

SCIENCES SUP

Cours et exercices corrigés

Licence 1^{re}, 2^e et 3^e années • PCEM • Pharmacie • CAPES

CHIMIE ORGANIQUE

Les grands principes

John McMurry

DUNOD

Sommaire

1	Structure et liaison – Acides et bases	1
2	La nature des composés organiques : les alcanes	36
3	Alcènes : la nature des réactions en chimie organique	77
4	Alcènes et alcynes	109
5	Composés aromatiques	150
6	Stereochimie	183
7	Halogénoalcanes	217
8	Alcools, éthers-oxydes et phénols	251
9	Aldéhydes et cétones : réactions d'addition nucléophile	281
10	Acides carboxyliques et dérivés	308
11	Réactions de substitution en α d'un carbonyle et réactions de condensation ..	352
12	Amines	380
13	Détermination des structures	406
14	Biomolécules : glucides	440
15	Molécules biologiques : acides aminés, peptides et protéines	474
16	Biomolécules : lipides et acides nucléiques	507
17	La chimie organique des processus métaboliques	543
Annexe A	Nomenclature des composés organiques polyfonctionnels	567
Annexe B	Glossaire	574
Annexe C	Réponses à des exercices sélectionnés	588
Index	604
	Structure de quelques groupes fonctionnels usuels	616
	Tableau périodique des éléments	618

Table des matières

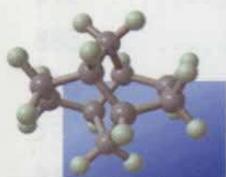


1

Structure et liaison – Acides et bases

1

1.1	Structure atomique	3
1.2	Configuration électronique des atomes	4
1.3	Développement de la théorie de la liaison chimique	6
1.4	Nature des liaisons chimiques : les liaisons ioniques	7
1.5	Nature des liaisons chimiques : les liaisons covalentes	8
1.6	Formation des liaisons covalentes	10
1.7	Hybridation : orbitales sp^3 et structure du méthane	12
1.8	Structure de l'éthane	14
1.9	Hybridation : orbitales sp^2 et structure de l'éthylène	15
1.10	Hybridation : orbitales sp et structure de l'acétylène	18
1.11	Polarité d'une liaison et électronégativité	20
1.12	Acides et bases : définition de Brønsted-Lowry	22
1.13	Acides et bases : définition de Lewis	26
	<i>Encart</i> – Produits chimiques, toxicité et risques	28
	Résumé et mots-clés	29
	Exercices supplémentaires	30

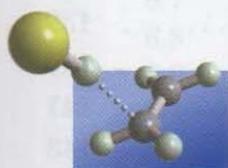


2

La nature des composés organiques : les alcanes 36

2.1	Groupes fonctionnels	36
2.2	Alcanes et groupes alkyles : isomères	41
2.3	Nomenclature des alcanes ramifiés	47
2.4	Propriétés des alcanes	50

2.5	Conformations de l'éthane	51
2.6	Dessiner les structures chimiques	55
2.7	Cycloalcanes	57
X 2.8	Isomérisation <i>cis-trans</i> dans les cycloalcanes	58
2.9	Conformations de quelques cycloalcanes usuels	60
2.10	Liaisons axiales et équatoriales dans le cyclohexane	63
2.11	Équilibre conformationnel du cyclohexane	65
	<i>Encart</i> – Le pétrole	67
	Résumé et mots-clés	69
	Exercices supplémentaires	70



3

Alcènes : la nature des réactions en chimie organique

77

3.1	Nomenclature	78
3.2	Structure électronique des alcènes	80
3.3	Isomérisation <i>cis/trans</i> des alcènes	82
3.4	Règles séquentielles : nomenclature E, Z	85
3.5	Les grandes familles de réactions organiques	88
3.6	Comment les réactions se font-elles ? : mécanismes	90
3.7	Exemple de réaction hétérolytique : l'addition de HCl sur l'éthylène	92
3.8	Mécanisme d'une réaction : l'addition de HCl sur l'éthylène	93
3.9	Description d'une réaction : vitesse et équilibre	95
3.10	Description d'une réaction : diagrammes d'énergie et états de transition	97
3.11	Description d'une réaction : intermédiaires réactionnels	99
	<i>Encart</i> – Carottes, alcènes et la chimie de la vision	101
	Résumé et mots-clés	103
	Exercices supplémentaires	104



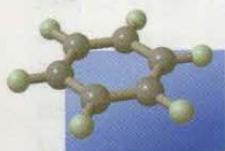
4

Alcènes et alcynes

109

4.1	Addition de HX sur les alcènes : hydrohalogénéation	110
4.2	Régiosélectivité des réactions d'addition sur les alcènes : règle de Markovnikov	111
4.3	Structure et stabilité des carbocations	113
4.4	Addition de H ₂ O sur les alcènes : hydratation	115

4.5	Addition de X_2 sur les alcènes : halogénéation	117
4.6	Addition de H_2 sur les alcènes : hydrogénation	120
4.7	Oxydation des alcènes	121
4.8	Polymérisation des alcènes	122
4.9	Préparation des alcènes <i>via</i> les réactions d'élimination	125
4.10	Diènes conjugués	128
4.11	Stabilité des carbocations allyliques : résonance	130
4.12	Représentation et interprétation des formes de résonance	132
4.13	Alcynes	135
4.14	Réactivité des alcynes : addition de H_2 , HX et X_2 sur les triples liaisons	136
4.15	Addition de H_2O sur les alcynes	137
4.16	Acidité des alcynes : formation de l'anion acétylure	139
	<i>Encart</i> – Le caoutchouc naturel	140
	Résumé et mots-clés	141
	Résumé des réactions	143
	Exercices supplémentaires	145



5

Composés aromatiques

150

5.1	Structure du benzène : formule de Kekulé	151
5.2	Stabilité du benzène	152
5.3	Structure du benzène : la théorie de la résonance	152
5.4	Nomenclature des composés aromatiques	154
5.5	Chimie du benzène : réactions de substitution électrophile aromatique	156
5.6	Bromation du benzène	157
5.7	Autres réactions de substitution électrophile aromatique	160
5.8	Réactions d'alkylation et d'acylation de Friedel-Crafts	162
5.9	Effets de substituant dans la substitution électrophile aromatique	164
5.10	Explication des effets de substituant	166
5.11	Oxydation et réduction des composés aromatiques	169
5.12	Hydrocarbures aromatiques polycycliques	170
5.13	Synthèse organique	171
	<i>Encart</i> – Aspirine et autres médicaments anti-inflammatoires non stéroïdiens aromatiques	174
	Résumé et mots-clés	176
	Résumé des réactions	177
	Exercices supplémentaires	178



6

Stéréochimie

183

6.1	Stéréochimie et le carbone tétraédrique	183
6.2	Origine de l'asymétrie des molécules : la chiralité	185
6.3	Activité optique	190
6.4	Pouvoir rotatoire spécifique	191
6.5	Découverte des énantiomères par Pasteur	192
6.6	Règles séquentielles permettant de définir les configurations absolues	194
6.7	Diastéréoisomères	196
6.8	Composés méso	199
6.9	Molécules avec plus de deux carbones asymétriques	200
6.10	Mélanges racémiques et dédoublement d'énantiomères	201
6.11	Propriétés physiques des stéréoisomères	204
6.12	Bref résumé de l'isomérisation	205
6.13	Stéréochimie des réactions : addition de HBr sur les alcènes	207
6.14	Chiralité dans la nature	207
	<i>Encart</i> – Produits pharmaceutiques chiraux	209
	Résumé et mots-clés	211
	Exercices supplémentaires	211



7

Halogénoalcanes

217

7.1	Nomenclature des halogénoalcanes	218
7.2	Préparation des halogénoalcanes : chloration radicalaire des alcanes	219
7.3	Halogénoalcanes à partir des alcools	222
7.4	Réactions des halogénoalcanes : réactifs de Grignard	223
7.5	Réactions de substitution nucléophile : la découverte	225
7.6	Types de réactions de substitution nucléophile	226
7.7	La réaction S_N2	228
7.8	La réaction S_N1	232
7.9	Éliminations : la réaction E2	236
7.10	Éliminations : la réaction E1	239
7.11	Résumé sur la réactivité : S_N1 , S_N2 , E1, E2	239
7.12	Réactions de substitution dans les organismes vivants	242
	<i>Encart</i> – Composés organohalogénés rencontrés dans la nature	243
	Résumé et mots-clés	244
	Résumé des réactions	245
	Exercices supplémentaires	246



8

Alcools, éthers-oxydes et phénols 251

8.1	Nomenclature des alcools, des phénols et des éthers-oxydes	252
8.2	Propriétés des alcools, des phénols et des éthers-oxydes : la liaison hydrogène	254
8.3	Propriétés des alcools et des phénols : l'acidité	256
8.4	Synthèse des alcools	258
8.5	Alcools obtenus à partir de composés carbonylés	259
8.6	Éthers-oxydes obtenus à partir d'alcools : la synthèse de Williamson des éthers-oxydes	261
8.7	Réactivité des alcools	263
8.8	Synthèse et réactivité des phénols	265
8.9	Réactions des éthers-oxydes : le clivage en milieu acide	267
8.10	Éthers-oxydes cycliques : époxydes	268
8.11	Réaction d'ouverture des époxydes	269
8.12	Thiols et sulfures	270
	<i>Encart</i> – L'éthanol : substance chimique, drogue et poison	272
	Résumé et mots-clés	274
	Sommaire des réactions	275
	Exercices supplémentaires	276



9

Aldéhydes et cétones :
réactions d'addition nucléophile 281

9.1	Types de composés carbonylés	282
9.2	Structure et propriétés des groupes carbonyles	283
9.3	Nomenclature des aldéhydes et des cétones	284
9.4	Synthèse des aldéhydes et des cétones	286
9.5	Oxydation des aldéhydes	287
9.6	Réactions des aldéhydes et des cétones : additions nucléophiles . .	288
9.7	Additions nucléophiles d'eau : hydratation	290
9.8	Addition nucléophile des alcools : formation d'acétals	292
9.9	Addition nucléophile des amines : formation d'imines	295
9.10	Addition nucléophile des réactifs de Grignard : formation d'alcools	296
9.11	Quelques réactions d'addition biologiques	298
	<i>Encart</i> – Les molécules coupe-faim pour insectes	300
	Résumé et mots-clés	301
	Résumé des réactions	302
	Exercices supplémentaires	302



10

Acides carboxyliques et dérivés 308

10.1	Nomenclature des acides carboxyliques et de leurs dérivés	309
10.2	Structure et propriétés des acides carboxyliques	313
10.3	Acidité des acides carboxyliques	313
10.4	Synthèse des acides carboxyliques	316
10.5	Réaction de substitution nucléophile sur le groupe acyle	318
10.6	Réactivité des acides carboxyliques	321
10.7	Réactivité des halogénures d'acyle	325
10.8	Réactivité des anhydrides d'acide	327
10.9	Réactivité des esters	329
10.10	Réactivité des amides	334
10.11	Réactivité des nitriles	336
10.12	Nylons et polyesters : polymères de condensation	339
	<i>Encart</i> – Les antibiotiques de la famille des β -lactames	342
	Résumé et mots-clés	343
	Sommaire des réactions	344
	Exercices supplémentaires	346



11

Réactions de substitution en α d'un carbonyle et réactions de condensation 352

11.1	Tautomérie céto-énolique	353
11.2	Réactivité des énols : mécanisme des réactions de substitution en α	356
11.3	Halogénéation en α des aldéhydes et des cétones	356
11.4	Acidité des atomes d'hydrogène en α : formation de l'ion énolate	358
11.5	Réactivité des ions énolates	362
11.6	Alkylation des ions énolates	363
11.7	Réactions de condensation de carbonyle	365
11.8	Condensations des aldéhydes et des cétones : réaction d'aldolisation	366
11.9	Déshydratation des produits d'aldolisation : synthèse d'énones	368
11.10	Condensations des esters : réaction de condensation de Claisen	369
	<i>Encart</i> – Les composés carbonylés dans le métabolisme	372
	Résumé et mots-clés	373
	Résumé des réactions	374
	Exercices supplémentaires	375

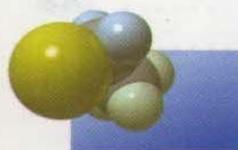


12

Amines

380

12.1	Nomenclature des amines	382
12.2	Structure et propriétés des amines	384
12.3	Basicité des amines	384
12.4	Synthèse des amines	387
12.5	Réactivité des amines	390
12.6	Amines hétérocycliques	394
	<i>Encart</i> – Amines naturelles très répandues :	
	la morphine et les alcaloïdes	397
	Résumé et mots-clés	399
	Sommaire des réactions	400
	Exercices supplémentaires	401



13

Détermination des structures

406

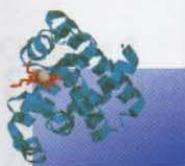
13.1	Spectroscopie infrarouge et spectre électromagnétique	407
13.2	Spectroscopie infrarouge des molécules organiques	410
13.3	Spectroscopie ultraviolette	415
13.4	Interprétation des spectres ultraviolets : effet de la conjugaison ..	416
13.5	Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire	418
13.6	Nature des absorptions RMN	419
13.7	Déplacements chimiques	422
13.8	Déplacements chimiques dans les spectres RMN	423
13.9	Intégration des spectres RMN ^1H : nombre de protons	424
13.10	Couplage spin-spin dans les spectres RMN ^1H	425
13.11	Application des spectres RMN ^1H	429
13.12	Spectroscopie RMN ^{13}C	430
	<i>Encart</i> – Imagerie par résonance magnétique (IRM)	432
	Résumé et mots-clés	433
	Exercices supplémentaires	435



14

Biomolécules : glucides 440

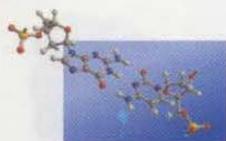
14.1	Classification des glucides	441
14.2	Configurations des monosaccharides : projections de Fischer	443
14.3	Sucres de la série D et L	445
14.4	Configurations des aldoses	447
14.5	Structures cycliques des monosaccharides : formation d'hémiacétals	448
14.6	Formes anomères des monosaccharides : mutarotation	452
14.7	Conformations des monosaccharides	454
14.8	Réactivité des monosaccharides	454
14.9	Disaccharides	460
14.10	Polysaccharides	462
14.11	Autres glucides importants	464
14.12	Glucides à la surface des cellules	465
	<i>Encart – Goût sucré</i>	467
	Résumé et mots-clés	468
	Exercices supplémentaires	469



15

Molécules biologiques : acides aminés, peptides et protéines 474

15.1	Structure des acides aminés	475
15.2	Structure dipolaire des acides aminés	478
15.3	Points isoélectriques	480
15.4	Peptides et protéines	481
15.5	Liaison covalente dans les peptides	484
15.6	Détermination de la structure d'un peptide : analyse des acides aminés	484
15.7	Séquençage d'un peptide : la dégradation d'Edman	486
15.8	Synthèse peptidique	488
15.9	Classification des protéines	491
15.10	Structure des protéines	492
15.11	Enzymes	497
15.12	Structure et classification des enzymes	497
	<i>Encart – Protéines et nutrition</i>	500
	Résumé et mots-clés	501
	Exercices supplémentaires	502



16

Biomolécules : lipides et acides nucléiques 507

16.1	Lipides	507
16.2	Graisses et huiles	508
16.3	Savons	511
16.4	Phospholipides	513
16.5	Stéroïdes	515
16.6	Acides nucléiques et nucléotides	517
16.7	Structure de l'ADN	519
16.8	Les paires de bases dans l'ADN : le modèle de Watson et Crick	522
16.9	Acides nucléiques et hérédité	524
16.10	Réplication de l'ADN	525
16.11	Structure et synthèse de l'ARN : transcription	527
16.12	Biosynthèse de l'ARN et des protéines : traduction	528
16.13	Séquençage de l'ADN	532
16.14	« Méthode PCR » (<i>Polymerase chain reaction</i>)	536
	<i>Encart</i> – Cholestérol et maladies du cœur	538
	Sommaire et mots-clés	539
	Exercices supplémentaires	540



17

La chimie organique des processus métaboliques 543

17.1	Un survol du métabolisme et de l'énergie biochimique	543
17.2	Catabolisme des graisses : voie de la β -oxydation	547
17.3	Catabolisme des glucides : glycolyse	552
17.4	Le cycle de Krebs (cycle de l'acide citrique)	557
17.5	Catabolisme des protéines : transamination	560
	<i>Encart</i> – Métabolisme de base	562
	Résumé et mots-clés	563
	Exercices supplémentaires	564
	Annexe A	
	Nomenclature des composés organiques polyfonctionnels	567
	Annexe B	
	Glossaire	574
	Annexe C	
	Réponses à des exercices sélectionnés	588
	Index	604
	Structure de quelques groupes fonctionnels usuels	616
	Tableau périodique des éléments	618