

FLUORESCIENCES

**Chimie
organique**

Chimie orga

Evelyne Chelain

Nadège Lubin-Germain

Jacques Uziel

2^e édition

DUNOD

Conception graphique de la couverture : Hokus Pokus Créations
Création graphique de la maquette intérieure : Marse

© Dunod, 2021, 2024
11 rue Paul Bert, 92240 Malakoff
www.dunod.com
ISBN 978-2-10-087206-0

Table des matières

Les selfies des auteurs	VIII
Se repérer dans le livre	IX
Avant-propos	1

CHAPITRE

1

STRUCTURE ÉLECTRONIQUE MOLÉCULAIRE	2
1 Nomenclature	4
1.1 Structure du nom	
1.2 Chaîne et substituants carbonés	
1.3 Fonctions chimiques	
2 Structure des molécules	8
2.1 Structures de Lewis	
2.2 Hybridation du carbone	
2.3 Effets électroniques	
2.4 Liaisons intermoléculaires (liaisons de faible énergie)	
3 Propriétés physico-chimiques des molécules organiques	21
3.1 Températures de changement d'état	
3.2 Solubilité	
Ce qu'il faut retenir	24
Exercices	25

CHAPITRE

2

REPRÉSENTATION DES MOLÉCULES ET ISOMÉRIE	26
1 Différents types de formules pour les molécules organiques	28
1.1 Représentations bidimensionnelles	
1.2 Représentations tridimensionnelles (spatiales)	
2 Types d'isomérisation	32
2.1 Isomères de constitution	
2.2 Stéréoisomères	
Ce qu'il faut retenir	48
Exercices	49

CHAPITRE

3

ALCÈNES – DIÈNES – ALCYNES	50
1 Les alcènes	52
1.1 Préparation des alcènes	
1.2 Les additions électrophiles sur les alcènes	
1.3 Réduction et oxydation des alcènes	
2 Les diènes	60
2.1 Réaction d'addition conjuguée	
2.2 Réaction de cycloaddition de Diels-Alder	
3 Les alcynes	63
3.1 La préparation des alcynes	
3.2 Réactivité de l'alcyne vrai : acidité	
3.3 Réactivité de la liaison π	
Ce qu'il faut retenir	66
Exercices	67

AROMATIQUES	68
1 Structure du benzène	70
2 Stabilité du benzène	71
3 Nomenclature des composés aromatiques	71
4 Substitution électrophile aromatique	73
4.1 Halogénéation	
4.2 Nitration	
4.3 Sulfonation	
4.4 Alkylation de Friedel-Crafts	
4.5 Acylation de Friedel-Crafts	
5 Réactions au niveau de la chaîne latérale	75
5.1 Coupure par oxydation	
5.2 Halogénéation	
6 S _E Ar sur le benzène substitué	76
6.1 Effet de substituants en résonance avec le cycle benzénique	
6.2 Orientation	
6.3 Application : les colorants azoïques	
7 S _E AR sur des composés benzéniques disubstitués	81
Ce qu'il faut retenir	82
Exercices	83

HALOGÉNOALCANES	84
1 Halogénoalcanes ou dérivés halogénés	86
1.1 Liaison carbone-halogène	
1.2 Réactions de substitution nucléophile	
1.3 Réactions d'élimination	
1.4 Compétition substitution-élimination	
2 Préparation d'organomagnésiens mixtes	97
2.1 Structure	
2.2 Mise en œuvre	
2.3 Réactivité	
Ce qu'il faut retenir	100
Exercices	101

ALCOOLS	102
1 Généralités	104
2 Propriétés des alcools	104
2.1 Propriétés physiques	
2.2 Propriétés chimiques	
3 Préparation des alcools	106
3.1 Par hydratation des alcènes	
3.2 À partir des halogénoalcanes	

3.3 À partir des organomagnésiens	
3.4 Par réduction des dérivés carbonylés	
3.5 Par hydrolyse des esters	
4 Réactivité des alcools	108
4.1 Synthèse de dérivés halogénés	
4.2 Déshydratation des alcools	
4.3 Synthèse d'éther-oxydes	
4.4 Réaction d'estérification	
4.5 Oxydation des alcools	
Ce qu'il faut retenir	111
Exercices	112

AMINES	114
1 Généralités	116
2 Propriétés des amines	117
2.1 Propriétés physiques	
2.2 Propriétés chimiques	
3 Préparation des amines	119
3.1 Par réaction de substitution nucléophile	
3.2 Par réduction des composés nitro	
3.3 Par réduction des nitriles	
3.4 Par amination réductrice	
4 Réactivité des amines	122
4.1 Alkylation	
4.2 Élimination d'Hofmann	
4.3 Acylation : synthèse d'amides	
4.4 Sulfonation	
4.5 Nitrosation	
4.6 Diazotation	
4.7 Réaction sur les carbonyles	
Ce qu'il faut retenir	125
Exercices	126

ALDÉHYDES ET CÉTONES	128
1 Généralités	130
2 Préparation	131
2.1 Par oxydation des alcools	
2.2 Par ozonolyse des alcènes	
2.3 Par hydratation des alcynes	
2.4 Par acylation de Friedel-Crafts	
3 Addition sur le carbonyle	132
3.1 Formation d'alcools	
3.2 Formation d'hydrates par addition d'eau	
3.3 Formation d'hémiacétals et d'acétals par addition d'alcools	
3.4 Formation d'imines ou d'énamines par addition d'amines	
3.5 Formation de cyanhydrines par addition de cyanures	
3.6 Addition d'ylures de phosphore : réaction de Wittig	

- 3.7 Réduction de Wolff-Kishner
3.8 Aldéhydes et cétones α , β -insaturés

4 Réactivité en α des C=O	138
4.1 Énols et énolates	
4.2 Réactivité des énols et des énolates	
Ce qu'il faut retenir	142
Exercices	143

ACIDES ET DÉRIVÉS

1 Généralités	146
2 Préparation des acides carboxyliques	147
2.1 Par oxydation d'alcools primaires	
2.2 Par addition d'organométalliques sur le dioxyde de carbone	
2.3 Par hydrolyse de nitriles	
2.4 Par hydrolyse d'esters	
3 Réactivité des acides	150
3.1 Formation de chlorures d'acyle	
3.2 Formation d'esters	
3.3 Formation d'amides	
3.4 Formation d'anhydrides d'acides	
3.5 Formation de nitriles	
4 Réactivité des dérivés d'acides carboxyliques	153
4.1 Hydrolyse des dérivés d'acides carboxyliques	
4.2 Addition d'alcools sur les dérivés d'acides carboxyliques	
4.3 Réduction des dérivés d'acides carboxyliques	
4.4 Addition d'organométalliques sur les dérivés d'acides carboxyliques	
5 Réactivité en α du carbonyle des dérivés d'acides carboxyliques	156
5.1 Réaction de condensation de Claisen	
5.2 Cyclisation de Dieckmann	
6 Dérives dicarbonyles	157
6.1 Alkylation des dérivés dicarbonylés-1,3	
6.2 Décarboxylation des β -cétoacides et des β -diacides	
6.3 Synthèse malonique	
Ce qu'il faut retenir	160
Exercices	161

SPECTROSCOPIES

1 Généralités	164
2 La spectroscopie UV-visible	165
3 La spectroscopie infrarouge IR	167
3.1 Les vibrations électroniques	
3.2 Les spectres d'absorption	

4	La résonance magnétique nucléaire RMN	170
4.1	Principe général de la RMN	
4.2	Déplacement chimique	
4.3	Intégration	
4.4	Multiplicité	
4.5	Analyse de spectre	
	Ce qu'il faut retenir	181
	Exercices	182
	Corrigés	183
	Index	197
	Crédits iconographiques	199

Les selfies des auteurs

Evelyne Chelain



Je suis maître de conférences, habilitée à diriger des recherches, à l'Institut de Sciences et Techniques de CY Cergy Paris Université. Responsable du Master 1 de chimie, j'enseigne la Chimie Organique en Licence et en Master. Au sein du laboratoire BioCIS sur le site de Neuville sur Oise, mon domaine de recherche concerne la chimie du fluor, et plus particulièrement la synthèse et l'étude des propriétés physico-chimiques et biochimiques de peptides fluorés.

Nadège Lubin-Germain



Je suis professeur de chimie à CY Cergy Paris Université et j'enseigne la chimie organique, la spectroscopie et la chimie bioorganique en Licence, master et cycle ingénieur. Au sein du laboratoire BioCIS, mes activités de recherche concernent la glycochimie, la méthodologie et la synthèse de composés glycomimétiques pour des applications santé, cosmétique et patrimoine.

Jacques Uziel



Je suis maître de conférences, habilité à diriger des recherches, à l'Institut de Sciences et Techniques de CY Cergy Paris Université. J'enseigne la Chimie Organique et la Chimie de Coordination en Licence et en Master, ainsi qu'à la préparation à l'Agrégation interne de Physique-Chimie. J'exerce mes activités de recherche au laboratoire BioCIS dans le domaine de la glycochimie et m'intéresse à la synthèse de nucléosides à activités antivirales et antitumorales.

Se repérer dans le livre

Ouverture de chapitre

- QCM pour se tester sur les prérequis de Terminale.
- Un exemple concret pour introduire le sujet du chapitre.
- Ce que l'on maîtrisera à la fin du chapitre.

Structure électronique moléculaire

CHAPITRE 1

Pour bien démarrer

- Combien le carbone ^{12}C possède-t-il d'électrons ?
 - a. 6 électrons
 - b. 12 électrons
 - c. 4 électrons
- Les alcoyles présentent :
 - a. 6 électrons sur la couche externe
 - b. 2 électrons sur leur couche externe
 - c. 1 électron sur la couche externe
- Les gaz rares ont une couche externe :
 - a. 6 électrons
 - b. pleine
 - c. vide
- Le tableau périodique a été établi par :
 - a. Kekulé
 - b. Mendeleïev
 - c. Mandelstam

Réponses page 170

Objectifs de ce chapitre

- Comprendre la structure moléculaire (les atomes, leur hybridation, les liaisons interatomiques).
- Connaitre les différentes fonctions chimiques.
- Savoir nommer une molécule d'après sa structure (et l'inverse).
- Savoir reconnaître les effets électroniques et leurs rôles sur les propriétés acido-basiques des molécules.
- Etre capable d'expliquer les propriétés physico-chimiques au regard des interactions intermoléculaires.

La chimie concerne la transformation de la matière, provoquée par des transferts électroniques, des mises en connexion d'électrons entre chimistes, des pertes ou des gains d'électrons. Pour comprendre ces transformations, il faut donc avoir une bonne connaissance du lien électronique de la molécule. Ce chapitre concerne l'hybridation des orbitales de carbone constituant l'ossature moléculaire, la polarisation des liaisons due à des différences d'électronégativité et le déplacement d'électrons. Nous verrons à travers ce chapitre, l'importance de ces effets électroniques sur l'acidité et la basicité des molécules.

Le cours

- Le **cours** est illustré par des figures et de nombreux exemples.
- Les **focus** développent un sujet de recherche, une application, un thème d'actualité.
- Des repères historiques.
- Des encadrés « méthode ».

CHAPITRE 2 | Représentation des molécules et isomérisie

Épiloque : si l'atome ne s'agit pas de la forme de la molécule, mais d'une description textuelle à l'usage de la chimie.

Figure 2.6
Représentation perspective du cholestérol

Focus
Bon ou mauvais cholestérol ?
La cholestérol est un composé indispensable pour le bon fonctionnement du système nerveux et pour la production de la bile. La cholestérol est présente dans les membranes des cellules, elle est essentielle pour la production de la bile. La cholestérol est présente dans les membranes des cellules, elle est essentielle pour la production de la bile. La cholestérol est présente dans les membranes des cellules, elle est essentielle pour la production de la bile.

Figure 2.7
Représentation perspective de l'acide 2-aminobutanoïque

Figure 2.8
Projection de Newman de la thionine

Figure 2.9
Projection de Fischer de la thionine

Figure 2.10
Projection de Fischer de la thionine

1. Représentations tridimensionnelles (spatiales)

Pour rendre compte de la disposition tridimensionnelle des atomes dans une molécule, on peut utiliser différents types de représentations.

Représentation perspective
La représentation en perspective (représentation de Cram) rend compte de la géométrie tridimensionnelle des atomes de carbone hybridés sp^3 et de la géométrie linéaire des atomes de carbone hybridés sp . Pour cela, les liaisons sont représentées par des traits pleins (pour les liaisons dans le plan) et des traits en pointillés (pour les liaisons hors du plan). L'axe de la molécule est représenté par un trait plein qui passe par le centre de la molécule.

Projection de Newman
La projection de Newman est une représentation dans laquelle on regarde la molécule le long d'une de ses liaisons. On voit alors la molécule sous la forme d'un disque. Les atomes situés sur l'axe de la molécule sont représentés par des points, les atomes situés hors de l'axe sont représentés par des traits en pointillés.

Projection de Fischer
La projection de Fischer est une représentation dans laquelle on regarde la molécule de face. Les atomes situés sur l'axe de la molécule sont représentés par des points, les atomes situés hors de l'axe sont représentés par des traits en pointillés.

CHAPITRE 3 | Alcènes - Diènes - Alcyènes

Les alcènes et les alcyènes sont des hydrocarbures insaturés porteurs respectivement d'une double et d'une triple liaison. Les caractéristiques énergétiques de ces liaisons multiples sont à l'origine d'un grand nombre de réactions, chimiques et physiques, à la fois synthétique et métabolique. Les alcènes et les alcyènes sont similaires, essentiellement gouvernés par des réactions d'addition électrophile.

1. Les alcènes

Représentation perspective
La représentation en perspective (représentation de Cram) rend compte de la géométrie tridimensionnelle des atomes de carbone hybridés sp^2 et de la géométrie linéaire des atomes de carbone hybridés sp . Pour cela, les liaisons sont représentées par des traits pleins (pour les liaisons dans le plan) et des traits en pointillés (pour les liaisons hors du plan). L'axe de la molécule est représenté par un trait plein qui passe par le centre de la molécule.

Figure 3.1
Représentation perspective de l'alcène 2-butène

Figure 3.2Représentation perspective de l'alcène 2-butène

Figure 3.3
Représentation perspective de l'alcène 2-butène

Figure 3.4
Représentation perspective de l'alcène 2-butène

2. Les alcènes

Figure 3.1
Réaction d'hydrogénation de l'alcène 2-butène

Figure 3.2
Réaction d'hydrogénation de l'alcène 2-butène

Figure 3.3
Réaction d'hydrogénation de l'alcène 2-butène

Figure 3.4
Réaction d'hydrogénation de l'alcène 2-butène

En fin de chapitre

- Un **résumé** de ce qu'il faut retenir.
- Les QCM et **exercices** permettent de vérifier ses connaissances et de s'entraîner aux examens.
- Les **corrigés** sont détaillés à la fin du livre.

Ce qu'il faut retenir

- Une molécule organique peut être représentée à l'aide de différentes formules, plus ou moins précises (formule brute, formule semi-développée, formule développée, formule topologique). Les représentations stéréochimiques des molécules (représentation de Cram, projection de Newman, projection de Fischer) sont celles qui traduisent le mieux la disposition spatiale des atomes d'une molécule.
- Deux nombres sont des molécules de même formule brute, mais de formule développée différente.
- Deux nombres sont des molécules de même formule développée, mais qui diffèrent par la disposition des atomes dans l'espace.

Testez-vous

- Une seule bonne réponse est possible pour chacune des questions.
 - ☐ A. chélate
 - ☐ B. chélate ou schélate
- Une molécule chélate :
 - ☐ A. possède un seul de symétrie
 - ☐ B. possède un plan de symétrie
 - ☐ C. ne possède pas de plan de symétrie
- Une molécule possédant trois atomes de carbone asymétrique est :
 - ☐ A. chélate
 - ☐ B. schélate
 - ☐ C. chélate ou schélate
- Le (R)-2-pent-2-ène-2-ol et le (S)-2-pent-2-ène-2-ol :
 - ☐ A. sont énantiomères
 - ☐ B. sont diastéréoisomères
 - ☐ C. sont conformationnels
- Deux diastéréoisomères d'une molécule sont :
 - ☐ A. la même valeur de pouvoir rotatoire optique
 - ☐ B. la même valeur de pouvoir rotatoire optique, mais de signe opposé
 - ☐ C. des valeurs de pouvoir rotatoire différentes

Réponses p. 172

Exercices

Corrigés pages 173-172

- Représentez la structure de toutes les molécules cycliques répondant à la formule brute C_4H_8 . Utilisez pour ce faire les représentations simplifiées.
- Une molécule comportant une fonction acide carboxylique et une triple liaison carbone-carbone a une masse molaire de 112 g/mol². Dessinez la structure de toutes les molécules correspondant à cette indication.

- Indiquez si les molécules suivantes sont chélates :
 -
 -
 -
 -

- Le 4,4'-méthylène est un acide aminé dont la représentation simplifiée est donnée ci-dessous.
 - Déterminez la configuration absolue du carbone asymétrique de la molécule.
 - Longue une solution de 100 mg d'un échantillon de méthylène dans 10 mL de H₂O est introduite dans une cuve de polarisation de 10 cm de longueur. La rotation optique observée est de +0,189°. Calculez le pouvoir rotatoire de cette solution de méthylène.
 - Sachant que le pouvoir rotatoire optique de la molécule échantillon pure est de +21,1, donnez la composition de l'échantillon en son deux énantiomères.

- Représentez les molécules suivantes en projection de Newman dans leur conformation la plus stable.
 -
 -

Corrigés

Chapitre 1

Pour bien commencer

1. 2. 3. 4.

Testez-vous

1. 2. 3. 4.

Exercices

1. a. pentane-1-ol ou 1-pentanol

b. acide 7-méthylthioacétique

c. 5-méthylpentane-2-ol

d. 4-méthylpent-2-ène

e. cyclopentylamine

f. diméthylamine

2. a.

b.

c.

d.

e.

f.

3. a.

b.

c.

d.

e.

f.

4. a. Dans le groupement NH₂, les deux liaisons N-H sont identiques et ont un caractère partiel de double liaison. L'axe de la double liaison des électrons d'un des deux liaisons intermédiaire entre simple et double liaisons.

b.

c.

d.

e.

f.

g.

h.

i.

j.

k.

l.

m.

n.

o.

p.

q.

r.

s.

t.

u.

v.

w.

x.

y.

z.

aa.

ab.

ac.

ad.

ae.

af.

ag.

ah.

ai.

aj.

ak.

al.

am.

an.

ao.

ap.

aq.

ar.

as.

at.

au.

av.

aw.

ax.

ay.

az.

ba.

bb.

bc.

bd.

be.

bf.

bg.

bh.

bi.

bj.

bk.

bl.

bm.

bn.

bo.

bp.

bq.

br.

bs.

bt.

bu.

bv.

bw.

bx.

by.

bz.

ca.

cb.

cc.

cd.

ce.

cf.

cg.

ch.

ci.

cj.

ck.

cl.

cm.

cn.

co.

cp.

cq.

cr.

cs.

ct.

cu.

cv.

cw.

cx.

cy.

cz.

da.

db.

dc.

dd.

de.

df.

dg.

dh.

di.

dj.

dk.

dl.

dm.

dn.

do.

dp.

dq.

dr.

ds.

dt.

du.

dv.

dw.

dx.

dy.

dz.

ea.

eb.

ec.

ed.

ee.

ef.

eg.

eh.

ei.

ej.

ek.

el.

em.

en.

eo.

ep.

eq.

er.

es.

et.

eu.

ev.

ew.