



# 1 Qu'est-ce que la chimie organique ?

La chimie organique est, à l'origine, la chimie des molécules du monde vivant. Elle était initialement considérée comme un domaine séparé de la chimie inorganique. En 1835, la synthèse de l'urée (composé isolés d'organismes vivants) a été réalisée par Wöhler à partir de composés inorganiques, montrant par là qu'il n'existe pas de distinction fondamentale entre les deux domaines. On appelle aujourd'hui chimie organique la chimie des composés hydrocarbonés, c'est-à-dire comportant du carbone et de l'hydrogène lié au carbone. Il existe des composés carbonés non organiques :  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CS}_2$ , les ions carbonate  $\text{CO}_3^{2-}$  et hydrogénocarbonate  $\text{HCO}_3^-$  (dans lequel H est lié à O, et non à C).

Les molécules dites organiques peuvent être des substances naturelles, extraites de plantes, d'animaux ou de micro-organismes, ou des molécules synthétiques, inconnues dans le monde vivant. L'un des enjeux actuels de la chimie organique est la synthèse de molécules naturelles ayant des propriétés thérapeutiques réelles ou supposées, ce qui permet de les obtenir en quantités raisonnables, et avec une pureté contrôlée. On peut en profiter pour rappeler que deux molécules, l'une naturelle l'autre synthétique (par exemple de l'acide salicylique extrait de l'écorce de saule ou synthétisé dans un laboratoire pharmaceutique), sont strictement identiques et ont exactement les mêmes propriétés (la seconde sera vraisemblablement obtenue avec une meilleure pureté que la première). Il est donc totalement absurde de préférer une molécule « naturelle » à la même molécule obtenue par voie synthétique. En outre, s'il fallait faire l'aspirine à partir de l'acide salicylique extrait de l'écorce de saule, il n'y aurait plus un seul saule depuis longtemps ! La chimie organique permet également de modifier certaines substances naturelles pour augmenter leur activité biologique ; c'est le cas de l'aspirine, qui est un dérivé de l'acide salicylique (substance naturelle), obtenu par estérification de celui-ci par l'acide éthanoïque. Il existe également des centaines de molécules à visée thérapeutique qui ne sont pas issues d'organismes vivants ; le paracétamol en est un exemple. D'une façon générale, des centaines de milliers de molécules organiques ont été synthétisées, pour des applications de toutes sortes, sans compter le pur défi que constitue leur synthèse.

Une famille très importante de produits organiques est composée des plus simples d'entre eux : les hydrocarbures, composants principaux du pétrole. Toute l'industrie pétrolière est incluse dans la chimie organique. Néanmoins les différences avec les produits pharmaceutiques sont considérables, car les méthodes diffèrent du tout au tout. L'industrie pétrolière fabrique des produits par millions de tonnes, dans d'énormes réacteurs, et peut se permettre une pureté de 90 à 99% (c'est la chimie parfois qualifiée de « lourde ») ; en revanche, l'industrie pharmaceutique fabrique des quantités plus petites de produits, mais se doit d'arriver à une pureté bien meilleure (chimie « fine »). La première est avant tout aujourd'hui une question de réacteurs performants et de catalyseurs ; la seconde est encore une science très expérimentale, et de nombreux laboratoires de recherche sont spécialisés dans l'analyse ou la synthèse de substances naturelles et/ou pharmacologiques. Le principe de base de la synthèse organique est de partir de molécules de petites tailles facilement disponibles (alcènes et alcools légers issus de l'industrie pétrolière, glucides issus de l'industrie agroalimentaire, etc) et de les faire réagir les uns sur les autres par des voies et des réactions bien choisies, afin de construire une molécule plus grande. La chimie organique a donc pour but ultime de créer des liaisons chimiques, principalement entre atomes de carbone.

Les molécules organiques comportent toujours C et H, extrêmement souvent O et N, parfois S et P. Des molécules aujourd'hui indispensables, mais rarement naturelles, comprennent des halogènes : Cl (des insecticides), Br, I. Enfin, on introduit de nouveaux atomes dans les molécules organiques : B, Si, et des métaux comme Na, Mg, Hg, Zn, Cd, Pb. L'introduction de ces atomes donne aux molécules des réactivités originales et permet de réaliser des réactions chimiques nouvelles et impossibles sans eux.

On peut évoquer l'existence d'un autre domaine de la chimie, appelée chimie organométallique, qui étudie des molécules organiques dans lesquelles se trouvent des atomes de métaux de transition. Du fait de leurs nombreux degrés d'oxydation et de leur aptitude à se lier à certaines fonctions organiques, ces atomes sont présents dans de nombreuses enzymes.

Il est intéressant de dresser la classification périodique des éléments ayant un rôle biologique (d'après Vollhardt, *Organic Chemistry*, Freeman, New-York, 1987) :

- éléments indispensables à tous les êtres vivants connus : C, H, N, O, Mg, P (dans les molécules d'ADN et d'ARN), S (dans plusieurs acides aminés essentiels), K (influx nerveux), Ca (os et carapaces), Mn, Fe (hémoglobine chez l'humain), Cu, Zn, Mo.
- éléments indispensables à au moins une espèce connue (ceux qui sont soulignés sont indispensables à l'être humain) : F, Na (influx nerveux), Si, Cl, V, Co, Ni, As, Se, I, Pb.
- éléments dont on pense qu'ils ont un rôle biologique : Br, Sn.

## 2 Hydrocarbures et squelette carboné des molécules organiques.

### 2.1 Valence des atomes et multiplicité des liaisons.

En chimie organique, on appelle valence le nombre de liaisons qu'un élément engage avec ses voisins. Elle est évidemment fonction de la configuration électronique de valence de l'élément. Il peut en outre exister des doublets non liants.

- Le **carbone** engage 4 liaisons ; il est **tétravalent**.
- L'**hydrogène** ne peut engager qu'une seule liaison, il est **monovalent**.
- L'**oxygène** et le soufre sont **divalents**, et portent deux doublets non liants.
- L'**azote** et le phosphore sont **trivalents**, et portent un doublet non liant.
- Les **halogènes** (chlore, brome, iode) sont **monovalents** et portent trois doublets non liants.

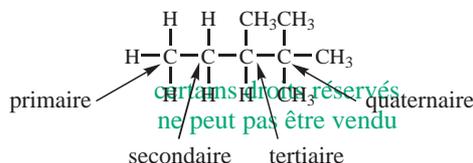
Les liaisons engagées peuvent être **simples** (1 liaison de type  $\sigma$ ),  **doubles** (1 liaison de type  $\sigma$  et 1 liaison de type  $\pi$ ) ou **triples** (1 liaison de type  $\sigma$  et 2 liaisons de type  $\pi$ ). Les éléments C, N et O peuvent engager des liaisons doubles, N et C peuvent engager des liaisons triples.



### 2.2 Classe des atomes de carbone.

Cette notion est pertinente pour les atomes de C liés par des liaisons simples. Les atomes de carbone sont divisés en quatre **classes**, en fonction du nombre d'atomes de carbone auxquels ils sont liés :

- un carbone **primaire** est lié à un seul autre atome de carbone ;
- un carbone **secondaire** est lié à deux autres atomes de carbone,
- un carbone **tertiaire** est lié à trois autres atomes de carbone,
- un carbone **quaternaire** est lié à quatre autres atomes de carbone.

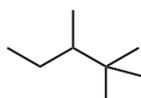


### 2.3 Écriture topologique des molécules organiques ; squelette.

Les molécules organiques pouvant être complexes, il est souvent commode d'utiliser l'**écriture topologique**. Celle-ci permet de ne représenter que les atomes importants de la molécule. L'écriture topologique obéit aux règles suivantes :

- l'enchaînement des liaisons entre atomes de carbone est représenté par une ligne brisée ;
- chaque segment représente une liaison, dont on précise la multiplicité (segment simple, double ou triple) ;
- chaque sommet de la ligne représente un atome de carbone ;
- les liaisons entre atomes de carbone et d'hydrogène sont omises ;
- les fonctions chimiques, s'il y en a, sont explicitement représentées.

La ligne brisée, qui symbolise l'enchaînement des atomes de carbone, représente le **squelette carboné** de la molécule. La représentation topologique de la molécule du paragraphe précédent est la suivante.



Les atomes d'hydrogène sont omis, mais on sait qu'il y a autant que nécessaire pour que les atomes de carbone soient tétravalents.

Le squelette peut être **linéaire** ou **ramifié** ; dans le premier cas, tous les atomes de carbone sont liés les uns à la suite des autres, dans le second, les atomes de carbone sont répartis sur plusieurs chaînes. Dans l'exemple ci-dessus, la chaîne est ramifiée.

S'il y a au moins une liaison multiple (double ou triple) ou un cycle (voir la définition ci-après), la chaîne est dite **insaturée**. Dans le cas contraire, elle est saturée (c'est le cas de l'exemple ci-dessus).

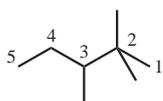
## 2.4 Nomenclature.

Les molécules sont nommées d'après le nombre d'atomes de carbone de la chaîne principale, qui est par définition la chaîne carbonée la plus longue de la molécule. La formule d'un alcane non cyclique est  $C_nH_{2n+2}$ .

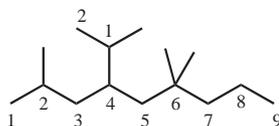
nombre de C	formule de l'hydrocarbure	nom de l'hydrocarbure	formule du substituant	nom du substituant
1	CH <sub>4</sub>	méthane	CH <sub>3</sub>	méthyle
2	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	éthane	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	éthyle
3	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	propane	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	propyle
4	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	butane	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	butyle
5	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	pentane	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	pentyle
6	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	hexane	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	hexyle
7	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	heptane		
8	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	octane		
9	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	nonane		
10	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	décane		

Les règles pour trouver le nom d'un hydrocarbure sont les suivantes :

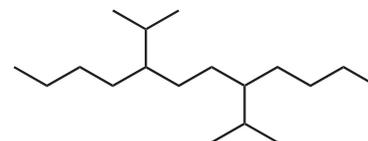
- trouver la chaîne carbonée la plus longue ; la molécule prendra le nom de l'hydrocarbure correspondant ;
- identifier les substituants liés à cet hydrocarbure ; donner un nom à chaque substituant, et placer ces noms dans l'ordre alphabétique, avant le nom de l'hydrocarbure ;
- numéroter les atomes de carbone de la chaîne principale en partant du bout de la chaîne le plus proche d'un substituant ; préciser la position de chaque substituant, en le faisant précéder du numéro du carbone de la chaîne principale auquel il est rattaché et d'un tiret ;
- quand il y a plusieurs substituants identiques, on les nomme ensemble, en faisant précéder le nom du substituant par les préfixes *di*, *tri*, *tétra*, etc ; on précise ensemble les numéros de chaque substituant, en les séparant par une virgule ;
- si les substituants sont eux-mêmes ramifiés, ils sont numérotés à partir du carbone lié à la chaîne principale, et sont nommés selon les mêmes règles que le squelette carboné.



2,2,3-triméthylpentane

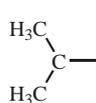


2,6,6-triméthyl-4-(1-méthyléthyl)-nonane

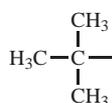


5,8-bis-(1-méthyléthyl)-dodécane

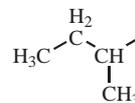
Il existe d'anciens noms pour les substituants. Ils sont dorénavant proscrits, mais encore très utilisés (et parfois plus commodes). À titre purement culturel, en voici trois :



isopropyle



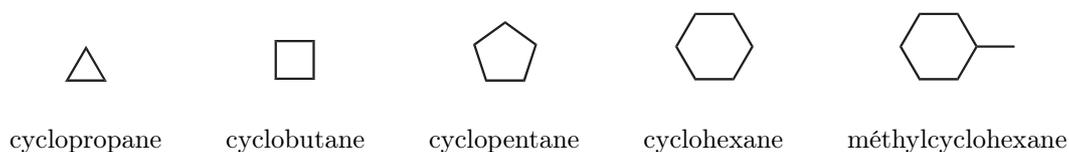
tert-butyle



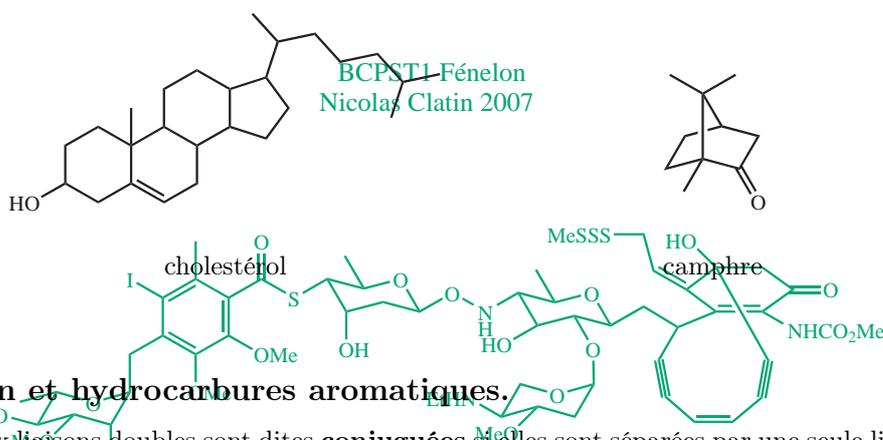
sec-butyle

## 2.5 Hydrocarbures cycliques.

Dans certains cas, le squelette carboné est refermé sur lui-même. On dit que la molécule est **cyclique**. La formule générale des alcanes cycliques est  $C_nH_{2n}$ . Un cycle correspond donc à une insaturation.

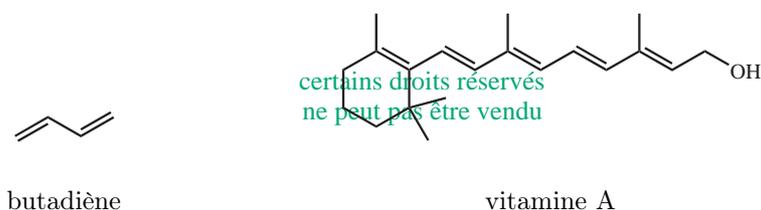


Il existe des composés comportant plusieurs cycles, qui peuvent ou non être accolés (avoir deux atomes voisins en communs) ou pontés (avoir deux atomes non voisins communs).

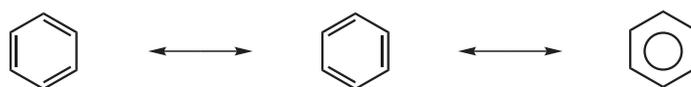


## 2.6 Conjugaison et hydrocarbures aromatiques.

Par définition, deux liaisons doubles sont dites **conjuguées** si elles sont séparées par une seule liaison simple. Par exemple, le butadiène possède 2 doubles liaisons conjuguées ; la vitamine A en possède 5.



Un cas particulier de molécules cycliques est celui des molécules cycliques ayant  $4n + 2$  électrons  $\pi$  conjugués. Ces molécules sont dites **aromatiques** (il existe toute une classe de molécules odorantes qui contiennent un ou plusieurs cycles aromatiques), par opposition aux autres, qui sont dites aliphatiques. L'exemple à retenir est celui du benzène  $C_6H_6$ , cycle à 6 atomes de carbone et qui possède 3 doubles liaisons conjuguées ; on peut en écrire deux formules de Lewis équivalentes (formes mésomères), et on le symbolise parfois à l'aide d'un cercle inscrit dans le cycle, pour rappeler que 6 électrons sont répartis sur les 6 liaisons.



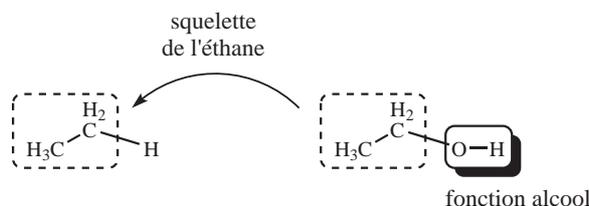
Les composés aromatiques, bien que possédant des doubles liaisons dans l'écriture de Lewis, ne doivent absolument pas être assimilés à des alcènes. Les réactivités de ces deux familles de composés sont différentes

Les phénomènes de conjugaison et d'aromaticité feront l'objet d'un chapitre spécifique dans la partie du cours « Atomes et molécules ».

### 3 Fonctions chimiques.

#### 3.1 Définition.

On peut substituer à un ou plusieurs atomes d'hydrogène de la chaîne carbonée d'un alcane, des groupes chimiques comportant des hétéroatomes (atomes autres que C et H). Ces groupes sont appelés des **fonctions chimiques**. Par exemple, l'éthanol comporte un squelette éthane (c'est-à-dire qu'il comporte deux atomes de carbone comme l'éthane), et une fonction alcool -OH (autrement dit, c'est comme si on avait remplacé un H de l'éthane par un OH).



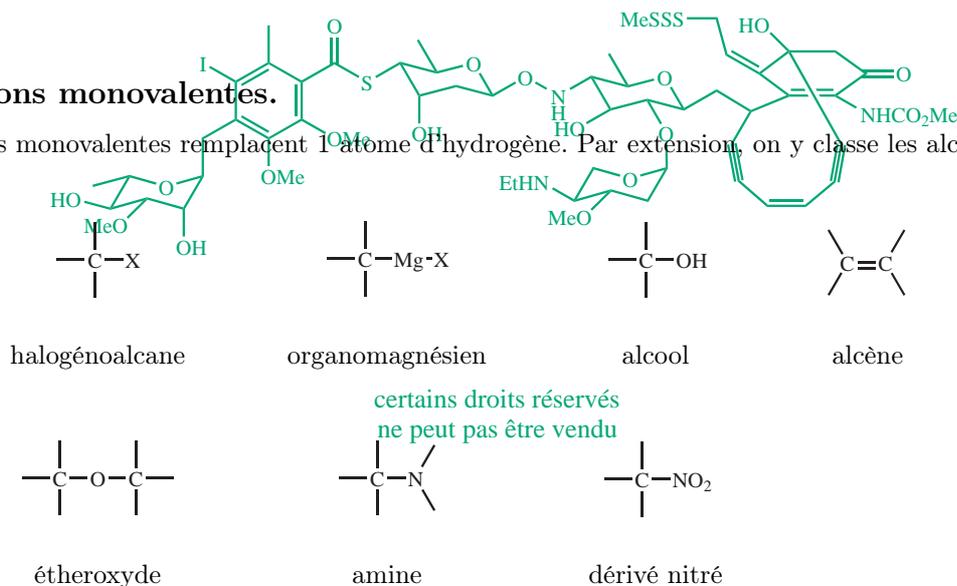
BCPST1 Fénelon

Nicolas Clatin 2007

En écriture topologique, on précise intégralement les atomes des fonctions chimiques. Quelques exemples de fonctions chimiques sont donnés dans les paragraphes suivants. Il en existe (plein) d'autres. Elles sont rangées par valence, c'est-à-dire par le nombre d'atomes d'hydrogène qu'elles remplacent formellement dans l'alcane correspondant.

#### 3.2 Fonctions monovalentes.

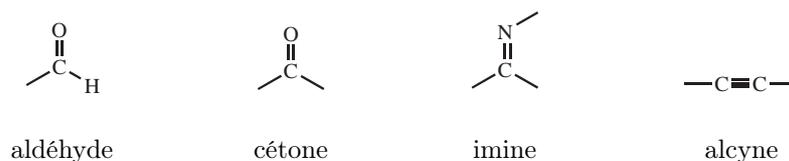
Les fonctions monovalentes remplacent 1 atome d'hydrogène. Par extension, on y classe les alcènes.



certains droits réservés  
ne peut pas être vendu

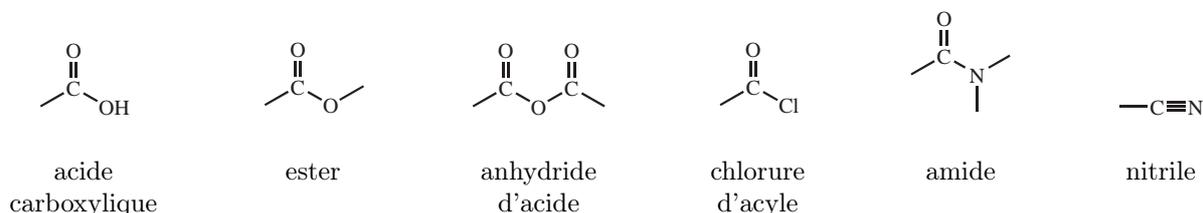
#### 3.3 Fonctions divalentes.

Elles se substituent à deux atomes d'hydrogène. Il peut s'agir de 2 fonctions monovalentes sur le même carbone. Par extension, on y classe les alcynes.



### 3.4 Fonctions trivalentes.

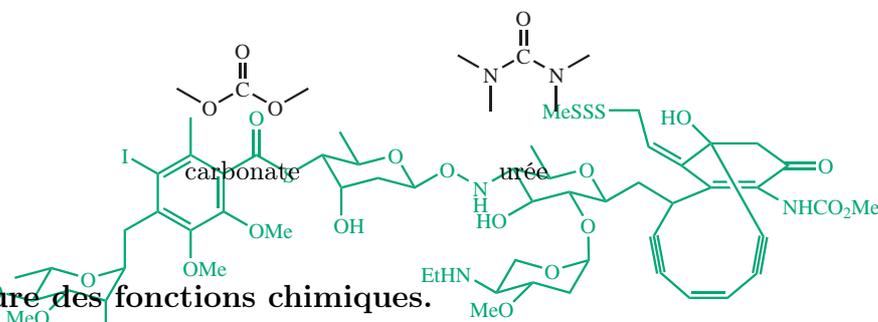
Elles se substituent à 3 atomes d'hydrogène ; il s'agit principalement des acides carboxyliques et des fonctions qui en dérivent.



### 3.5 Fonctions tétravalentes.

Elles sont moins fréquentes. À titre purement informatif, on peut citer :

BCPST1 Feneon  
Nicolas Clatin 2007



### 3.6 Nomenclature des fonctions chimiques.

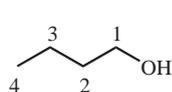
La **fonction principale** de la molécule est celle de plus grande valence. Une molécule qui possède un groupe alcool et un groupe acide carboxylique sera donc considérée comme un acide carboxylique. Les autres fonctions sont traitées comme des substituants. À chaque type de fonction correspond une désinence correspondant au cas où elle est fonction principale et une au cas où elle est substituant.

certains droits réservés

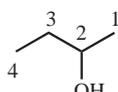
ne peut pas être vendu

fonction	nom en tant que fonction principale	nom en tant que substituant
halogénoalcane	<b>halogéno</b> alcane	<b>halogéno-</b>
alcool	alcan <b>ol</b>	<b>hydroxy-</b>
étheroxyde	alco <b>xy</b> alcane	<b>-oxa-</b>
amine	alcan <b>amine</b>	<b>amino-</b>
alcène	alc <b>ène</b>	<b>-èn-</b>
aldéhyde	alcan <b>al</b>	<b>-oxo-</b>
cétone	alcan <b>one</b>	<b>-oxo-</b>
alcyne	alcy <b>ne</b>	<b>-yn-</b>
acide carboxylique	<b>acide</b> alcan <b>oïque</b>	
ester	alcan <b>oate</b> d'alkyle	

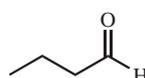
Il faut savoir nommer les molécules simples comportant une fonction chimique au programme. Les noms systématiques devenant illisibles dès que le nombre d'atomes et de fonctions chimiques dans la molécule devient grand, on utilise fréquemment un nom trivial (exemple : vitamine A) accompagné d'un schéma (qui vaut mieux qu'un nom à rallonges). Quatre exemples pour s'entraîner :



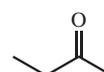
butan-1-ol



butan-2-ol



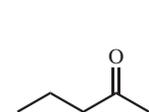
butanal



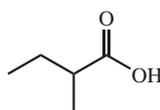
butanone

On remarque qu'il y a deux butanols possibles ; dans l'un, la fonction alcool est en bout de chaîne, dans l'autre elle est en milieu de chaîne. Dans ce cas, on **numérote les atomes** de carbone de la chaîne en partant du carbone portant la fonction prioritaire, si celle-ci est en fin de chaîne (aldéhyde, acide...), ou de sorte à attribuer le plus petit numéro possible à la fonction principale ; dans le nom, on place le numéro juste avant le suffixe désignant la fonction. Pour le butanal, aucune précision n'est nécessaire car la fonction aldéhyde est toujours en bout de chaîne ; pour la butanone, la fonction est nécessairement en position 2, donc il n'y a aucune ambiguïté possible.

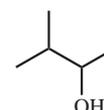
On donne trois autres exemples simples.



pentan-2-one

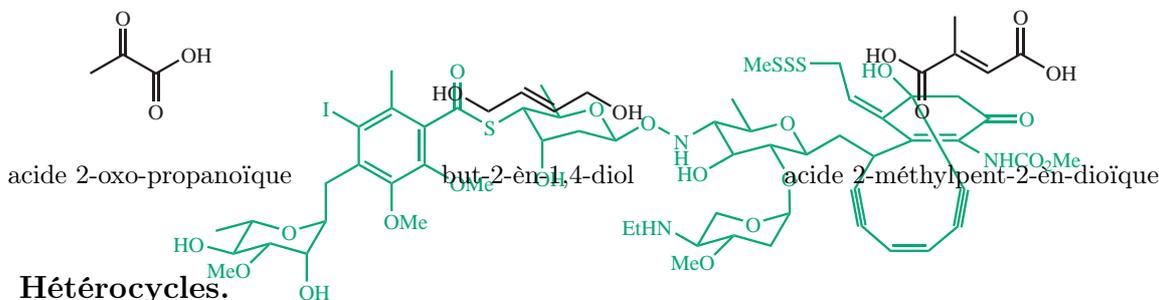


acide 2-méthylbutanoïque



3-méthylbutan-2-ol

Lorsqu'une même fonction chimique apparaît plusieurs fois, on utilise les préfixes di-, tri-, tétra-, etc, précédés des positions où se situent les fonctions. Ainsi une diène est une molécule comportant deux fonctions cétone.



### 3.7 Hétérocycles.

Les hétérocycles sont des composés cycliques dont l'un des atomes du cycle n'est pas un carbone. Il existe des hétérocycles azotés, oxygénés, sulfurés, phosphorés. Les hétérocycles de base sont les suivants.



oxirane



pyridine



furane



pyrrole



thiophène



oxétane



pipéridine



tétrahydrofurane

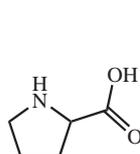


pyrrolidine

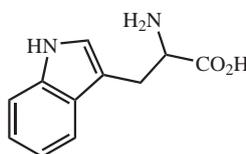


1,4-dioxane

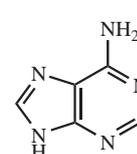
Leur importance est considérable puisqu'ils apparaissent dans énormément de composés naturels : certains acides aminés essentiels sont des hétérocycles aminés (proline, histidine, tryptophane), ainsi que les bases azotées des acides nucléiques (ADN et ARN).



proline

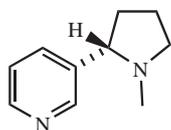


tryptophane

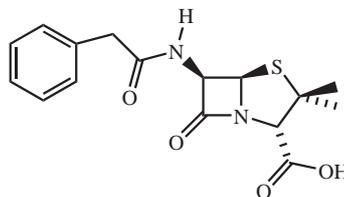


adénine

Ils sont aussi présents dans des alcaloïdes (composés aminés ayant fréquemment une action psychotrope), dans des antibiotiques, etc.

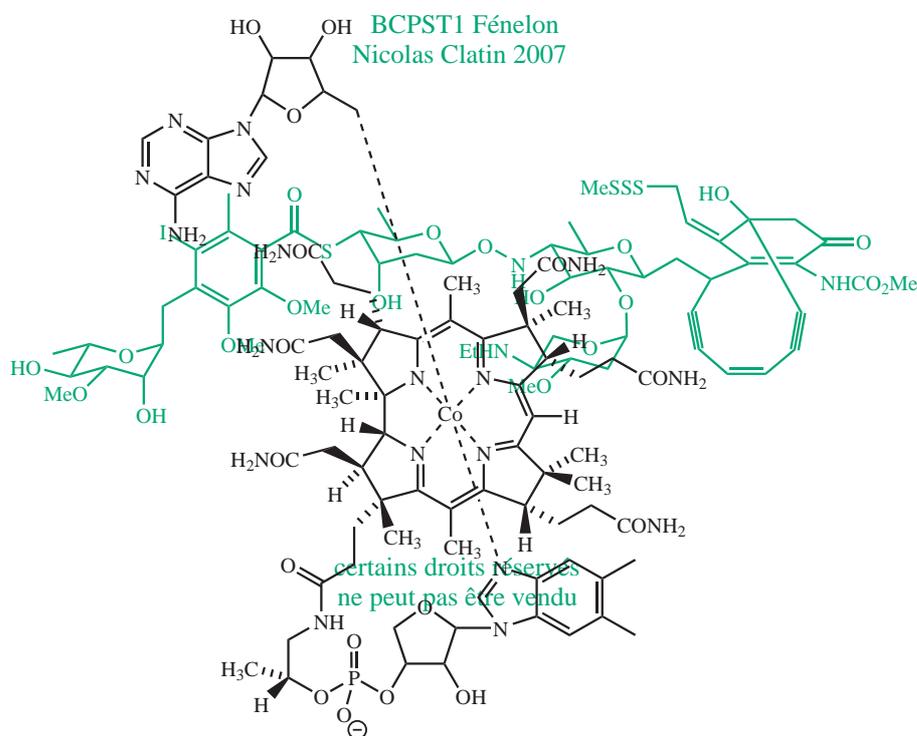


nicotine



pénicilline G

On trouve enfin des molécules hétérocycliques comportant un atome métallique au centre de la cavité formée par le cycle. C'est le cas de la cobalamine (vitamine B12). La voilà, histoire de donner le frisson du chimiste...



Pour la petite histoire, elle a été synthétisée pour la première fois au début des années 70 conjointement par l'équipe du professeur Woodward et celle du professeur Eschenmoser, après une dizaine d'années de travail. Cette molécule contient un nombre non négligeable d'atomes de carbone asymétriques, et si un seul d'entre eux n'a pas la bonne configuration, la molécule n'a aucune activité biologique, ce qui rend sa synthèse particulièrement délicate.

Woodward est un grand chimiste organicien contemporain; son équipe a réalisé nombre de synthèses qui ont fait date dans l'histoire de la chimie organique, en particulier celle-ci. Woodward est également connu dans d'autres domaines; il a été l'un des premiers à appliquer à la chimie les principes de la physique quantique (théorie des orbitales moléculaires). Des règles concernant la photochimie (réactions chimiques réalisées à l'aide d'irradiation lumineuse) portent son nom (règles de Woodward et Hoffmann, un autre grand nom de la chimie). Il a été récompensé par le prix Nobel de chimie en 1965 pour ses travaux de synthèse (Hoffmann a empoché en 1981 le Nobel pour les règles de Woodward et Hoffmann, mais Woodward ne l'a pas eu une deuxième fois car il était mort entre temps). Bref, un exemple à suivre pour tous ceux qui rêvent de gloire en chimie...