

Harold Hart

L. Craine, D. Hart, C. Hadad

Adaptation

S. Girouard et D. Lapierre

TOUT EN
COULEUR

Cours et exercices

Licence • PCEM • Pharmacie

CHIMIE ORGANIQUE 1

12^e édition

Avec la collaboration de
A. Lachapelle
C. Marrano
D. Després

DUNOD





Harold Hart

Leslie E. Craine, Daniel J. Hart, Christopher M. Hadad

*Adaptation de l'américain par Stéphane Girouard et Danielle Lapierre
et avec la collaboration de Alain Lachapelle, Claudio Marrano
et Daniel Després.*

CHIMIE ORGANIQUE 1

Cet ouvrage s'adresse aux étudiants en Licence de biologie, en médecine ou en pharmacie qui abordent la chimie organique pour la première fois. La douzième édition de ce manuel de référence entièrement refondu, maintenant en deux volumes, conserve l'approche pédagogique qui en a fait sa réputation.

Il expose l'essentiel de ce que doit connaître un étudiant en chimie organique.

- ▶ Le cours est un excellent passage vers la biochimie car il reprend de manière claire les données fondamentales nécessaires à la compréhension et à l'interprétation des mécanismes de réactions.
- ▶ Des encadrés montrent l'impact de la chimie organique dans notre vie quotidienne : pharmacie, biotechnologies, agroalimentaire, pétrochimie...
- ▶ Des rubriques « Enrichissement » permettent à l'étudiant d'approfondir certains concepts.
- ▶ Plus de 100 exemples corrigés illustrent les concepts présentés. Des exercices supplémentaires sont proposés, dont les corrigés sont disponibles sur le site dunod.com.

HAROLD HART

est professeur à l'université
d'État du Michigan.

LESLIE E. CRAINE

est professeur à l'université
d'État du Connecticut.

DANIEL J. HART

est professeur à l'université
Harvard.

CHRISTOPHER M. HADAD

est professeur à l'université
d'État de l'Ohio.



MATHÉMATIQUES

PHYSIQUE

CHIMIE

SCIENCES DE L'INGÉNIEUR

INFORMATIQUE

SCIENCES DE LA VIE

SCIENCES DE LA TERRE



6661581

ISBN 978-2-10-051984-2



www.dunod.com



TABLE DES MATIÈRES

Avant-propos iii

Remerciements v

1

Notions fondamentales

1

- 1.1 Structure atomique, symbolisme de l'atome et isotopes 2
- 1.2 Orbitales atomiques 4
- 1.3 Notation de Lewis d'un élément donné 6
- 1.4 Règle de l'octet et formation des liaisons chimiques 7
- 1.5 Différents types de liaisons chimiques et structures de Lewis des molécules 9
 - 1.5.1 Liaison covalente non polaire 9
 - 1.5.2 Liaison covalente polaire 10
 - 1.5.3 Liaison ionique 12
 - 1.5.4 Liaisons multiples 13
- 1.6 Charge formelle 14
 - 1.6.1 Application de l'équation de la charge formelle 15
- 1.7 Hybridation des orbitales atomiques 15
 - 1.7.1 Hybridation de type sp^3 17
 - 1.7.2 Hybridation de type sp^2 21
 - 1.7.3 Hybridation de type sp 23
- 1.8 Polarité des molécules 26
- 1.9 Attractions intermoléculaires 27
 - 1.9.1 Forces de Van der Waals 27
 - 1.9.2 Ponts hydrogène 27
 - 1.9.3 État physique de la matière et attractions intermoléculaires 29
 - A. Effet des attractions intermoléculaires sur les points de fusion et d'ébullition 29
 - B. Effet des attractions intermoléculaires sur la solubilité 30

Exercices supplémentaires 32

2

Écriture spécifique de la chimie organique

35

- 2.1 Écriture des formules structurales 37
- 2.2 Classification selon la charpente moléculaire 40
 - 2.2.1 Composés acycliques 41
 - 2.2.2 Composés carbocycliques ou homocycliques 42
 - 2.2.3 Composés hétérocycliques 42
- 2.3 Classification des composés organiques selon les groupements fonctionnels 43
- 2.4 Nomenclature des composés organiques 48
 - 2.4.1 Nomenclature des alcanes 49
 - 2.4.2 Nomenclature des alcanes cycliques 56
 - 2.4.3 Nomenclature des composés halogénés 57

2.4.4	Nomenclature des alcènes	58
2.4.5	Nomenclature des alcynes	60
2.4.6	Nomenclature des composés aromatiques	63
2.4.7	Nomenclature des éthers-oxydes	67
2.4.8	Nomenclature des alcools	69
2.4.9	Nomenclature des aldéhydes	70
2.4.10	Nomenclature des cétones	72
2.4.11	Nomenclature sommaire des groupements fonctionnels étudiés en chimie organique 2 (tome 2)	74

Exercices supplémentaires 75

3

Isomérisation

81

3.1	Isomères de structure (ou de constitution)	82
3.2	Détermination du degré (ou nombre) d'insaturation	83
3.3	Représentation tridimensionnelle des hydrocarbures saturés	86
3.3.1	Conformations	86
3.3.2	Formules en perspective, en perspective cavalière, en projection de Newman et diagrammes énergétiques	87
3.4	Cycloalcanes et leurs conformations	92
3.5	Stereoisomerism	97
3.5.1	Chiralité et énantiomères	97
3.5.2	Centres stéréogéniques et atome de carbone stéréogénique	100
3.5.3	Configuration absolue des carbones stéréogéniques et convention <i>R-S</i>	103
3.5.4	Lumière polarisée et activité optique	110
3.5.5	Propriétés des énantiomères	114
3.5.6	Projections de Fischer	116
3.5.7	Relations des composés munis de plusieurs centres stéréogéniques : énantiomères, diastéréoisomères et composés <i>méso</i>	120
3.5.8	Stereochemistry and chemical reactions	125
3.5.9	Resolution of a racemic mixture	126
3.6	Isomères géométriques	128
3.6.1	Isomères géométriques de type <i>cis-trans</i>	128
3.6.2	Isomères géométriques et la convention <i>E-Z</i>	130
3.7	Tableau récapitulatif des relations isomériques	131

Exercices supplémentaires 133

4

Réactivité chimique

141

4.1	Équation chimique et introduction aux mécanismes réactionnels	142
4.2	Quatre grandes catégories de réactions en chimie organique	144
4.2.1	Réaction d'addition	144
4.2.2	Réaction d'élimination	145
4.2.3	Réaction de substitution	145
4.2.4	Réarrangement	145
4.3	Diagrammes énergétiques	147
4.3.1	Réactions simples effectuées en une seule étape	147
4.3.2	Réactions plus complexes effectuées en deux ou plusieurs étapes	148
4.4	Intermédiaires réactionnels	151
4.4.1	Carbocations	151
4.4.2	Carbanions	152
4.4.3	Radicaux libres	152
4.5	Acides et bases de Lewis	154

- 4.6 Catégories de réactifs 155
 - 4.6.1 Électrophiles 156
 - 4.6.2 Nucléophiles 156
 - 4.6.3 Autres catégories : molécules non polaires, oxydants, réducteurs et métaux 160
- 4.7 Effets électroniques 162
 - 4.7.1 Effet inductif 162
 - 4.7.2 Impacts concrets de l'effet inductif 163
 - 4.7.3 Facteurs influant sur l'effet inductif 166
 - 4.7.4 Effet mésomère (résonance) 169

Exercices supplémentaires 183**5****Spectroscopie****187**

- 5.1 Grands principes de la spectroscopie 188
- 5.2 Spectroscopie infrarouge 190

Exercices supplémentaires 197**6****Alcanes****201**

- 6.1 Structure des alcanes 202
- 6.2 Sources d'alcanes 204
- 6.3 Propriétés physiques des alcanes et attractions intermoléculaires 205
- 6.4 Réactions des alcanes 209
 - 6.4.1 Oxydation et combustion ; alcanes en tant que combustibles 209
 - 6.4.2 Halogénéation radicalaire des alcanes 212

Exercices supplémentaires 223**7****Alcènes et alcynes****227**

- 7.1 Définitions et classification 228
- 7.2 Caractéristiques de la liaison double 229
- 7.3 Réactions chimiques des alcènes 230
 - 7.3.1 Réactions d'addition sur les alcènes 231
 - 7.3.2 Addition radicalaire et polymères 250
 - 7.3.3 Oxydation des alcènes 253
- 7.4 Caractéristiques de la liaison triple 259
- 7.5 Réactions chimiques des alcynes 260
 - 7.5.1 Réactions d'addition électrophile des alcynes 260
 - 7.5.2 Oxydation des alcynes 263
 - 7.5.3 Acidité des alcynes et élongation de la chaîne de carbones 264

Exercices supplémentaires 267**8****Composés aromatiques****273**

- 8.1 Aromaticité 274
- 8.2 Quelques observations sur le benzène 275
 - 8.2.1 Symboles du benzène 275
 - 8.2.2 Réactivité du benzène 275
- 8.3 Substitution électrophile aromatique 277
 - 8.3.1 Mécanisme général de la substitution électrophile aromatique 277
 - 8.3.2 Halogénéation (chloration et bromation) 280
 - 8.3.3 Nitration 280

- 8.3.4 Sulfonation 281
- 8.3.5 Alkylation et acylation 282
- 8.4 Substituants activants et désactivants 285
- 8.5 Groupes orienteurs en *ortho* et *para*, et groupes orienteurs en *méta* 286
 - 8.5.1 Groupes orienteurs en *ortho* et *para* 288
 - 8.5.2 Groupes orienteurs en *méta* 290
 - 8.5.3 Particularité des substitutions électrophiles aromatiques des halogènes 291
- 8.6 Importance des effets orienteurs en synthèse organique 292
- 8.7 Hydrocarbures polycycliques aromatiques 294

Exercices supplémentaires 300

9

Composés halogénés

305

- 9.1 Propriétés physiques et réactivité générale 306
- 9.2 Substitution nucléophile (S_N) 308
 - 9.2.1 Mécanisme d'une substitution nucléophile d'ordre 2, S_N2 312
 - 9.2.2 Mécanisme d'une substitution nucléophile d'ordre 1, S_N1 316
 - 9.2.3 Comparaison entre les mécanismes S_N1 et S_N2 319
- 9.3 Déshydrohalogénéation (réaction d'élimination) et mécanismes E2 et E1 321
 - 9.3.1 Mécanisme d'élimination d'ordre 2 (E2) 322
 - 9.3.2 Mécanisme d'élimination d'ordre 1 (E1) 325
 - 9.3.3 Compétition entre les réactions de substitution et d'élimination 328
- 9.4 Autres réactions possibles à partir des composés halogénés 331
- 9.5 Composés organométalliques : les organomagnésiens (réactifs de Grignard) et les organolithiens 332
- 9.6 Composés polyhalogénés et applications 339

Exercices supplémentaires 343

10

Alcools, phénols et thiols

353

- 10.1 Classification des alcools 354
- 10.2 Caractéristiques des alcools et des phénols 355
 - 10.2.1 Attractions intermoléculaires de type pont hydrogène 355
 - 10.2.2 Acidité des alcools et des phénols 356
 - 10.2.3 Basicité des alcools et des phénols 360
- 10.3 Réactivité des alcools 360
 - 10.3.1 Déshydratation des alcools en alcènes 360
 - 10.3.2 Formation de composés halogénés à partir des alcools 363
 - 10.3.3 Oxydation des alcools en aldéhydes, en cétones et en acides carboxyliques 366
- 10.4 Alcools munis de plusieurs groupes hydroxyle 370
- 10.5 Comparaison entre les alcools et les phénols 371
- 10.6 Réactivité des phénols 372
 - 10.6.1 Substitution électrophile aromatique des phénols 372
 - 10.6.2 Oxydation des phénols 373
- 10.7 Rôle antioxydant des phénols 375
- 10.8 Thiols et thiophénols, analogues sulfurés des alcools et des phénols 376

Exercices supplémentaires 379

11**Éthers et époxydes****385**

- 11.1 Propriétés physiques des éthers 386
- 11.2 Éthers en tant que solvants 387
- 11.3 Préparation des éthers 389
 - 11.3.1 Préparation des éthers symétriques 389
 - 11.3.2 Préparation des éthers asymétriques 390
- 11.4 Réactivité des éthers 393
- 11.5 Époxydes (oxiranes) 395
 - 11.5.1 Préparation des époxydes 395
 - 11.5.2 Réactivité des époxydes 396
- 11.6 Éthers cycliques 400

Exercices supplémentaires 403**12****Survol des principaux groupements fonctionnels utiles à la biochimie et à la biologie****407**

- 12.1 Aldéhydes et cétones 408
 - 12.1.1 Propriétés physiques des aldéhydes et des cétones 408
 - 12.1.2 Préparation des aldéhydes et des cétones 409
 - 12.1.3 Réactivité des aldéhydes et des cétones 411
- 12.2 Glucides 416
 - 12.2.1 Définitions et classification 416
 - 12.2.2 Monosaccharides 417
 - 12.2.3 Oligosaccharides et polysaccharides 420
- 12.3 Acides carboxyliques et ses dérivés 422
 - 12.3.1 Propriétés physiques des acides carboxyliques 422
 - 12.3.2 Acidité des acides carboxyliques et formation de sels de carboxylate 423
 - 12.3.3 Préparation des acides carboxyliques 424
 - 12.3.4 Dérivés d'acides carboxyliques 425
 - 12.3.5 Réactivité des acides carboxyliques et de ses dérivés 426
- 12.4 Lipides et détergents 429
- 12.5 Amines 434
 - 12.5.1 Propriétés physiques des amines 434
 - 12.5.2 Préparation des amines 435
 - 12.5.3 Réactivité des amines 436
- 12.6 Acides aminés et protéines 436
 - 12.6.1 Acides aminés naturels 436
 - 12.6.2 Peptides, liaisons peptidiques et liaisons disulfure 439
 - 12.6.3 Protéines 440

Exercices supplémentaires 443**Annexes****447****Source des photos****450****Index****451**