

*que  
sais-je?*

# LA CHIMIE ORGANIQUE

ROBERT PANICO



PRESSES UNIVERSITAIRES DE FRANCE

*La chimie organique*

147  
5/86

16°R

24731

La finis orationis

QUE SAIS-JE ?

NC  
54  
1.2

# *La chimie organique*

ROBERT / PANICO

Chargé de conférences à l'École supérieure de Physique  
et de Chimie industrielles de la Ville de Paris  
Professeur à l'École nationale supérieure  
de Techniques avancées

*Deuxième édition mise à jour*

*16<sup>e</sup> mille*



DL-09-09-1982-28350



ISBN 2 13 037511 1

Dépôt légal — 1<sup>re</sup> édition : 1975  
2<sup>e</sup> édition mise à jour : 1982, août

© Presses Universitaires de France, 1975  
108, boulevard Saint-Germain, 75006 Paris

## INTRODUCTION

A l'origine, science essentiellement tournée vers la description des substances extraites des êtres vivants, la chimie organique a connu un essor considérable à partir de la deuxième moitié du XIX<sup>e</sup> siècle. Le développement des méthodes de synthèse lui a permis de déborder le cadre des produits naturels, mais c'est surtout vers le milieu du XX<sup>e</sup> siècle qu'elle est devenue une science plus rationnelle. Le volume des connaissances encyclopédiques indispensables, qui impressionnait de nombreux débutants, a fait place à un ensemble plus réduit de faits chimiques associé à des méthodes de raisonnement permettant de prévoir et de mieux comprendre le déroulement des réactions.

Il n'est évidemment pas possible, dans le cadre restreint de cet ouvrage, de donner une image complète de cette branche de la chimie. Nous avons donc dû limiter notre ambition à présenter au lecteur les modes de pensée propres à la chimie organique.

Tout d'abord, nous avons accordé une large place aux généralités (près de la moitié de l'ouvrage), en insistant plus spécialement sur les notions relatives à la liaison, aux facteurs électroniques et géométriques, aux entités organiques réactives et aux mécanismes réactionnels ainsi qu'aux méthodes physiques d'étude des structures. Nous avons ensuite passé brièvement en revue les réactions les plus importantes des principales fonctions de la chimie organique. Nous avons renoncé au plan traditionnel

(état naturel, préparations, propriétés physiques et propriétés chimiques) pour ne développer que les aspects les plus typiques des propriétés : ceci permet d'éviter les redites (les préparations d'une fonction sont, en effet, des réactions d'autres fonctions). De plus, le présent ouvrage ne comporte pas de monographies, souvent fastidieuses et toujours incomplètes. Nous espérons, néanmoins, donner au lecteur un avant-goût de la chimie organique et lui fournir les éléments nécessaires à l'étude d'ouvrages plus détaillés ou plus complets sur cette science.

## PREMIÈRE PARTIE

# GÉNÉRALITÉS

### CHAPITRE PREMIER

#### RAPPEL DE NOTIONS FONDAMENTALES

##### I. — Définition et historique

La chimie organique a pour objet l'étude des composés du carbone, qu'ils soient d'origine naturelle ou artificielle. Au début, elle ne comprenait que la chimie des corps organisés ou engendrés par les êtres vivants et n'était qu'une science purement descriptive.

Jusqu'au milieu du XIX<sup>e</sup> siècle, on a isolé des espèces chimiques à partir des plantes (acide tartrique du jus de raisin, acide citrique du jus de citron : Scheele, 1759-1785) ou des animaux (urée de l'urine : Rouelle, 1773, cholestérol : Chevreul, 1815). On admettait alors que les substances organiques ne pouvaient être produites qu'en vertu de la *force vitale* (Berzelius, 1807). Cette théorie a été réfutée par Wöhler qui a obtenu l'urée à partir d'un composé minéral, le cyanate d'ammonium (1828). Berthelot (1854) a montré la possibilité de remonter des éléments aux molécules plus complexes (acétylène, acide formique, éthanol, etc.). A partir de 1858 (Couper, Kekulé), la théorie de la structure en chimie organique s'est développée sur la base de la fixité des liaisons entre atomes. Parallèlement, les méthodes de synthèse des composés organiques ont connu un grand essor. Au cours des cinquante dernières années, la chimie organique s'est affinée par la recherche des corrélations entre la structure moléculaire et les propriétés physiques et chimiques et par l'étude des mécanismes réactionnels.



## II. — Caractères généraux des composés du carbone

Le caractère essentiel des composés du carbone est leur instabilité thermique : les composés organiques se décomposent à des températures peu élevées, à l'abri de l'air avec *carbonisation* et en présence d'air avec *combustion*. Ils fondent généralement au-dessous de 300 °C, ils présentent souvent une tension de vapeur notable et une solubilité faible dans l'eau et appréciable dans les solvants organiques.

## III. — Isolement et critères de pureté

Les composés organiques existent rarement à l'état pur dans la nature ; les réactions chimiques fournissent en général des mélanges. Il faut donc extraire les espèces chimiques de ces mélanges ; cette séparation met en œuvre les procédés de l'*analyse immédiate*. Les principales techniques utilisées font appel à des méthodes physiques ou chimiques ou, le plus souvent, aux deux à la fois.

Parmi les procédés physiques, il faut citer la séparation des solides et des liquides : c'est la *filtration* ou *essorage*. Dans le cas de mélanges de solides, on utilise la *crystallisation fractionnée* dans un solvant convenable. Les mélanges de liquides sont soumis à la *distillation fractionnée* qui met à profit la forte tension de vapeur de nombreux liquides organiques. Dans le cas de certains liquides non miscibles à l'eau, l'*entraînement à la vapeur d'eau* permet d'opérer à une température très inférieure à leur point d'ébullition. La *sublimation* est un cas particulier de séparation de solides par passage direct de l'état solide à l'état gazeux.

Les *méthodes chromatographiques* permettent des séparations que les méthodes précédentes ne peuvent réaliser. Elles sont basées sur la migration différentielle des corps cheminant le long d'une *phase fixe* par entraînement au moyen d'une *phase*

*mobile* appropriée. Selon la nature des phases en présence, on distingue la *chromatographie d'adsorption* (phase fixe : adsorbant solide, phase mobile : liquide ou gaz) et la *chromatographie de partage* (phase fixe : liquide, phase mobile : liquide ou gaz).

Les méthodes chimiques d'analyse immédiate sont très nombreuses : elles mettent à profit une propriété chimique d'un des constituants.

Les *corps purs*, ou espèces chimiques définies, sont caractérisés par la constance de leurs propriétés physiques, en particulier le point de fusion (pour un solide) ou le point d'ébullition et l'indice de réfraction (pour un liquide) et les spectres d'absorption des radiations.

#### IV. — Analyse élémentaire. Formules brutes

Un corps pur étant isolé, il faut déterminer la nature (*analyse qualitative*) et les proportions relatives des éléments constituants (*analyse quantitative*). Pour la mise en évidence des éléments, on procède à leur *minéralisation*. Ainsi, on oxyde le carbone et l'hydrogène par chauffage en présence d'oxyde de cuivre : on obtient de l'anhydride carbonique et de l'eau. Le chauffage avec du sodium (*essai de Lassaigne*) provoque la formation de cyanure à partir du carbone et de l'azote, de sulfure à partir du soufre et d'halogénures à partir des halogènes ; ces divers anions sont caractérisés par les méthodes de l'analyse minérale. Seul l'oxygène ne peut être détecté qualitativement d'une manière simple et sûre.

L'analyse quantitative fait appel à des principes analogues. Elle s'effectue actuellement sur quelques milligrammes de substance (*microanalyse*). Le dosage du carbone et de l'hydrogène se fait par

combustion sur oxyde de cuivre à chaud (*méthode de Liebig*) : on pèse l'anhydride carbonique et l'eau formés. On dose l'azote par la *méthode de Dumas*, par combustion sur oxyde de cuivre (on mesure le volume d'azote libéré) ou, dans certains cas, par la *méthode de Kjeldahl* (transformation en ammoniac qu'on titre). Le soufre et les halogènes sont oxydés en sulfate et en halogénures qu'on dose selon les techniques de l'analyse minérale. Pour doser l'oxygène, on pyrolyse la substance dans un courant d'azote : tout l'oxygène se trouve sous forme d'oxyde de carbone qu'on oxyde par l'anhydride iodique ; on dose l'iode libéré (iodométrie) ou on pèse l'anhydride carbonique formé.

L'analyse élémentaire permet de calculer les pourcentages des éléments et d'établir la *composition centésimale*, c'est-à-dire le nombre d'atomes-grammes existant dans 100 g de substance. Pour obtenir la formule brute, c'est-à-dire le nombre d'atomes-grammes présents dans une molécule-gramme, il faut connaître la masse moléculaire  $M$ . Dans le cas des composés vaporisables, on utilise la méthode de Meyer aux densités de vapeur :  $M = 28,8 d$  ( $d$  est la densité de vapeur du corps considéré). Dans les autres cas, on applique les lois de Raoult (cryoscopie ou ébullioscopie) :

$$M = K \frac{c}{\Delta t}$$

( $c$  est la concentration de la solution,  $\Delta t$  est la différence entre le point de congélation ou d'ébullition du solvant pur et celui de la solution,  $K$  est une constante caractéristique du solvant). Ces diverses méthodes sont peu précises. Seule la spectrométrie de masse permet de connaître avec précision la valeur de la masse moléculaire ; toutefois, son

emploi est délicat. Pour un composé de formule brute  $C_aH_bN_cO_d$ , on a la relation :

$$\frac{C \%}{12a} = \frac{H \%}{1b} = \frac{N \%}{14c} = \frac{O \%}{16d} = \frac{100}{M}.$$

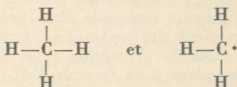
### V. — Formules développées et semi-développées planes

La formule brute ne suffit pas à caractériser un corps : en effet, à une formule brute peuvent correspondre plusieurs composés dits *isomères* possédant des propriétés différentes. Par exemple, l'acide acétique, l'aldéhyde glycolique et le formiate de méthyle répondent à la formule  $C_2H_4O_2$ . L'existence de l'isomérisie implique une loi : dans les molécules organiques, les atomes sont liés entre eux d'une manière fixe. Il faut donc connaître les *formules de structure* ou *formules développées*. On utilise le plus souvent des *formules développées planes* qui ne représentent pas les positions réelles des atomes dans l'espace mais qui constituent une représentation conventionnelle des molécules d'un emploi commode. Pour les établir, on fait appel à la notion de *valence* : une valence correspond à la capacité de combinaison ou de substitution à un atome d'hydrogène.

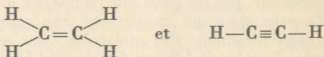
Dans sa conception moderne, la valence d'un élément correspond au nombre d'électrons qu'il peut céder ou accepter pour réaliser la configuration d'un gaz rare (doublet ou octet). Ainsi, l'hydrogène a un électron et peut en accepter un deuxième ; le sodium a un électron périphérique qu'il peut céder ; le chlore a sept électrons périphériques et peut en accepter un : tous ces éléments sont monovalents. L'oxygène a six électrons périphériques, il peut en accepter deux : il est divalent. L'azote et le carbone qui ont respectivement cinq et quatre électrons périphériques sont trivalent et tétravalent.

La tétravalence du carbone est générale en chimie organique.

Dans la représentation conventionnelle plane, une liaison simple fait intervenir une valence de chaque élément ; elle est figurée par un trait, sans tenir compte des directions réelles dans l'espace. Un ensemble d'atomes dont les valences ne sont pas toutes satisfaites constitue un *radical*. Ainsi, le méthane  $\text{CH}_4$  et le radical méthyle  $\text{CH}_3\cdot$  sont représentés respectivement par les schémas :



Lorsque la liaison s'effectue par échange de deux ou de trois valences, on obtient une liaison multiple. Ainsi, l'éthylène et l'acétylène se représentent par les schémas :



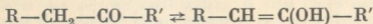
Dans les formules de structure, on peut remplacer certains groupes d'atomes par des radicaux : on a alors des formules semi-développées.

## VI. — Isomérie plane

L'égalité des quatre valences du carbone implique l'absence d'isomérie pour les composés tels que  $\text{CH}_3\text{Cl}$ . L'isomérie plane comprend l'isomérie de position et l'isomérie de compensation. Les *isomères de position* renferment le même groupe fonctionnel, mais dans des positions différentes ; c'est le cas des

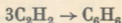
alcools propylique  $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{OH}$  et isopropylique  $\text{CH}_3\text{—CHOH—CH}_3$  et, en série benzénique, des isomères *ortho*, *méta* et *para* des dérivés disubstitués. Les *isomères de compensation* présentent des groupes fonctionnels différents. Ainsi, à  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$  correspondent l'oxyde de méthyle  $\text{CH}_3\text{—O—CH}_3$  et l'éthanol  $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{OH}$ .

La *tautomérie* (ou desmotropie) est un cas particulier d'isomérisation de compensation : les *tautomères* se transforment l'un en l'autre d'une manière exceptionnellement aisée. La tautomérie céto-énolique est l'exemple classique :

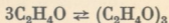


## VII. — Polymérie

L'association de  $n$  molécules  $\text{C}_a\text{H}_b\text{N}_c \dots$  dites *monomères* conduit à un polymère  $\text{C}_{na}\text{H}_{nb}\text{N}_{nc} \dots$ . On distingue la *polymérie irréversible* : trois molécules d'acétylène conduisent à une molécule de benzène :



et la *polymérie réversible* : c'est le cas de l'acétaldéhyde :



## VIII. — Notion de degré d'oxydation

C'est une notion *théorique* qui s'applique à la comparaison des états initial et final d'une réaction ; elle est sans rapport immédiat avec son mécanisme réel. Le degré d'oxydation d'un atome de carbone correspond au nombre de groupes hydroxyles OH que comporterait cet atome après une hydrolyse (hypothétique ou réelle) totale, dont l'orientation

# Que sais-je?

COLLECTION ENCYCLOPÉDIQUE

*fondée par Paul Angoulvent*

## *Derniers titres parus*

- |   |  |
|---|--|
| 1991 La musique tchèque<br>(J.-C. BERTON)                                 | 2013 Le travail noir (R. KLATZMANN)  |
| 1992 Les importations (J.-F. BOITTIN<br>et G. VALLUET)                    | 2014 Les innovations sociales<br>(J.-L. CHAMBON, A. DAVID<br>et J.-M. DEVEVEY) |
| 1993 Les grandes écoles<br>(B. MAGLIULO)                                  | 2015 Le Népal (R. RIEFFEL)   |
| 1994 Le permis de construire<br>(D. LABETOULLE)                           | 2016 Le Parti communiste de l'Union<br>soviétique (P. GÉLARD)                  |
| 1995 La famille (Yv. CASTELLAN)   | 2017 Le mécanisme (R. BOIREL)  |
| 1996 L'évolution biologique humaine<br>(J. CHALINE)                       | 2018 La médecine du sport<br>(J. ROSSANT-LUMBROSO)                             |
| 1997 Les partis autonomistes<br>(D. SEILER)                               | 2019 La garde des jeunes enfants<br>(J. DESIGAUK et A. THÉVENET)               |
| 1998 La graphomotricité (A. TAJAN)  | 2020 Tiercé et quarté<br>(J.-P. BETBEZE)                                       |
| 1999 L'alimentation du nourrisson<br>(L. ROSSANT)                         | 2021 Histoire du P.C.F.<br>(J.-P. BRUNET)                                      |
| 2000 Encyclopédies et dictionnaires<br>(A. REY)                           | 2022 Textes constitutionnels français<br>(S. RIALS)                            |
| 2001 Les comités d'entreprise<br>(J.-P. DUPRILOT<br>et P. FIESCHI-VIVENT) | 2023 Les services publics locaux<br>(J.-F. AUBY)                               |
| 2002 Le Comecon (Fr. LEMOINE)   | 2024 Le Maghreb (M. TOUMI)   |
| 2003 La morale<br>(A. KREMER-MARIETTI)                                    | 2025 Le roman d'espionnage<br>(G. VERALDI)                                     |
| 2004 Les prismes (F. GEORGE)  | 2026 Les migraines (G. SERRATRICE)   |
| 2005 L'idéologie (J. SERVIER)   | 2027 L'anglicanisme<br>(L.-J. RATABOUL)  |
| 2006 La structure des langues<br>(Cl. HAGÈGE)                             | 2028 La défense nationale<br>(H. HAENEL)                                       |
| 2007 Les oligoéléments en médecine<br>(A. GOUDOT-PERROT<br>et H. PICARD)  | 2029 La ménopause<br>(A. KREMER-MARIETTI et<br>A. SEVIN)                       |
| 2008 Le zoroastrisme (P. du BREUIL)                                       | 2030 Histoire de la collaboration<br>(J. DEFRAISNE)                            |
| 2009 Dyslexie et dyslatéralité<br>(É. BOLTANSKI)                          | 2031 La C.G.T. (Cl. HARMEL)  |
| 2010 Le Venezuela<br>(J. BRISSEAU-LOAIZA)                                 | 2032 La sûreté nucléaire (D. BLANC)  |
| 2011 La musique par ordinateur<br>(F. BROWN)                              | 2033 La Lorraine (Fr. REITEL)  |
| 2012 La condition physique<br>(R. THOMAS)                                 | 2034 Le positivisme<br>(A. KREMER-MARIETTI)                                    |
|   | 2035 Sociologie des conflits<br>du travail (J.-D. REYNAUD)                     |

BIBLIOTHEQUE NATIONALE DE FRANCE



3 7502 00070165 8

Participant d'une démarche de transmission de fictions ou de savoirs rendus difficiles d'accès par le temps, cette édition numérique redonne vie à une œuvre existant jusqu'alors uniquement sur un support imprimé, conformément à la loi n° 2012-287 du 1<sup>er</sup> mars 2012 relative à l'exploitation des Livres Indisponibles du XX<sup>e</sup> siècle.

Cette édition numérique a été réalisée à partir d'un support physique parfois ancien conservé au sein des collections de la Bibliothèque nationale de France, notamment au titre du dépôt légal. Elle peut donc reproduire, au-delà du texte lui-même, des éléments propres à l'exemplaire qui a servi à la numérisation.

Cette édition numérique a été fabriquée par la société FeniXX au format PDF.

La couverture reproduit celle du livre original conservé au sein des collections de la Bibliothèque nationale de France, notamment au titre du dépôt légal.

\*

La société FeniXX diffuse cette édition numérique en accord avec l'éditeur du livre original, qui dispose d'une licence exclusive confiée par la Sofia – Société Française des Intérêts des Auteurs de l'Écrit – dans le cadre de la loi n° 2012-287 du 1<sup>er</sup> mars 2012.

Avec le soutien du

