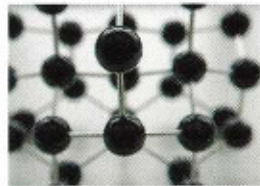




La chimie organique

LA CHIMIE DES COMPOSÉS CARBONÉS



Pour des raisons historiques, depuis près de trois cents ans, une tradition s'est instaurée en chimie : les chimistes classent la matière en deux grandes catégories, organique et minérale. À l'origine, cette séparation trouvait sa justification dans la distinction entre le monde vivant et le monde inerte. Aujourd'hui, grossièrement, on peut identifier la chimie organique à la chimie des composés carbonés, et la chimie minérale à tout le reste. Il faut cependant insister sur le fait qu'il n'y a pas de différence fondamentale entre la chimie du carbone et celle du silicium, du zirconium, de l'argent, de l'uranium... Si la distinction entre les deux familles de composés n'a pas été abandonnée et au contraire a même été renforcée de nos jours, c'est en raison du développement très important que la chimie organique a connu au cours du xx^e siècle à travers l'industrie. Aujourd'hui, la chimie organique est une discipline à part entière avec ses techniques et ses experts. D'elle dépendent directement de très nombreuses industries. On peut citer celles des matières plastiques, des textiles synthétiques, des peintures, colorants, colles, résines, joints, solvants, détergents, savons, parfums, produits de beauté, ainsi que la majeure partie de la pharmacopée... les industries des carburants, des explosifs, poudres et propulseurs... À cette liste non exhaustive, il faut aussi ajouter un autre domaine : la chimie du vivant.

différence importante les distinguant tout de même et interdisait que l'on confonde le vivant et le minéral. En effet, déjà au Moyen Âge, les alchimistes avaient remarqué que certaines substances comme le sucre, le bois, les graisses... brûlent et se transforment radicalement, devenant méconnaissables après un chauffage modéré, tandis que d'autres, comme le sel, les pierres, les métaux... conservent leur identité même après un chauffage intense et long. Les premières, combustibles, provenaient généralement directement ou indirectement du monde vivant ; les secondes du monde inerte. Ce comportement radicalement différent des substances lors de leur chauffage avait conduit les chimistes dans une mauvaise voie. En effet, à tort, ils attribuaient cette différence à quelque chose de tout à fait fondamental, « une force vitale » propre à la vie, en accord avec la théorie du « vitalisme » énoncée vers 1600 mais encore en vogue au xx^e . Ainsi, les chimistes, avec le Suédois **Johan Berzelius** (1779-1848) à leur



tête, pensaient que le monde minéral et le monde vivant obéissaient à deux chimies totalement différentes, la chimie organique étant gouvernée par la « force vitale ». Aussi, était-on persuadé que seul un organisme vivant, animal ou végétal, est capable de produire un composé organique. Mais contre toute attente et sans le vouloir, le chimiste allemand Friedrich Wöhler (1800-1882), étudiant de Berzelius, réussit « l'impossible » en 1828. Il produit en laboratoire de l'urée, $CO(NH_2)_2$, à partir d'un composé absent du monde vivant (donc inorganique), le cyanate d'ammonium ou NH_4NCO , qu'il ne fait que chauffer. Wöhler déclare fièrement « Je peux faire de l'urée sans avoir besoin de reins ou même d'un animal, fût-il homme ou chien. » Ainsi, la synthèse de l'urée met en cause, pour la première fois, le « vitalisme » et la « force vitale ». Puis en 1845, l'Allemand Adolph Kolbe (1818-1884) réussit la synthèse de l'acide acétique (CH_3COOH) à partir de sulfure de carbone (CS_2 , inorganique). Cela met fin à la théorie du vitalisme : grâce à ces deux synthèses, les chimistes prennent conscience que les lois qui gouvernent la chimie organique et la chimie minérale ne sont pas

différentes. Ainsi, progressivement, le sens de « chimie organique » évolue : d'abord « chimie du vivant », elle signifie désormais « chimie des composés carbonés ». Ces derniers incluent non seulement de très nombreuses molécules naturelles du monde vivant, comme l'urée et l'acide acétique, mais également des molécules artificielles, dites synthétiques. L'un des premiers à synthétiser une molécule organique artificielle est le Français **Marcelin Berthelot** (1827-



1907) : il fait réagir des acides gras sur du glycérol. Ainsi, la chimie organique, au sens moderne, fait ses premiers pas à partir de la deuxième moitié du xix^e siècle. Aujourd'hui elle est riche de plus de 10 millions de molécules artificielles dont le nombre croît à raison de 300 000 par an !

LIAISON COVALENTE ET RÈGLE DE L'OCTET

On l'apprend à l'école : les atomes engagent les uns avec les autres des liaisons, lesquelles les maintiennent ensemble, donnant des molécules. L'étude de la formation de ces liaisons est un sujet très complexe qui fait appel à la physique quantique. En simplifiant, on peut dire qu'il existe principalement deux sortes de liaisons. La « liaison ionique » et la « liaison covalente ». Dans les deux cas, les atomes engageant une liaison le font de sorte que leur couche électronique extérieure prenne une configuration de gaz rare, comportant 8 électrons, ou exceptionnellement 2 électrons dans le cas de l'hydrogène : c'est la « règle de l'octet ». La différence entre les deux types de liaisons, ionique et covalente, réside dans le fait que dans le premier cas, l'un des atomes, dit « accepteur », arrache un électron à l'autre, le « donneur ». L'accepteur devient ainsi un ion négatif (anion), le donneur un ion positif (cation) : l'attraction électrostatique qui apparaît alors entre les deux ions de signes opposés assure leur cohésion ; au contraire, dans la liaison covalente, la liaison résulte d'un partage d'électrons : dans le cas le plus simple, par exemple dans la molécule de Cl_2 , chaque atome de chlore possédant 7 électrons sur sa couche externe, met en commun un de ses électrons, ce qui conduit au

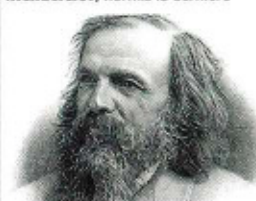
total à la mise en commun d'une paire d'électrons, ou « doublet ». Cette mise en commun contraint les atomes à rester ensemble.

LE CARBONE, L'AZOTE, L'OXYGÈNE

L'atome de carbone, omniprésent en chimie organique, possède 4 électrons sur sa couche externe. Selon la règle de l'octet, il doit donc engager 4 liaisons, soit quatre doublets. Cela peut se faire soit sous forme de 4 liaisons simples, ou deux doubles, ou encore une triple et une simple. « Liaison double » et « liaison triple » signifient que deux atomes liés mettent en commun non une paire d'électrons (comme dans une liaison simple), mais respectivement deux ou trois paires. L'azote possède 5 électrons sur sa couche externe et doit donc engager 3 liaisons (3 simples, une simple et une double, ou une triple) ; l'oxygène en possède 6 et doit engager 2 liaisons (deux simples ou un double). Quant à l'hydrogène, il possède un électron et engage une seule liaison simple.

POLARITÉ DES LIAISONS

Le partage dans une liaison covalente est-il équitable ? Autrement dit, un électron partagé, appartient-il pour moitié à l'un, pour moitié à l'autre : passe-t-il autant de temps au voisinage de l'un qu'au voisinage de l'autre ? Réponse : cela dépend de la symétrie de la liaison. Dans le cas de la liaison Cl-Cl dans la molécule de Cl_2 , le partage est équitable, la liaison n'induit aucune polarité électrique. Cela se comprend en raison de la parfaite symétrie de la situation. En revanche, dans la molécule HOCl, le partage n'est équitable ni dans la liaison O-Cl, ni dans la liaison O-H. En effet, l'atome d'oxygène attire vers lui les électrons qu'il partage avec l'hydrogène et le chlore : les deux liaisons sont dites « polaires » mais la polarité est plus marquée dans la liaison OH. On définit ainsi en chimie une échelle d'électronégativité qui permet de classer les éléments en fonction de leur affinité pour les électrons : celle-ci augmente à mesure que l'on se déplace vers le haut et vers la droite du tableau périodique de **Mendeleïev**, hormis la dernière



colonne, celle des gaz rares (ou nobles). Une liaison ionique correspond ainsi à une liaison

covalente très particulière dans laquelle le partage est si inéquitable que la liaison est polarisée à 100 %. Ainsi le « partage » peut varier entre deux extrêmes : 50-50 (covalente pure) et 0-100 (ionique pure). Entre ces deux cas idéaux, toutes les formes de liaisons sont possibles. En chimie organique, on n'a quasiment jamais à faire à des liaisons à fort caractère ionique. Les liaisons covalentes l'emportent largement et présentent des polarités plus ou moins marquées. La polarité des liaisons est responsable d'un certain nombre de propriétés des molécules notamment leur solubilités dans différents solvants ainsi que leur réactivité.

POLARITÉ ET SOLUBILITÉ

L'eau (H_2O) étant une molécule fortement polaire (en raison de la grande affinité électronique de l'oxygène par rapport à l'hydrogène), les composés organiques qui présentent des groupements polaires s'y dissolvent bien. En revanche, ceux qui en sont dépourvus, comme les hydrocarbures, ne sont pas miscibles à l'eau, mais solubles dans des solvants organiques apolaires.

HYDROCARBURES

Les hydrocarbures sont les composés organiques les plus simples, puisqu'ils ne contiennent que des atomes de carbone et d'hydrogène. On les classe en catégories que nous allons survoler : alcanes, alcènes et alcynes, cyclanes et aromatiques.

LES ALCANES

Dans les alcanes, chaque atome de carbone engage 4 liaisons simples et se trouve au centre d'un tétraèdre. La formule générale des alcanes est C_nH_{2n+2} . Jusqu'à $n=4$ (méthane, éthane, propane, butane) les alcanes sont des gaz dans les conditions ordinaires. Entre $n=5$ et $n=15$, ce sont des liquides. Au delà, ce sont des solides. Ils sont tous insolubles dans l'eau. Le pétrole est un mélange d'hydrocarbures. Comme ces derniers ont des points d'ébullition différents, on les sépare par distillation. À haute température et sous pression on peut briser les longues chaînes carbonées : c'est le cracking.

ALCÈNES ET ALCYNES

Dans les alcènes, certains atomes de carbone engagent une liaison double avec le carbone voisin. On les appelle aussi « hydrocarbures éthyléniques ». Les alcynes sont caractérisés par une liaison triple : on les appelle aussi les

Chimie et matériaux

1860
Mise au point du premier caoutchouc synthétique par Charles William.

1913
Mise au point du PVC par l'Allemand Klatte.

1937
Le nylon a été mis au point en 1937.

Nylon
Le Nylon est devenu le nom générique des polyamides.

2000
Il existe près de 2000 sortes de polyamides.

1938
Mise au point du Téton par Plankett.

1952
Mise au point du Lycra par la société DuPont de Nemours.

1965
Le Keolar (un genre de nylon) a été mis au point en 1965.

1969
Mise au point du Gore-Tex par Bob Gore.

Les fullérènes



découverts en 1985

HISTOIRE

Le médecin et chimiste français Nicolas Lémery (1645-1715) est le premier à distinguer la « chimie minérale » de la « chimie organique » (*Cours de chimie*, 1690). Étymologiquement, le terme « organique » provient de « organe » au sens anatomique, et fait ainsi directement référence au vivant. En effet, jusqu'au milieu du xix^e siècle, la chimie organique était la « chimie du vivant ». Cela, parce qu'on croyait – à tort – que la matière vivante était fondamentalement différente de la matière minérale. Même si pendant quelques temps on a considéré les minéraux comme vivants, une

« hydrocarbures acétyléniques ». Les molécules d'éthylène C_2H_4 peuvent polymériser et donner du polyéthylène, très employé pour fabriquer emballages et sacs plastiques, ainsi que bouteilles et récipients. Quant à l'acétylène, C_2H_2 , il s'agit d'un gaz très combustible, très employé dans la fabrication du caoutchouc synthétique.

CYCLANES ET AROMATIQUES

Les cyclanes sont des hydrocarbures à chaîne carbonée fermée. Leur formule générale est C_nH_{2n} avec n au moins égal à 3. Pour $n = 4$ et $n = 5$, la chaîne est plane et les molécules sont très réactives. Au delà de $n = 5$, on retrouve la structure tétraédrique des alcanes. Dans la nature, les cycles à $n = 5$ et $n = 6$ (cyclohexane) sont très répandus. Les hydrocarbures aromatiques possèdent un ou plusieurs cycles à $n = 6$ liés les uns aux autres. Le benzène, C_6H_6 , constitue un très bon solvant pour les huiles, les graisses et les substances insolubles dans l'eau.

LES DÉRIVÉS HALOGÉNÉS DES CARBURES

Si dans un hydrocarbure on remplace un atome d'hydrogène par un atome halogène, on obtient un dérivé halogéné de l'hydrocarbure. Citons le chloroforme, ou trichlorométhane, $CHCl_3$. Il s'agit d'un très bon solvant employé également comme narcotique. À l'air et en présence de lumière il se décompose en acide chlorhydrique (HCl) et en $COCl_2$, ou phosgène, un gaz toxique employé comme gaz de combat.

LES FONCTIONS

Une des caractéristiques de la chimie organique est qu'elle est dominée par la notion de « fonction » que l'on peut quasiment confondre avec « propriété » ou « comportement ». Par exemple, le propanol, le méthanol, le glycérol... ont en commun une propriété, un comportement qu'ils partagent avec tous les alcools. Cette « fonction alcool » est due au groupement OH (lié à un atome de carbone) présent chez tous les alcools. Nous allons passer en

revue les fonctions alcool, éther, amine et carbonyle.

ALCOOL

Le groupement fonctionnel hydroxyle $-OH$ caractérise les alcools. S'il est porté par un carbone d'un cycle benzénique, on parle alors de phénol. Aucun alcool n'est gazeux à la température ordinaire. Cela provient de la polarité des liaisons OH. Des forces d'attraction entre un atome d'oxygène du groupe hydroxyle d'une molécule et l'atome d'hydrogène du groupe hydroxyle d'une autre maintiennent une bonne cohésion intermoléculaire. On parle d'alcools primaire, secondaire ou tertiaire, lorsque le carbone qui porte le OH est lié respectivement à un radical R et deux H, à deux radicaux R et R' et à un H, ou à trois radicaux R, R', R''. Ces radicaux peuvent être identiques ou différents.

ÉTHER-OXYDE

La formule générale des éther-oxydes est $R-O-R'$ où R et R' sont deux radicaux hydrocarbonés identiques ou différents. L'éther ordinaire, ou oxyde d'éthyle ou encore éther diéthylique $CH_3CH_2OCH_2CH_3$, est le plus important des éthers-oxydes.

AMINE

Les amines sont des composés organiques qui présentent de fortes analogies avec l'ammoniac NH_3 , dont ils dérivent. En effet, pour obtenir une amine il suffit de substituer un radical hydrocarboné à l'un, aux deux ou aux trois atomes d'hydrogène de l'ammoniac. Dans cet exemple, si le radical est à chaque fois le méthyle, on obtient respectivement la méthylamine, la diméthylamine, et la triméthylamine. Cette dernière donne au hareng son odeur caractéristique.

CARBONYLE

La fonction carbonyle correspond à la liaison double $C=O$. Si les deux autres liaisons que le carbone engage s'établissent avec R et H, on a un aldéhyde ; s'il s'agit de R et R', identiques ou non, il s'agit d'une cétone ; et s'il s'agit de R et OR', c'est

un carboxyle. Dans ce dernier cas, si R' est un atome d'hydrogène, on a un acide carboxylique ($COOH$). L'oxygène étant plus électronégatif que le carbone, la double liaison $C=O$ est assez fortement polarisée. La préparation d'un aldéhyde et d'une cétone se fait par oxydation d'un alcool primaire ou secondaire respectivement.

ALDÉHYDE, CÉTONE ET CARBOXYLE

Les aldéhydes se nomment en faisant suivre le nom de l'hydrocarbure correspondant de la terminaison -al (par exemple, méthanal ; éthanal...). On fait de même avec les cétones en employant la terminaison -one. Par exemple l'acétone que l'on peut acheter en droguerie est en fait du propanone. Les aldéhydes s'oxydent plus facilement que les cétones, mais dans les deux cas leur oxydation conduit à la formation d'acides carboxyliques ($COOH$). Ces acides, très courants en biochimie, se nomment en terminant le nom de l'hydrocarbure correspondant par -oïque et en plaçant en tête le terme « acide » (acide propanoïque par exemple). Dans l'industrie on emploie les acides carboxyliques pour la préparation des « esters » et des « amides ».

LES ESTERS ET LES AMIDES

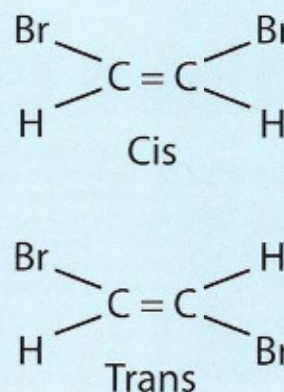
En faisant réagir un acide carboxylique $R'-COOH$ sur un alcool $R-OH$ on obtient ce que l'on appelle un ester $R'-COOR$ et de l'eau. En somme, on remplace le OH dans $COOH$ par OR. Dans les amides, ce même OH est remplacé par du NH_2 , NHR ou NRR' grâce à l'action d'un acide carboxylique sur une amine. Le CH_3CONH_2 par exemple est de l'éthanamide ou acétamide. Le nylon est un polyamide.

ISOMÉRIES

ISOMÉRIE DE POSITION

Plusieurs composés peuvent avoir la même formule chimique brute mais présenter des structures différentes. On appelle cela l'isomérisation. Par exemple, le butane C_4H_{10} , peut être sous forme de

Isomérisation géométrique



$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$, mais il peut également être sous forme de $CH_3-(CH_2)_2$. La première forme est linéaire, la deuxième, l'isobutane, est ramifiée. Le nombre d'isomères augmente rapidement avec le nombre d'atomes de carbone.

ISOMÉRIE DE CONSTITUTION

L'isomérisation de constitution est un peu similaire à l'isomérisation de position, à cela près que la position d'un atome ou d'un groupement modifie la fonction de la molécule. Par exemple, les deux molécules CH_3-O-CH_3 et CH_3-CH_2-OH ont toutes deux la même formule brute C_2H_6O , mais tandis que la première est un éther, la seconde est un alcool.

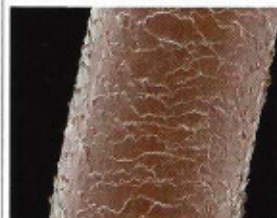
ISOMÉRIE GÉOMÉTRIQUE

L'isomérisation géométrique, que l'on appelle également isomérisation CIS-TRANS est facile à saisir dans l'exemple du dibromoéthylène (voir figure). Il faut noter que la double liaison interdit la rotation autour de l'axe carbone-carbone.

ISOMÉRIE OPTIQUE

Fixons sur une olive quatre cure-dents pour former un tétraèdre. Aux extrémités des cure-dents attachons des étiquettes numérotées 1, 2, 3, 4. Reconnaissons cela avec une deuxième olive. Est-ce que les deux structures tétraédriques ainsi réalisées sont superposables (de sorte que les chiffres 1, 2, 3, 4, se confondent deux à deux) ? Si oui, alors il suffit de permuter deux des cure-dents d'une des olives pour que les deux structures ne soient plus superposables. Ces deux formes non superposables sont géométriquement équivalentes, mais restent néanmoins différentes. On appelle cela « isomérisation optique » ou « chiralité ». Chacune est alors l'image miroir de l'autre. De même, en chimie organique, une molécule dans laquelle un atome de carbone engage 4 liaisons avec 4 voisins différents, peut exister sous deux formes chirales. Cela est très fréquent en biologie, et l'atome de carbone responsable de cette chiralité est appelé « carbone asymétrique ».

chaînes carbonées qui résultent de la fixation les uns aux autres d'une même unité, appelée monomère. On parle de polymérisation par condensation. On trouve des polymères partout dans la nature, ainsi que dans les productions industrielles. En effet, les **cheveux**, la



peau, l'ADN, les protéines, le bois, le caoutchouc, les polyamides (nylon), les polyesters, le polyéthylène... sont tous des polymères. Souvent ces chaînes s'enchevêtrent et confèrent aux polymères des propriétés physiques intéressantes que l'on peut modifier quasiment à souhait avec de petites variations. D'où leur grand succès. Par exemple, en créant des « ponts » (opération de réticulation) entre les chaînes on rend le polymère plus rigide. On classe les polymères en deux grandes familles : les thermoplastiques et les thermodurcissables. Alors que les premiers se ramollissent lors du chauffage, les seconds durcissent. Signalons la mise au point en 1989 par une équipe italienne de plastiques biodégradables composés principalement d'amidon de maïs contenant des polymères de synthèse. Son intérêt réside essentiellement dans les produits jetables.

UNE IDÉE REÇUE

On croit souvent, mais à tort, que la synthèse des polymères a débuté avec la découverte des grands gisements de pétrole (1859) et la mise en place de l'industrie pétrolière. En fait, les premières réalisations de polymères synthétiques comme le caoutchouc synthétique (1860), le polyester (1901), le cellophane (1908), la Bakélite (1907), le PVC (1912), le Plexiglas (1924) n'utilisaient pas encore le pétrole comme matière première mais surtout le charbon et la houille. Le pétrole contribua au développement de l'industrie des polymères de synthèse seulement à partir des années 1920.

POLYMÈRES

Les polymères sont des macromolécules constituées de longues

Principales fonctions chimiques

