs appropriés : bis-, tris-, etc. L'indice de position de la ramification est alors indiqué par un numéro indexé (prime, seconde...) ou inclus à l'intérieur d'une parenthèse affectant l'ensemble du substituant.