

*UE1 : Chimie – Chimie Organique*

---

Chapitre 2 :  
**Composés et fonctions  
organiques**

**Marine PEUCHMAUR**

---

Année universitaire 2011/2012

Université Joseph Fourier de Grenoble - Tous droits réservés.

**1. Les hydrocarbures**

**2. Les fonctions organiques**

# 1. Les hydrocarbures

**1.1. Les alcanes**

**1.2. Les alcènes**

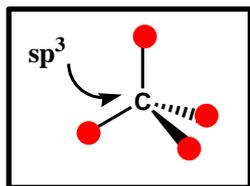
**1.3. Les alcynes**

**1.4. Les composés aromatiques**

Les hydrocarbures ne sont composés que d'atomes de carbone et d'hydrogène

# 1.1. Les alcanes

## A. Les alcanes acycliques



● : atome de C ou H

Les alcanes sont des composés saturés.  
Leur formule brute est du type  $C_nH_{(2n+2)}$ .

Exemples :



pentane

**Alcane linéaire**



méthylbutane

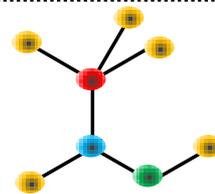
**Alcanes ramifiés**



diméthylpropane

**Chaînes principales**  
**Ramifications**

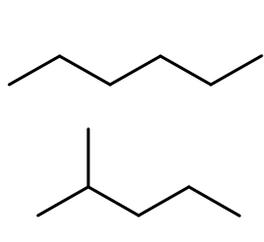
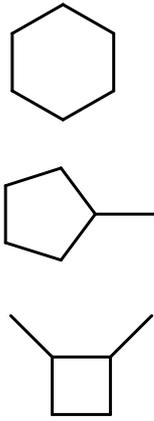
**Carbone quaternaire** (relié à 4 C)  
**Carbone tertiaire** (relié à 3 C)  
**Carbone secondaire** (relié à 2 C)  
**Carbone primaire** (relié à 1 C)



# 1.1. Les alcanes (suite)

## B. Les cycloalcanes

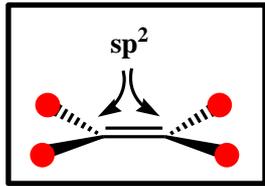
Les cycloalcanes sont des composés saturés.  
Leur formule brute est du type  $C_nH_{(2n-2)}$ .

<b>alcanes</b> <i>Composés saturés</i>		hexane	$C_6H_{14}$	5 doublets liants C-C
		2-méthylpentane	$C_6H_{14}$	5 doublets liants C-C
<b>cycloalcanes</b> <i>1 doublet liant C-C supplémentaire</i> <i>2 atomes d'hydrogène en moins</i> <i>⇒ 1 insaturation</i>		cyclohexane	$C_6H_{12}$	6 doublets liants C-C
		méthylcyclopentane	$C_6H_{12}$	6 doublets liants C-C
		1,2-diméthylcyclobutane	$C_6H_{12}$	6 doublets liants C-C

Le nombre d'insaturations correspond au nombre de doublets  $\sigma$  ou  $\pi$  – *hormis les liaisons C-H* – que comporte l'hydrocarbure étudié, en plus par rapport à son homologue alcane. A chaque insaturation correspond un manque de 2 atomes d'hydrogène.

# 1.2. Les alcènes

(ou oléfines)



Les alcènes sont des composés insaturés (double liaison).  
Leur formule brute est du type  $C_nH_{2n}$ .

*Remarque : les cycloalcanes possèdent la même formule brute*

Géométrie trigonale autour des C hybridés  $sp^2$  de la double liaison



Pas de rotation autour de la double liaison C=C

$$L_{C=C} < L_{C-C} \text{ et } E_{C=C} > E_{C-C}$$



Liaison C=C plus difficile à casser totalement que liaison C-C

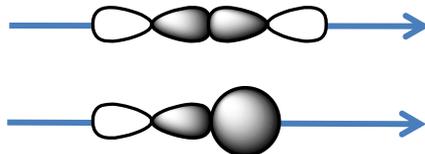
$$E_{\pi_{C=C}} < E_{\sigma_{C-C}}$$



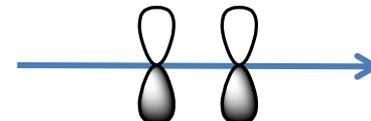
Les électrons  $\pi$  sont plus mobiles et plus polarisables que les électrons  $\sigma$  : ce sont eux qui vont conférer ses propriétés chimiques à la molécule

Rappel : le recouvrement latéral des orbitales  $\pi$  est plus faible que le recouvrement de type  $\sigma$ .

➤ Si **recouvrement axial** des orbitales atomiques : orbitales moléculaires formées notées  $\sigma$ .



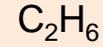
➤ Si **recouvrement latéral** des orbitales atomiques : orbitales moléculaires formées notées  $\pi$ .



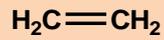
## 1.2. Les alcènes (suite)



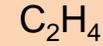
éthane



saturé



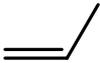
éthène (ou éthylène)



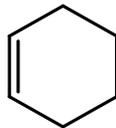
1 insaturation

(2 atomes H en moins)

Exemples :



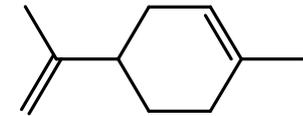
propène



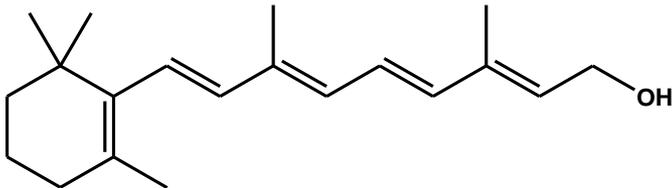
cyclohexène



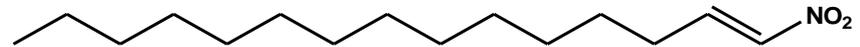
cyclopenta-1,3-diène



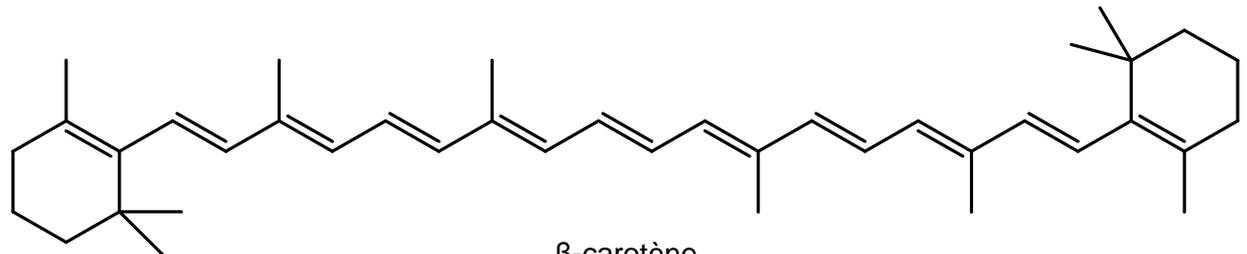
limonène  
(citron, menthe, pin)



Vitamine A (rétinol)

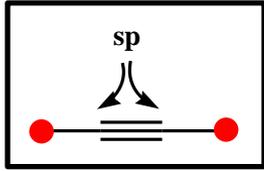


Phéromone de défense des termites



β-carotène

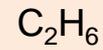
# 1.3. Les alcynes



Les alcynes sont des composés insaturés (triple liaison).  
Leur formule brute est du type  $C_nH_{2n-2}$ .



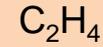
éthane



saturé



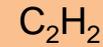
éthène (ou éthylène)



1 insaturation



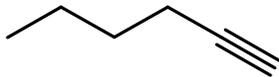
éthyne (ou acétylène)



2 insaturations

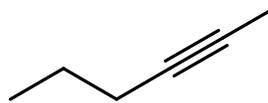
(4 atomes H en moins)

Exemples :



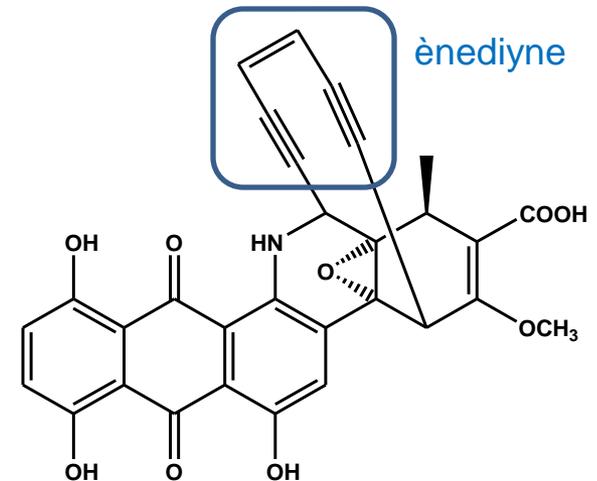
Hex-1-yne

Alcyne terminal = **alcyne vrai**  
(H lié à la triple liaison acide)



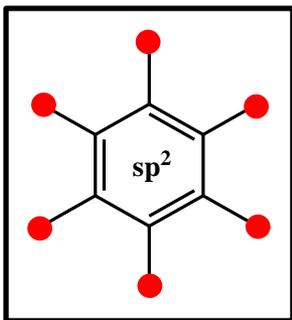
Hex-2-yne

Alcyne interne



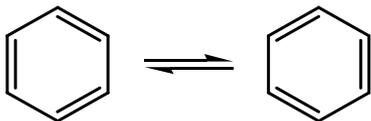
Dynémicine A  
(fermentation *Micromonospora chersina*)

# 1.3. Les composés aromatiques



Les aromatiques sont des composés insaturés (cycle + doubles liaisons).

## A. Le benzène et ses dérivés



### Nombre d'insaturations

Hydrocarbure saturé (alcane) :  $C_nH_{(2n+2)}$   $C_6H_{14}$

⇒ 8 atomes H en moins

⇒ 4 insaturations (1 cycle + 3 doublets  $\pi$ )

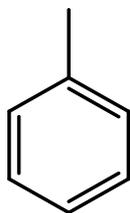
### **Structures de Kekulé du benzène**

✓ Les 6 liaisons carbone-carbone sont identiques ( $l = 1,39 \text{ \AA}$ )

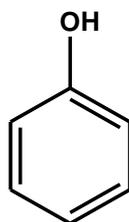
✓ Les 6 liaisons carbone-hydrogène sont identiques ( $l = 1,09 \text{ \AA}$ )

**Représentation du benzène sous forme d'une structure unique**

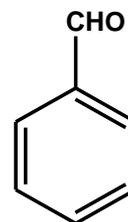
### Exemples :



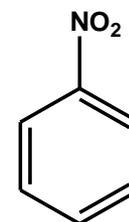
Toluène  
(méthylbenzène)



Phénol  
(benzénol)



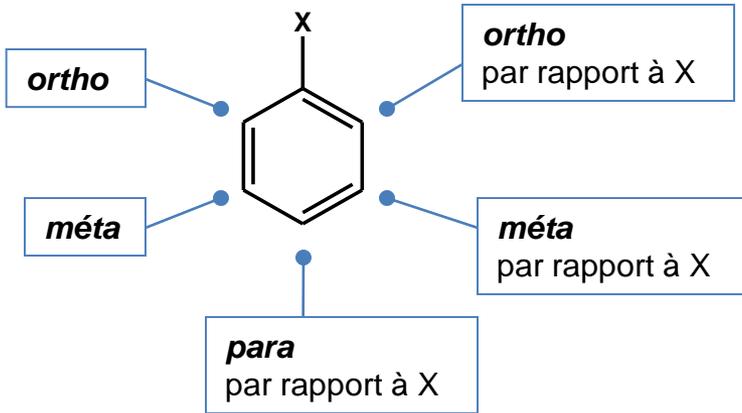
Benzaldéhyde  
(benzène-carbaldéhyde)



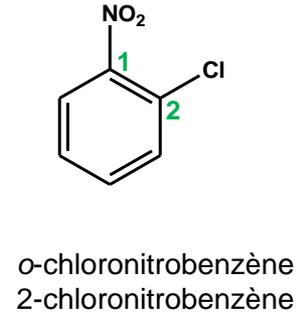
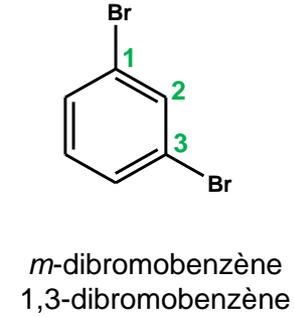
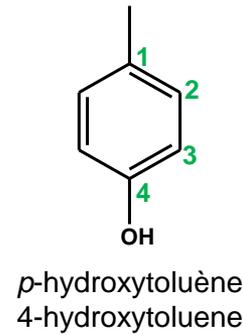
Nitrobenzène

# 1.3. Les composés aromatiques

## B. Position des substituants sur le benzène



### Exemples :



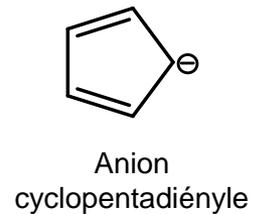
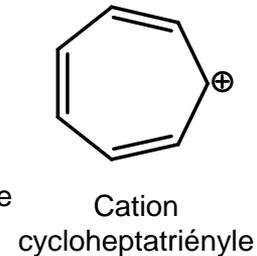
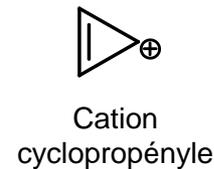
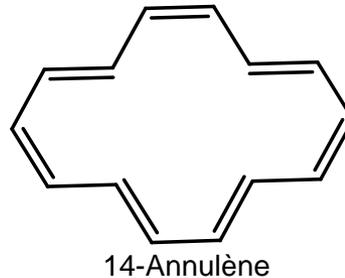
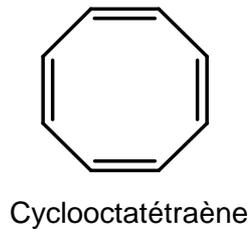
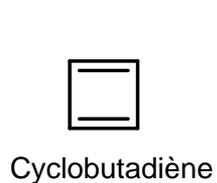
## C. Autres composés aromatiques

### Règles de Hückel

Un composé sera aromatique si :

- cycle plan avec recouvrement latéral des OM voisines
- $4n + 2$  ( $n$  entier  $\geq 0$ ) électrons délocalisés (doublets  $\pi$  ou doublets non liants)

### Exemples :



← Non aromatiques →

← Aromatiques →

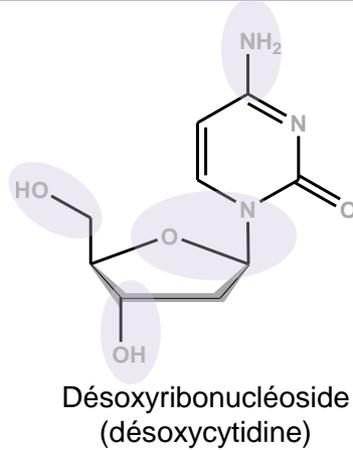
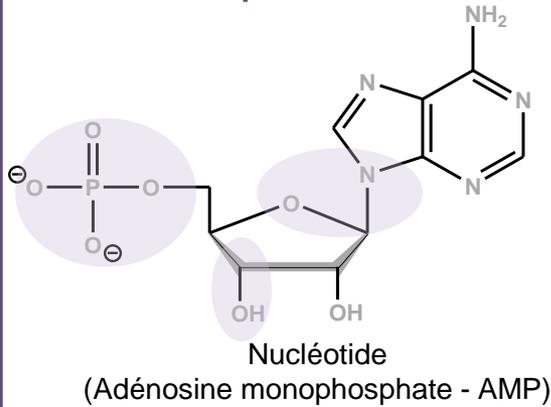
# 2. Les fonctions organiques

- 2.1. Quelques fonctions organiques en biochimie
- 2.2. Les fonctions organiques halogénées
- 2.3. Les fonctions organiques oxygénées
- 2.4. Les fonctions organiques azotées
- 2.5. Autres hétéroatomes

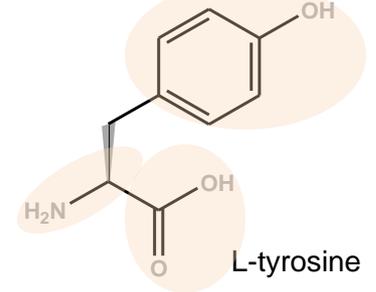
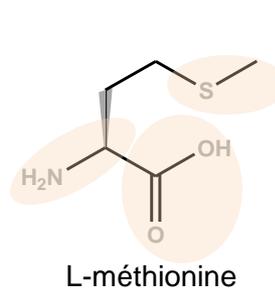
# 2.1. Quelques fonctions organiques en biochimie

Les **fonctions organiques** ou groupements fonctionnels sont liés à la présence d'**hétéroatomes** (oxygène, soufre, azote, phosphore...).

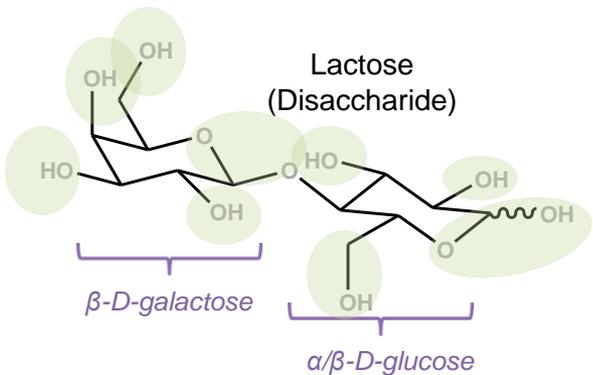
## Acides Nucléiques



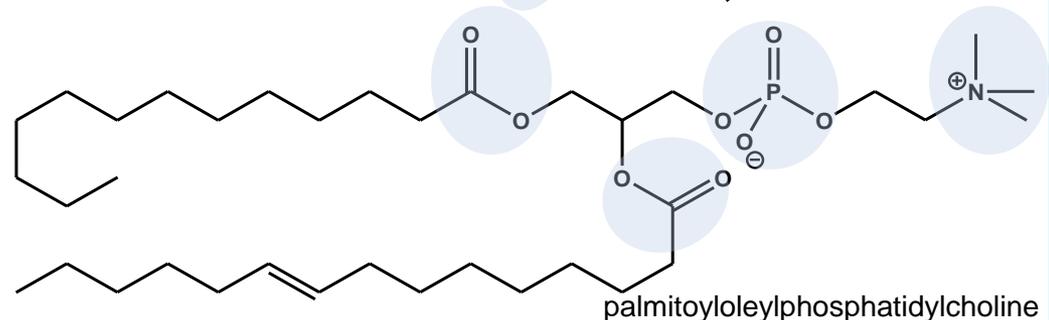
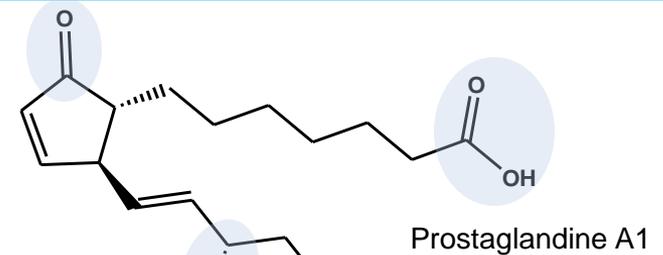
## Acides aminés - Peptides



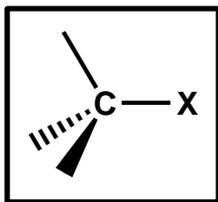
## Glucides



## Lipides



## 2.2. Les fonctions organiques halogénées



Les halogénoalcanes (ou halogénures d'alkyle) sont des alcanes dont un ou plusieurs atomes H ont été remplacés par un halogène noté X (X = F, Cl, Br ou I).

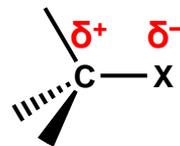
### A. Propriétés de la liaison C–X

Longueur de liaison :  
Électronégativité :

Liaison C–X polarisée :

Polarisabilité :  
Force de liaison :  
Réactivité relative :

$C-F < C-Cl < C-Br < C-I$   
 $C \ll I < Br < Cl < F$



$F < Cl < Br < I$   
 $C-F > C-Cl > C-Br > C-I$   
 $C-F < C-Cl < C-Br < C-I$

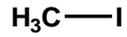
Remarque : Conséquences sur les propriétés physiques

Halogénoalcanes = composés polaires  $\rightarrow$  plus de forces intermoléculaires (dipôle-dipôle) que dans leurs homologues alcanes non polaires  $\rightarrow$  températures de changement d'état élevées.

A température ambiante,  $CH_3CH_3$  : gaz,  $CH_3CH_2Cl$  : gaz, par contre  $CH_3CH_2Br$  et  $CH_3CH_2I$  : liquides.

## 2.2. Les fonctions organiques halogénées

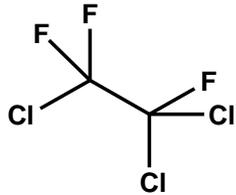
### B. Exemples d'halogénoalcanes



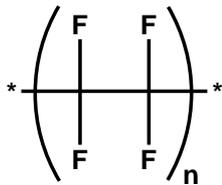
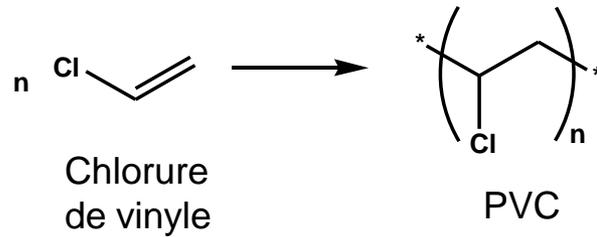
iodométhane



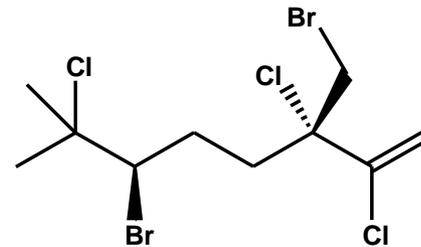
trichlorométhane  
(chloroforme)



Trichlorotrifluoroéthane  
CFC-113



Polytétrafluoroéthène (PTFE)  
Téflon

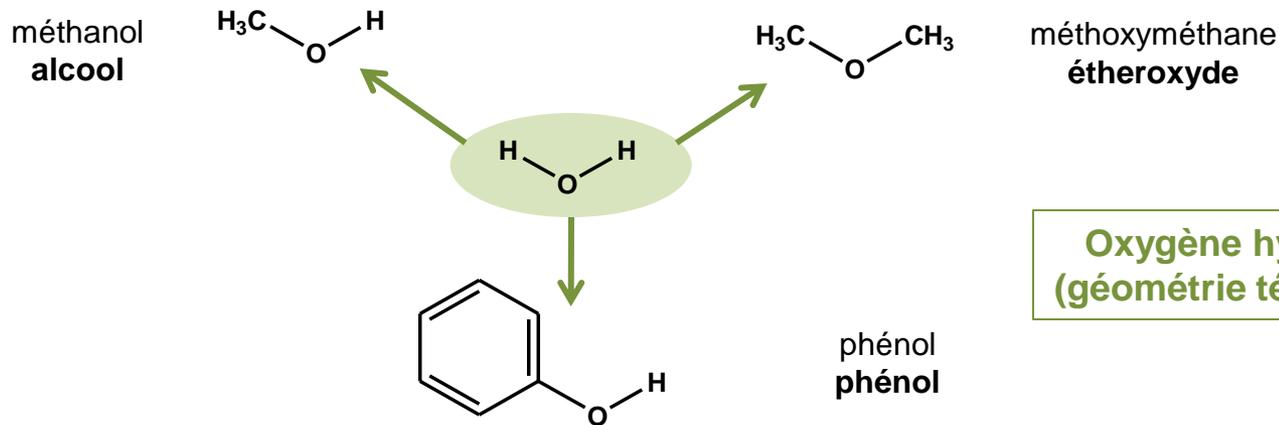


Halomon

## 2.3. Les fonctions organiques oxygénées

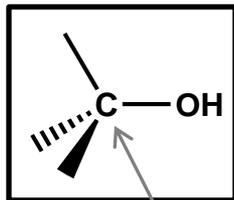
### A. La liaison simple C–O

Trois grandes classes de composés possèdent des liaisons simples C–O : les alcools, les phénols et les étheroxydes. Ces composés peuvent être considérés comme des dérivés de l'eau dans laquelle un ou deux atomes H ont été substitués.



Oxygène hybridé  $\text{sp}^3$   
(géométrie tétraédrique)

#### A.1. Les alcools



Alcools = hydrocarbures dont un atome H a été remplacé par un groupement **hydroxyle** ( $-\text{OH}$ ).

Atome de C devant être hybridé  $\text{sp}^3$

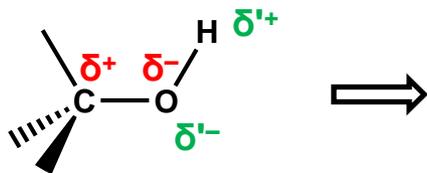
## 2.3. Les fonctions organiques oxygénées

### A.1. Les alcools (suite)

#### Propriétés des alcools

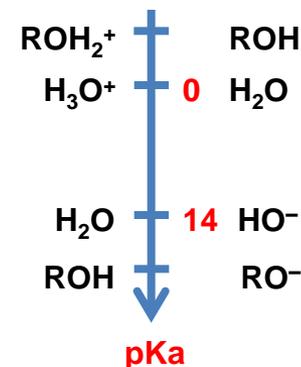
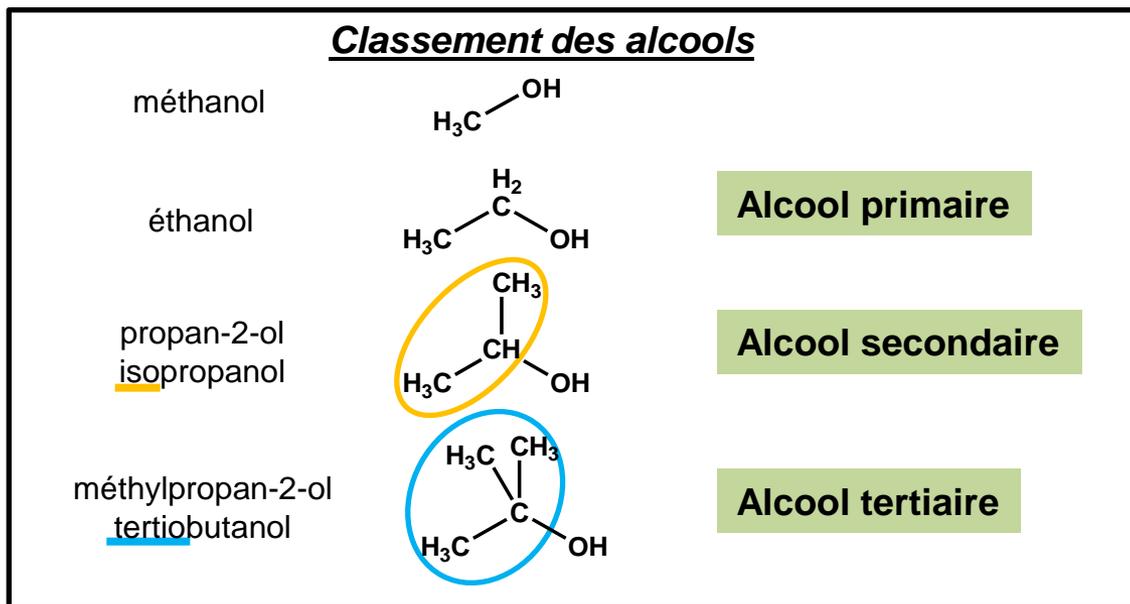
- Les liaisons C–O et O–H sont polarisées (électronégativité : C,H < O).

Liaisons  
hydrogènes



Bien que fortes, les liaisons C–O et O–H seront très réactives (polarité + doublets non liants de l'oxygène).

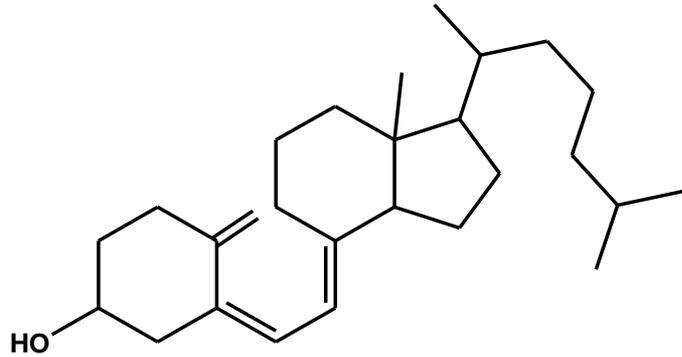
- Les alcools jouent le rôle d'acides dans les couples **ROH / RO<sup>-</sup>** (RO<sup>-</sup> : alcoolate, R : groupement alkyle). Ce sont des acides indifférents dans l'eau (pKa > 14).
- Les alcools peuvent également agir en tant que bases dans les couples **ROH<sub>2</sub><sup>+</sup> / ROH**. Ce sont des bases indifférentes dans l'eau (pKa < 0).



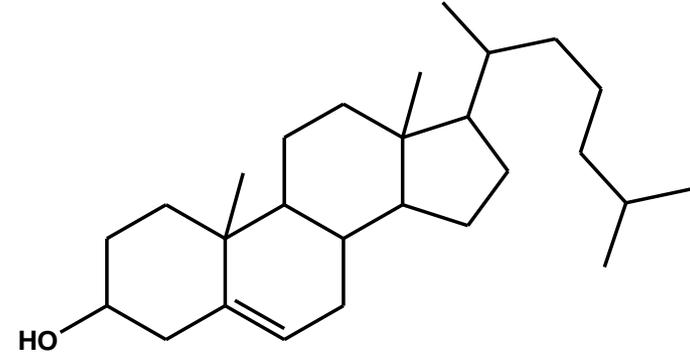
## 2.3. Les fonctions organiques oxygénées

### A.1. Les alcools (suite)

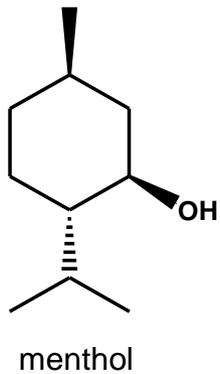
Exemples :



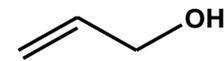
Vitamine D3



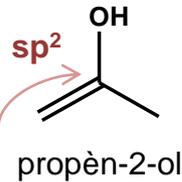
Cholestérol



menthol

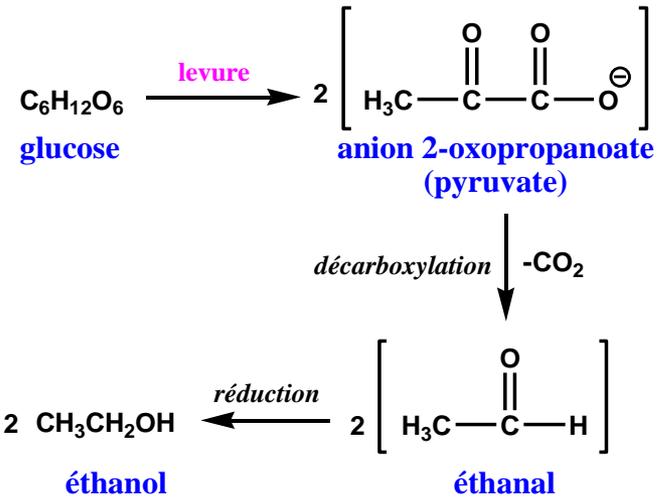


prop-2-èn-1-ol



propèn-2-ol

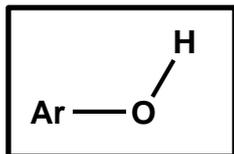
**Attention**  
il ne s'agit  
pas d'un  
alcool (éno)



Production d'éthanol par fermentation

## 2.3. Les fonctions organiques oxygénées

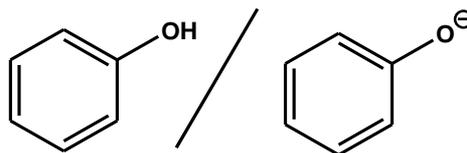
### A.2. Les phénols



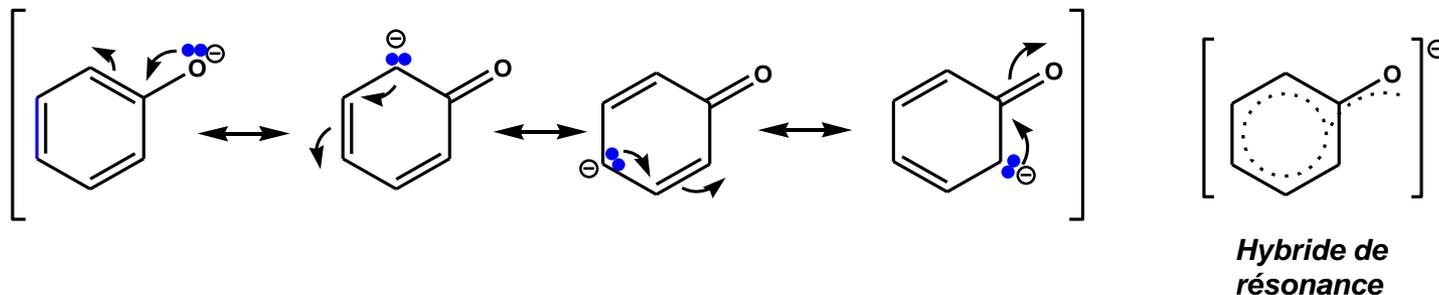
Phénols = composés aromatiques (Ar) portant un groupement hydroxyle -OH (si plusieurs -OH : polyphénols).

➤ Les phénols sont plus acides que les alcools (stabilisation de l'ion phénolate par mésomérie).

Couple acidobasique :



Formes mésomères de l'ion phénolate

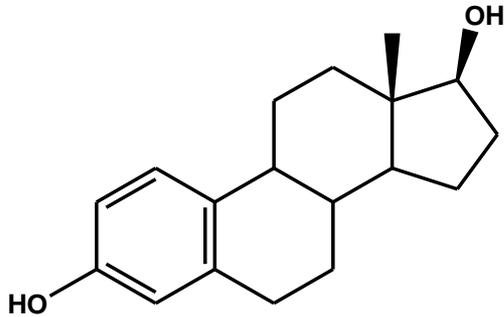


Base conjuguée du phénol stabilisée → acidité plus importante du phénol

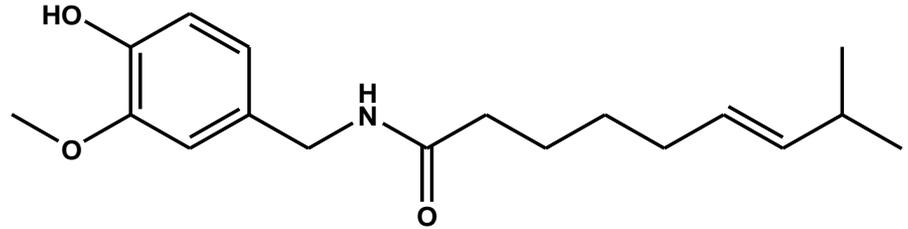
## 2.3. Les fonctions organiques oxygénées

### A.2. Les phénols (suite)

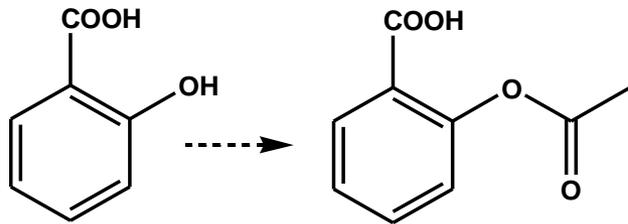
Exemples :



Estradiol

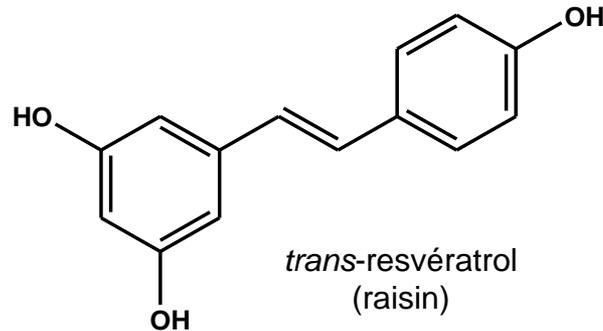


(E)-Capsaïcine  
(E)-8-méthyl-N-vanillyl-*trans*-6-nonenamide

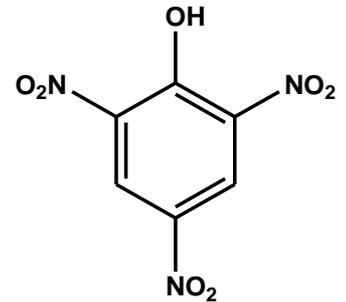


acide salicylique  
acide *ortho*-hydroxybenzoïque

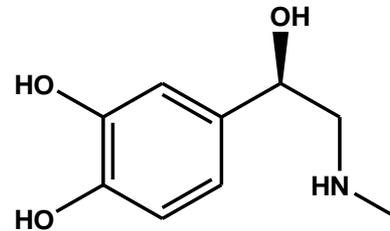
Aspirine



*trans*-resvératrol  
(raisin)



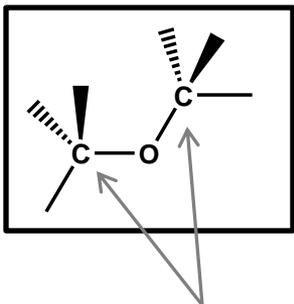
Acide picrique  
2,4,6-trinitrophénol



Adrénaline ou épinéphrine  
(R)-4-(1-hydroxy-2-(méthylamino)éthyl)benzène-1,2-diol

## 2.3. Les fonctions organiques oxygénées

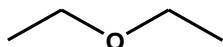
### A.3. Les étheroxydes



Atomes de C devant être hybridés  $sp^3$

Ethéroxydes (ou éthers) : propriétés proches des alcools (présence doublets libres de l'atome O).

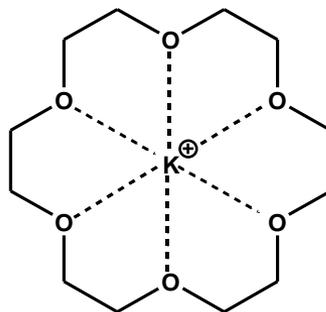
#### Exemples :



éthoxyéthane  
éther diéthylique



oxacyclopentane  
tétrahydrofurane (THF)

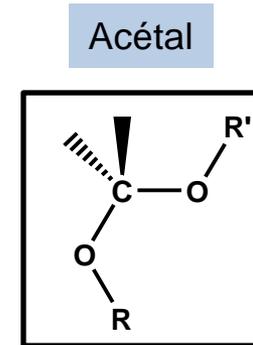
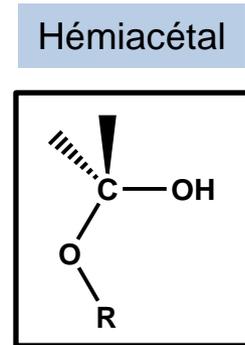
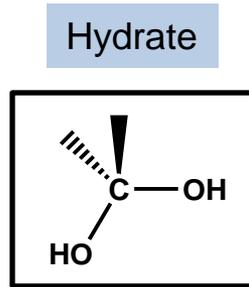
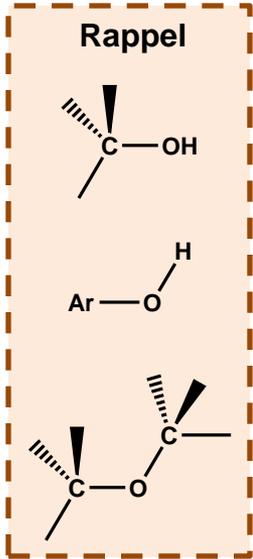


éthers couronnes  
18C6

*Charles J. Pederson, Jean-Marie Lehn, Donald J. Cram : Prix Nobel de chimie en 1987 pour leurs travaux sur les molécules dont la structure permet des interactions spécifiques avec une haute sélectivité (reconnaissance moléculaire).*

## 2.3. Les fonctions organiques oxygénées

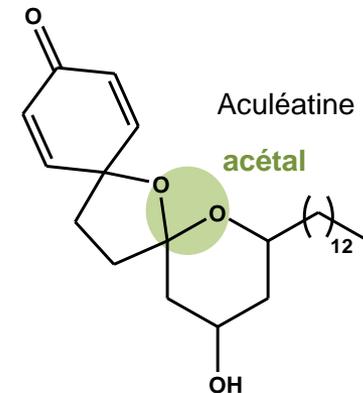
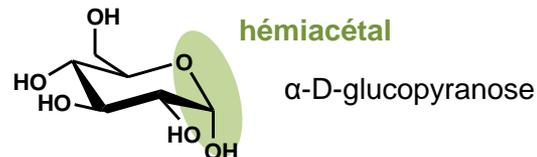
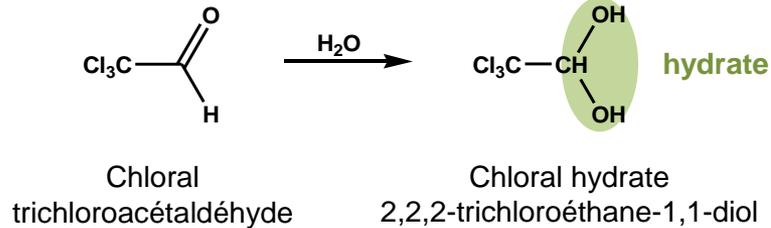
### A.4. Autres fonctions comprenant une liaison simple C–O



$R, R' = \text{chaînes carbonées}$

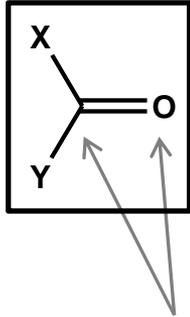
*Ne surtout pas confondre ces fonctions avec des alcools ou étheroxydes!!*

Exemples :



## 2.3. Les fonctions organiques oxygénées

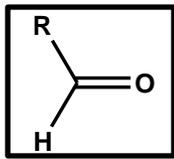
### B. La liaison double C=O



Formule générale des **carbonyles (C=O)**.  
Dans cette famille, différentes fonctions existent  
suivant la nature des groupements X et Y.

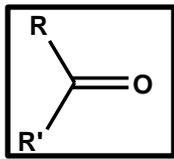
Atomes O et C hybridés  $sp^2$

Exemples :



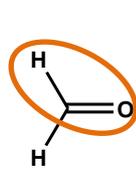
aldéhyde

$R = H$  ou chaîne carbonée

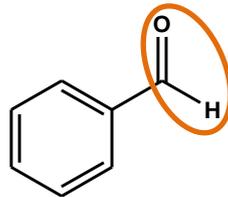


cétone

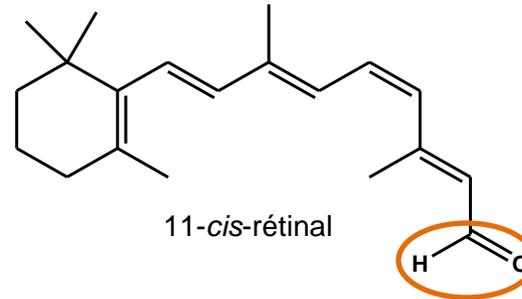
$R, R' =$  chaînes carbonées



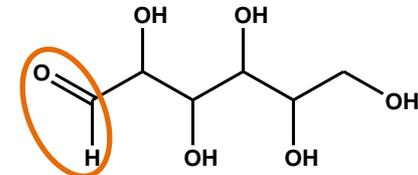
méthanal  
formaldéhyde



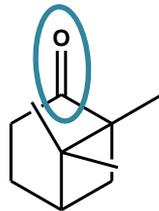
benzaldéhyde



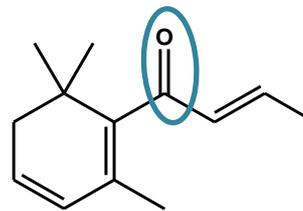
11-*cis*-rétinal



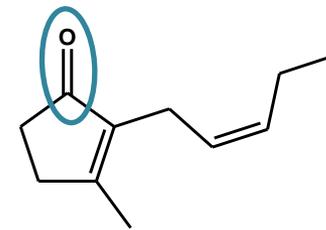
hexose



camphre



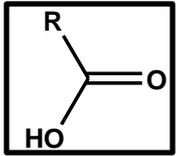
damascénone



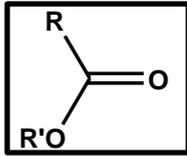
*cis*-jasmone

# 2.3. Les fonctions organiques oxygénées

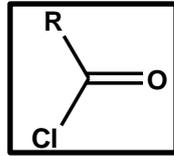
## B. La liaison double C=O (suite)



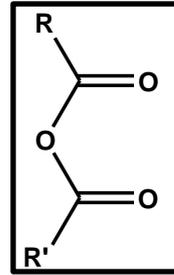
Acide carboxylique



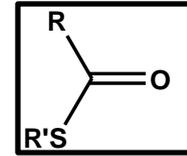
Ester



Chlorure d'acyle (chlorure d'acide)

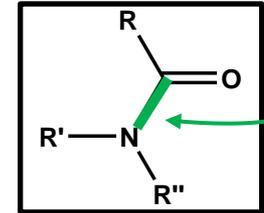


Anhydride d'acide



Thioester

'Thio' : présence de soufre

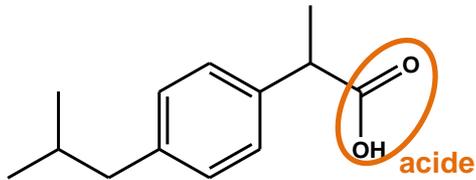


Amide

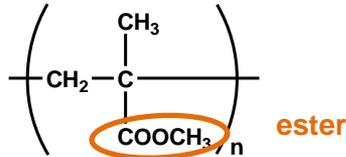
R', R'' = H ou chaînes carbonées

R, R' = chaînes carbonées

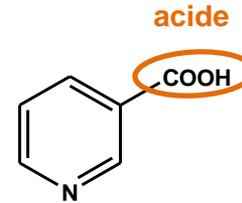
### Exemples :



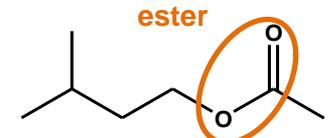
Ibuprofène



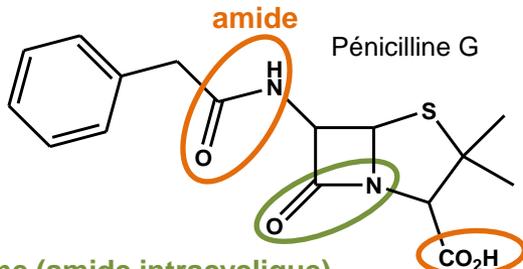
Poly(méthacrylate de méthyle)  
PMMA (plexiglas)



Acide nicotinique

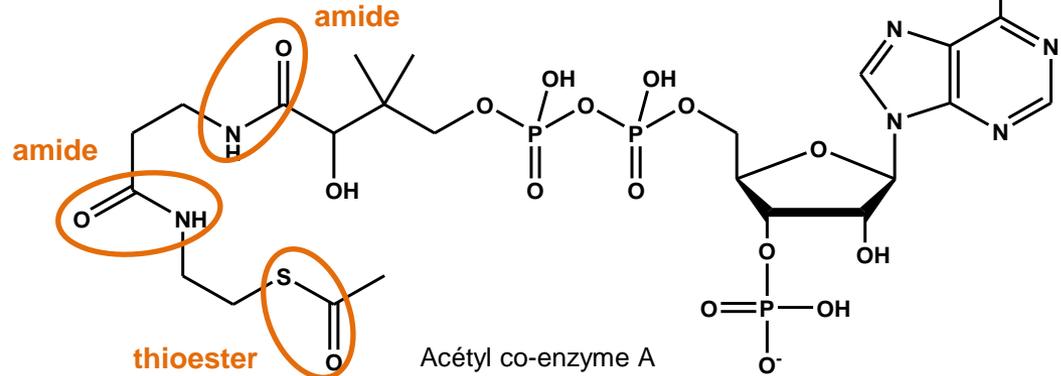


acétate d'isopentyle (arôme de banane)



Pénicilline G

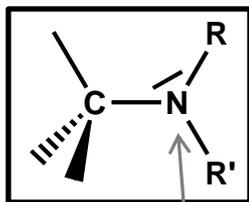
Lactame (amide intracyclique)  
Lactone (ester intracyclique)



Acétyl co-enzyme A

## 2.3. Les fonctions organiques azotées

### A. La liaison simple C–N : la fonction amine



Amines = dérivés de l'ammoniac dont un ou plusieurs H sont remplacés par des chaînes carbonées.

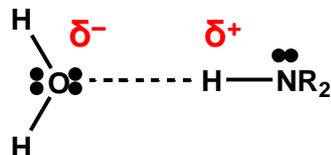
$R, R' = H$  ou chaînes carbonées

Atome N devant être hybridé  $sp^3$

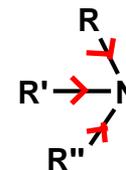
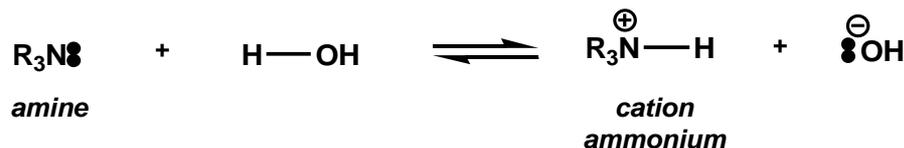
### Propriétés des amines

- Les liaisons C–N et N–H sont polarisées (électronégativité : C,H < N) + doublet libre sur N.

Liaisons  
hydrogènes



- Les amines sont basiques (doublet libre sur N).

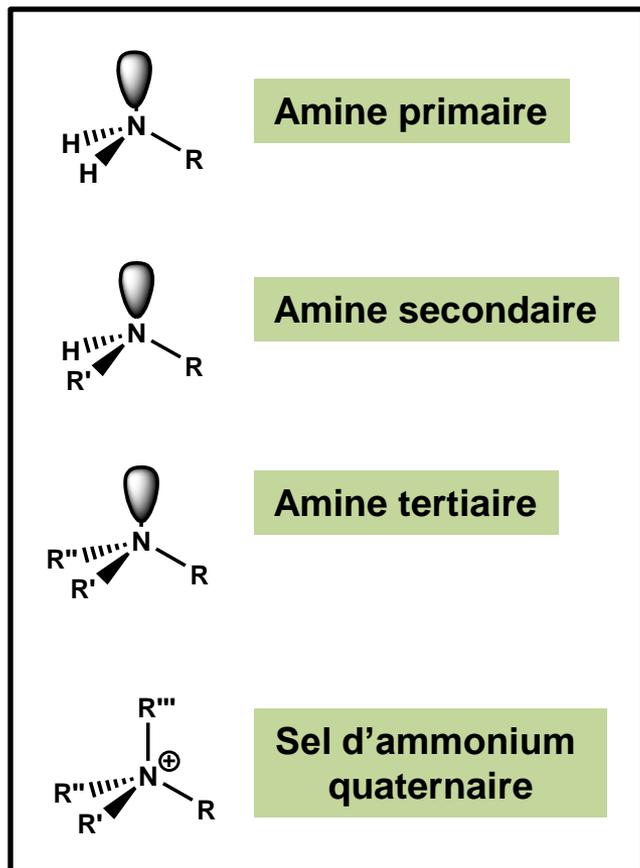


Effets inductifs donneurs  
des chaînes carbonées

## 2.3. Les fonctions organiques azotées

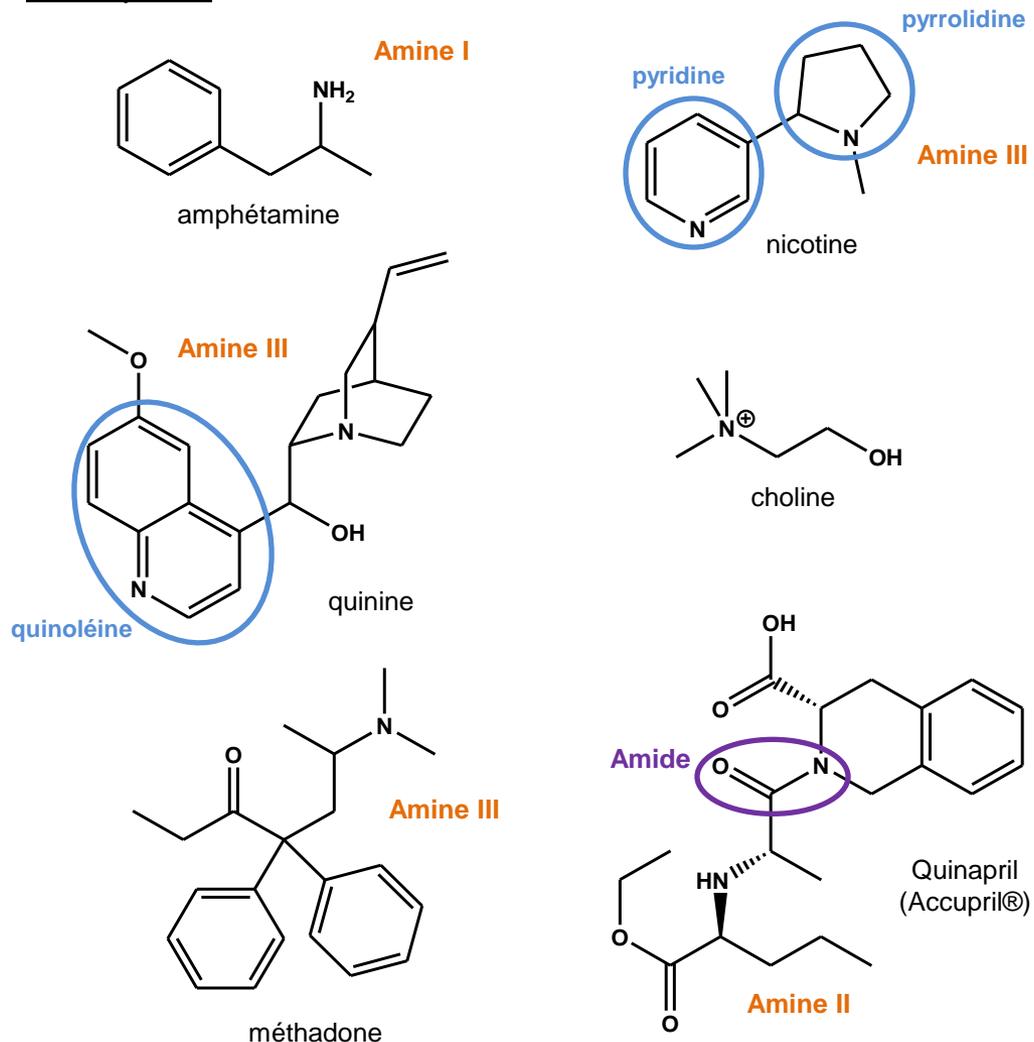
### A. La liaison simple C–N : la fonction amine (suite)

#### Classement des amines



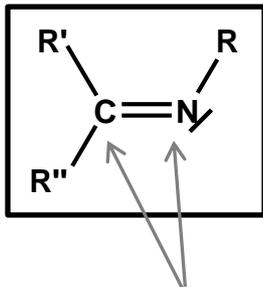
**Remarque :** ce n'est pas la même définition que pour les alcools (on prend en compte le C portant l'hydroxyle, ici c'est directement le N).

#### Exemples :



## 2.3. Les fonctions organiques azotées

### B. La liaison double C=N : la fonction imine



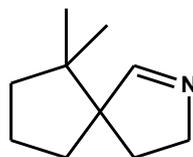
#### Imines

Si R = alkyl ou aryl, on peut parler de **bases de Schiff** (imines stables).

$R, R', R'' = H$  ou chaînes carbonées

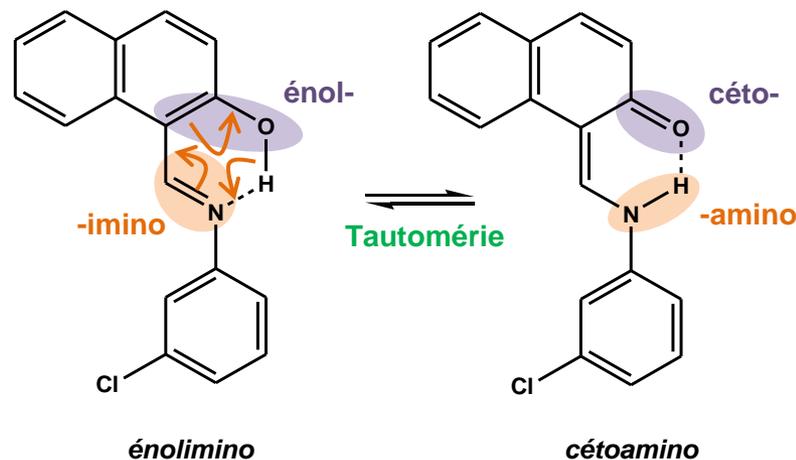
Atomes de C et N devant être hybridés  $sp^2$

#### Exemples :



polyzoniimine

*N*-(3-chlorophényl)-2-hydroxy-1-naphthaldimine

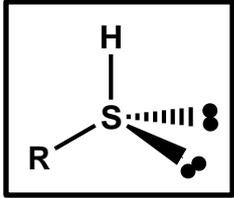


Propriétés photochromiques et thermochromiques à l'état solide

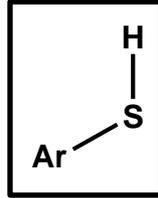
**Tautomérie** : réaction chimique réversible faisant intervenir le déplacement concomitant d'un atome d'hydrogène et d'une liaison  $\pi$  (proportion des tautomères dépend du pH, du solvant, de la température).

# 2.4. Autres hétéroatomes

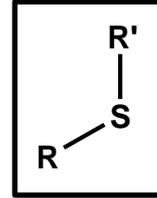
## A. Le soufre



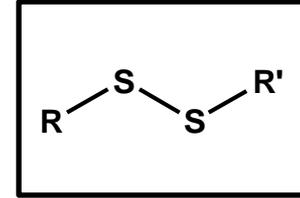
Thiol  
(mercaptan)



Thiophénol



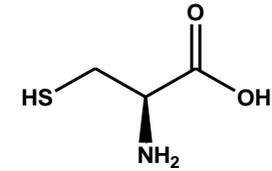
Thioéther



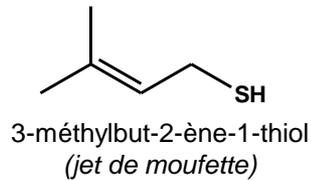
Disulfure

Soufre hybridé  $sp^3$   
(géométrie tétraédrique)

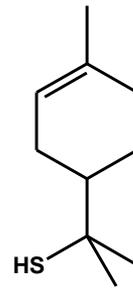
### Exemples :



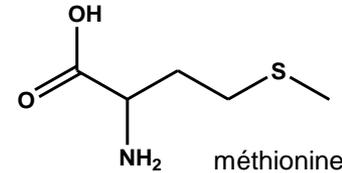
Cystéine  
acide (R)-2-amino-3-sulfanylpropanoïque



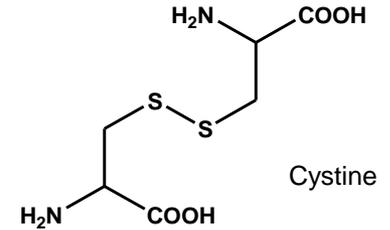
3-méthylbut-2-ène-1-thiol  
(jet de mufette)



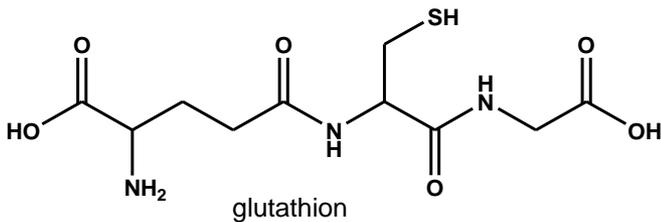
2-(4-méthylcyclohex-3-ényl)propane-2-thiol  
(pamplemousse)



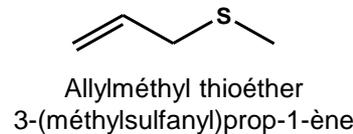
méthionine



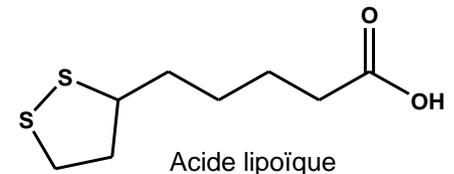
Cystine



glutathion



Allylméthyl thioéther  
3-(méthylsulfanyl)prop-1-ène



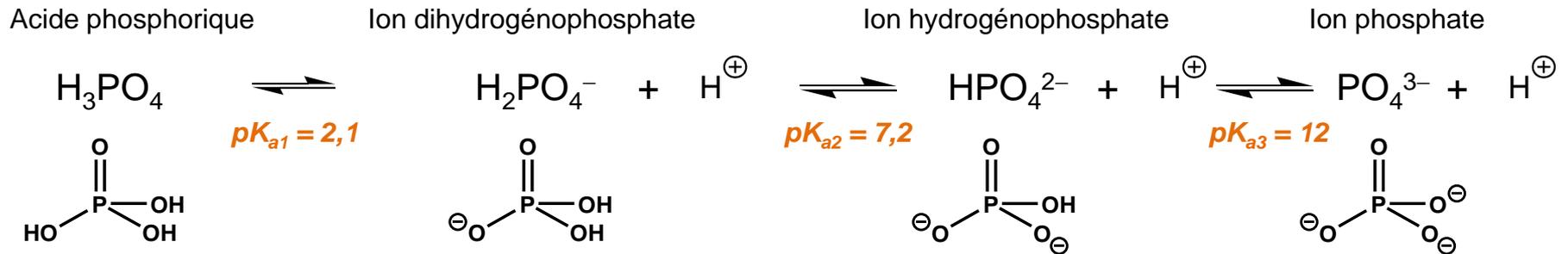
Acide lipoïque

## 2.4. Autres hétéroatomes

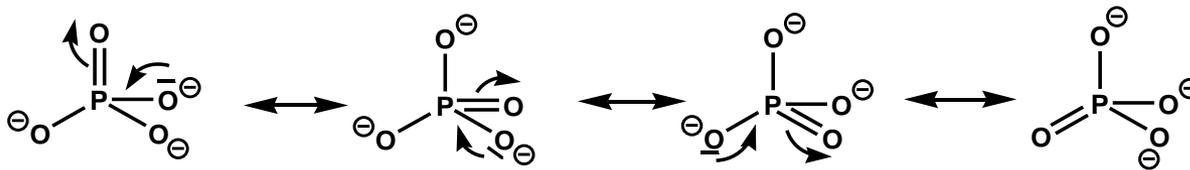
### B. Le phosphore

#### Ion phosphate : $\text{PO}_4^{3-}$

##### ✓ propriétés acido-basiques



##### ✓ formules mésomères

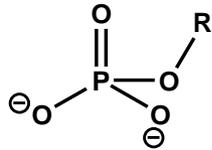


## 2.4. Autres hétéroatomes

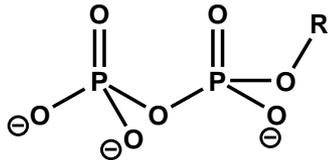
### B. Le phosphore (suite)

#### Phosphoester

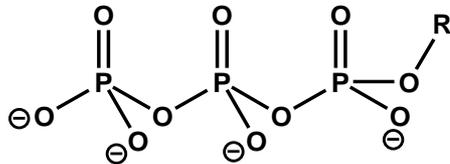
✓ monophosphate



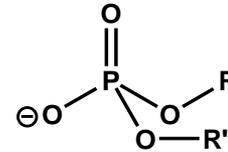
✓ diphosphate



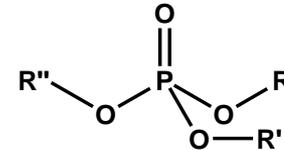
✓ triphosphate



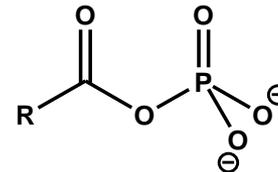
#### Phosphodiester



#### Phosphotriester



#### Acylphosphate



# CQFR

## 1. Les hydrocarbures

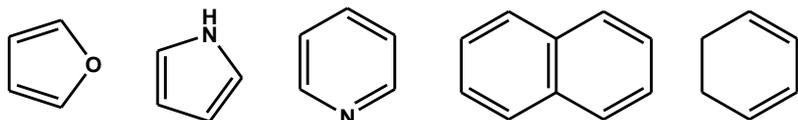
- ✓ Savoir reconnaître un alcane, alcène, alcyne ou aromatique.
- ✓ Connaître les caractéristiques liées à ces familles de composé (insaturations, position particulière des substituants sur un cycle dérivé du benzène).

## 2. Les fonctions organiques

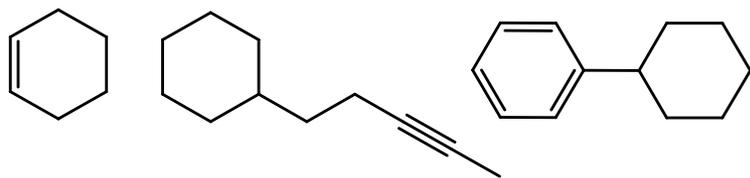
- ✓ Savoir identifier et nommer les fonctions organiques citées dans le cours.

# Exercices d'application

- 1) Parmi ces composés, lesquels sont aromatiques (pensez éventuellement à prendre en compte les doublets non liants)?

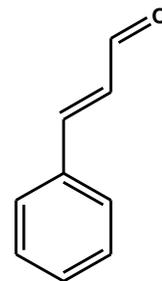


- 2) Déterminez le nombre d'insaturations portées par les composés suivants :

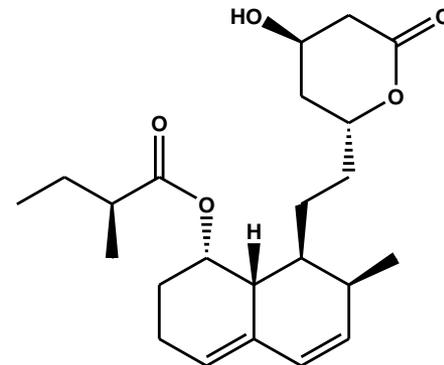


- 3) Soit un cycle benzénique avec deux substituants  $-CH_3$  en position 1 et 3. S'agit-il du *para*-diméthylbenzène, de l'*ortho*-diméthylbenzène ou du *mé*ta-diméthylbenzène?
- 4) Donnez la formule brute des 7 molécules représentées ci-dessus.

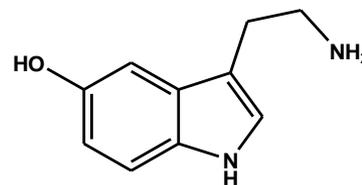
- 5) Identifiez et nommez les fonctions présentes sur les molécules ci-dessous :



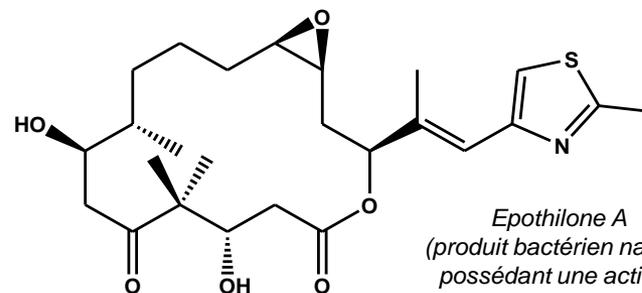
Cinnamaldéhyde  
(composant principal de  
l'essence de cannelle)



Mévastatine  
(métabolite fongique inhibant  
l'enzyme qui contrôle la  
biosynthèse du cholestérol)



Sérotonine  
(neuromodulateur du système  
nerveux central)

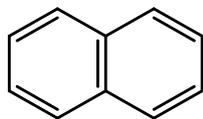


Epothilone A  
(produit bactérien naturel  
possédant une activité  
anticancéreuse plus puissante que  
celle du taxol)

# Correction des exercices d'application

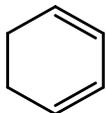
## Exercice 1 :

**Aromatique =  $4n + 2$  électrons délocalisés (on ne vérifie que la 2<sup>ème</sup> règle de Hückel)**



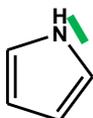
5 doubles liaisons  $\implies$  10 électrons  $\pi$   
Il existe une valeur entière de  $n$  pour  $4n+2 = 10$  ( $n = 2$ )

**Aromatique**



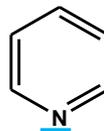
2 doubles liaisons  $\implies$  4 électrons  $\pi$   
Il n'existe pas de valeur entière de  $n$  pour  $4n+2 = 4$

**Non aromatique**



6 électrons délocalisés  
(2 doublets  $\pi$  + 1 doublet non liant)  
Pour  $n = 1$ ,  $4 \times 1 + 2 = 6$

**Aromatique**



6 électrons  $\pi$   
**Aromatique**



6 électrons délocalisés  
(2 doublets  $\pi$  + 1 doublet non liant)

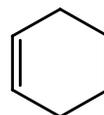
**Aromatique**

Aromaticité = très favorable en terme de stabilité, on ne prend en compte les doublets non liants des hétéroatomes que s'ils nous permettent d'atteindre cet état favorable.

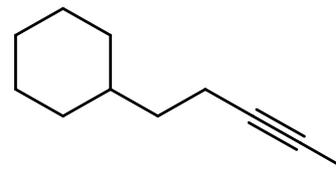
## Exercice 2 :

**Conclusion que l'on peut tirer de ce que nous avons vu dans ce chapitre :**

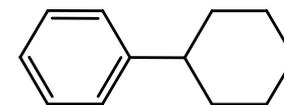
- Une double liaison = 1 insaturation
- Une triple liaison = 2 insaturations
- Un cycle = 1 insaturation



1 cycle +  
1 liaison double =  
**2 insaturations**

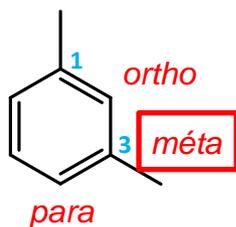


1 cycle +  
1 liaison triple =  
**3 insaturations**



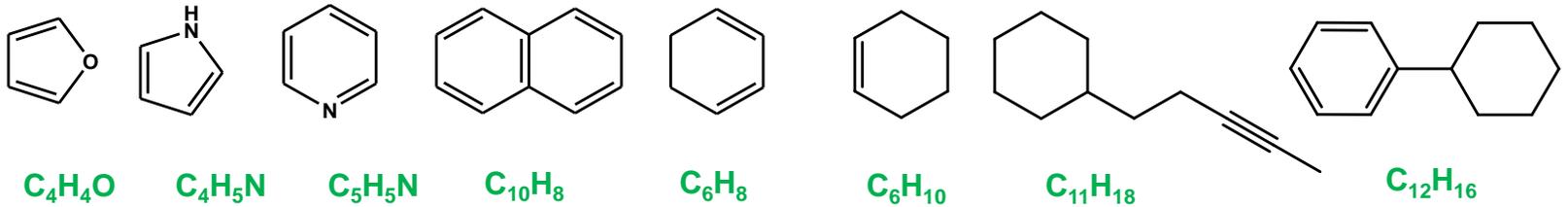
2 cycles +  
3 liaisons double =  
**5 insaturations**

## Exercice 3 :



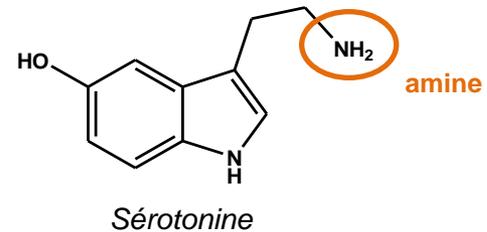
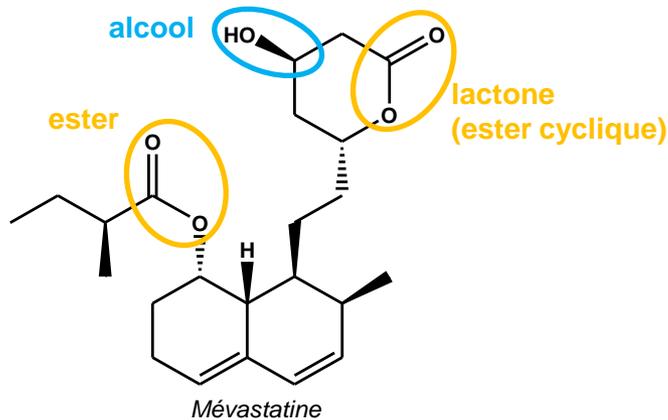
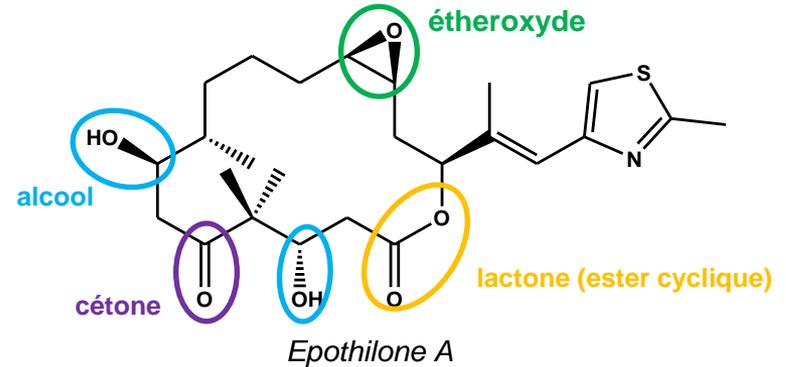
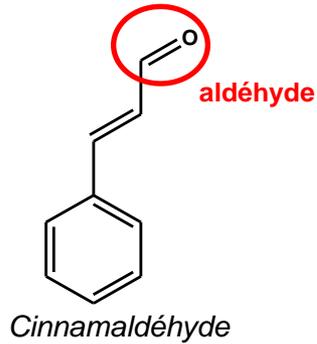
# Correction des exercices d'application (2)

## Exercice 4 :



Alcane :  $C_nH_{2n+2}$  (on peut retrouver le nombre d'insaturations)

## Exercice 5 :



# Mentions légales

L'ensemble de cette œuvre relève des législations française et internationale sur le droit d'auteur et la propriété intellectuelle, littéraire et artistique ou toute autre loi applicable.

Tous les droits de reproduction, adaptation, transformation, transcription ou traduction de tout ou partie sont réservés pour les textes ainsi que pour l'ensemble des documents iconographiques, photographiques, vidéos et sonores.

Cette œuvre est interdite à la vente ou à la location. Sa diffusion, duplication, mise à disposition du public (sous quelque forme ou support que ce soit), mise en réseau, partielles ou totales, sont strictement réservées à l'université Joseph Fourier (UJF) Grenoble 1 et ses affiliés.

L'utilisation de ce document est strictement réservée à l'usage privé des étudiants inscrits à l'Université Joseph Fourier (UJF) Grenoble 1, et non destinée à une utilisation collective, gratuite ou payante.