

Nicolas Rabasso

# Chimie organique

Généralités, études des grandes fonctions  
et méthodes spectroscopiques

1<sup>er</sup> cycle

2<sup>e</sup> édition

COURS ET EXERCICES CORRIGÉS

LMD

Licence de chimie



de boeck

# Table des matières

|                                                                                      |           |
|--------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>Avant-propos.....</b>                                                             | <b>V</b>  |
| <b>Partie I. Généralités .....</b>                                                   | <b>1</b>  |
| <b>Chapitre 1. pKa des principaux acides et bases organiques et inorganiques....</b> | <b>3</b>  |
| 1. Convention utilisée dans le tableau ci-après .....                                | 4         |
| 2. Pourquoi un tableau des pKa?.....                                                 | 6         |
| 3. Exercices .....                                                                   | 13        |
| 3.1 Énoncés .....                                                                    | 13        |
| 3.2 Solutions.....                                                                   | 15        |
| <b>Chapitre 2. Liste des fonctions utilisées en chimie organique .....</b>           | <b>23</b> |
| 1. Hydrocarbures .....                                                               | 24        |
| 1.1 Composés saturés.....                                                            | 24        |
| 1.2 Composés insaturés.....                                                          | 25        |
| 1.3 Composés chargés.....                                                            | 27        |
| 2. Fonctions oxygénées.....                                                          | 28        |
| 2.1 Alcools ( $\delta$ ).....                                                        | 28        |
| 2.2 Phénols ( $\delta$ ).....                                                        | 29        |
| 2.3 Dérivés carbonylés .....                                                         | 29        |
| 2.4 Acétals.....                                                                     | 30        |
| 2.5 Éthers.....                                                                      | 30        |
| 2.6 Acides carboxyliques et leurs dérivés .....                                      | 31        |
| 3. Fonctions contenant des atomes d'azote et d'oxygène .....                         | 32        |
| 3.1 Amines .....                                                                     | 32        |
| 3.2 Amides .....                                                                     | 32        |
| 3.3 Cycles azotés contenant des atomes d'oxygène et d'azote .....                    | 33        |
| 3.4 Composés comportant des liaisons carbone-azote multiples.....                    | 34        |

|                                                                              |           |
|------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 3.5 Molécules polyazotés.....                                                | 34        |
| Fonctions contenant des atomes d'azote, d'oxygène, de soufre et autres... .. | 35        |
| 4.1 Composés soufrés .....                                                   | 35        |
| 4.2 Composés phosphorés .....                                                | 36        |
| 4.3 Composés organométalliques .....                                         | 36        |
| Nomenclature.....                                                            | 37        |
| Exercices .....                                                              | 47        |
| 6.1 Énoncés .....                                                            | 47        |
| 6.2 Solutions.....                                                           | 49        |
| <b>Chapitre 3. Structure atomique et liaisons chimiques.....</b>             | <b>53</b> |
| La liaison chimique .....                                                    | 54        |
| Hybridation.....                                                             | 57        |
| 2.1 Hybridation $sp^3$ .....                                                 | 57        |
| 2.2 Hybridation $sp^2$ .....                                                 | 59        |
| 2.3 Hybridation $sp$ .....                                                   | 61        |
| 2.4 État d'hybridation des espèces chargées.....                             | 62        |
| Tableau des énergies de liaisons.....                                        | 63        |
| Acides et bases de Lewis .....                                               | 64        |
| 4.1 Définitions .....                                                        | 64        |
| 4.2 Force des acides de Lewis .....                                          | 64        |
| Exercices .....                                                              | 65        |
| <b>Chapitre 4. Stéréochimie .....</b>                                        | <b>69</b> |
| Quelques définitions.....                                                    | 70        |
| 1.1 Activité optique .....                                                   | 75        |
| 1.2 Configuration absolue .....                                              | 77        |
| 1.3 Chiralité et symétrie .....                                              | 82        |
| 1.4 Faces Ré et Si.....                                                      | 84        |
| Représentations spatiales des molécules.....                                 | 84        |
| 2.1 Représentation de Cram .....                                             | 85        |
| 2.2 Représentation de Fischer.....                                           | 87        |
| 2.3 Méso, érythro, thréo.....                                                | 91        |
| 2.3 Représentation de Newman .....                                           | 93        |
| Cas des allènes.....                                                         | 96        |
| Atropo-isomérisme .....                                                      | 97        |
| Tableau récapitulatif des isoméries.....                                     | 99        |

|                                                                     |            |
|---------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>Chapitre 5. Conformations des systèmes cycliques .....</b>       | <b>111</b> |
| 1. Cyclohexanes.....                                                | 112        |
| 1.1 Comment positionner les liaisons axiales et équatoriales? ..... | 114        |
| 1.2 Projection de Newman des cyclohexanes .....                     | 115        |
| 1.3 Passage de la représentation 2D à la conformation 3D .....      | 117        |
| 1.4 Stabilité des conformations chaise et chaise inverse .....      | 118        |
| 1.5 Stabilité des conformations bateau.....                         | 120        |
| 1.6 Systèmes cycliques insaturés.....                               | 120        |
| 1.7 Attaque axiale.....                                             | 122        |
| 2. Cyclopropane, cyclobutane et cyclopentane .....                  | 126        |
| 2.1 Cyclopropanes .....                                             | 126        |
| 2.2 Cyclobutanes .....                                              | 126        |
| 2.3 Cyclopentanes .....                                             | 127        |
| <b>Chapitre 6. Effets électroniques .....</b>                       | <b>135</b> |
| 1. Effets inductifs .....                                           | 136        |
| 2. Effets mésomères .....                                           | 138        |
| 2.1 Effet mésomère donneur +M .....                                 | 138        |
| 2.2 Effet mésomère attracteur -M.....                               | 139        |
| 3. Tables de données.....                                           | 141        |
| 3.1 Groupements à effets inductifs .....                            | 141        |
| 3.2 Groupements à effets mésomères.....                             | 141        |
| 4. pKa et effets électroniques.....                                 | 141        |
| 4.1 Exemple des phénols.....                                        | 142        |
| 4.2 Exemple des acides carboxyliques .....                          | 143        |
| 5. Hyperconjugaison .....                                           | 144        |
| <b>Chapitre 7. Écriture des mécanismes réactionnels .....</b>       | <b>155</b> |
| 1. Décrypter une réaction .....                                     | 156        |
| 2. Flèches de mécanisme .....                                       | 158        |
| 3. Flèches de réaction.....                                         | 160        |
| <b>Partie II. Étude des grandes fonctions.....</b>                  | <b>163</b> |
| <b>Chapitre 8. Alcanes.....</b>                                     | <b>165</b> |
| 1. Généralités .....                                                | 166        |

|                                  |                                                          |            |
|----------------------------------|----------------------------------------------------------|------------|
| 2.                               | Formation .....                                          | 167        |
| 2.1                              | À partir de dérivés carbonylés.....                      | 167        |
| 2.2                              | À partir des composés insaturés (alcènes, alcynes) ..... | 168        |
| 3.                               | Réactivité .....                                         | 168        |
| 3.1                              | Combustion .....                                         | 168        |
| 3.2                              | Formation de l'éthylène .....                            | 168        |
| 3.3                              | Halogénéation.....                                       | 168        |
| 3.4                              | Transformation sélective.....                            | 172        |
| <b>Chapitre 9. Alcènes .....</b> |                                                          | <b>173</b> |
| 1.                               | Généralités .....                                        | 174        |
| 1.1                              | Angles et distances.....                                 | 174        |
| 1.2                              | Nomenclature.....                                        | 175        |
| 1.3                              | Notation .....                                           | 177        |
| 1.4                              | Préparation des alcènes.....                             | 178        |
| 1.5                              | Combustion .....                                         | 179        |
| 1.6                              | Acidité.....                                             | 179        |
| 2.                               | <b>Syn</b> -addition.....                                | 180        |
| 2.1                              | Hydrogénation .....                                      | 180        |
| 2.2                              | Hydroboration.....                                       | 183        |
| 2.3                              | Dihydroxylation.....                                     | 185        |
| 3.                               | Additions électrophiles .....                            | 186        |
| 3.1                              | Hydrohalogénéation .....                                 | 186        |
| 3.2                              | Halogénéation.....                                       | 190        |
| 3.3                              | Hydratation.....                                         | 194        |
| 3.4                              | Oxymercuration.....                                      | 194        |
| 4.                               | Oxydations .....                                         | 195        |
| 4.1                              | Époxydation.....                                         | 195        |
| 4.2                              | Dihydroxylation et coupure oxydante.....                 | 198        |
| 4.3                              | Ozonolyse .....                                          | 198        |
| 5.                               | Addition radicalaire.....                                | 199        |
| 6.                               | Cycloadditions.....                                      | 201        |
|                                  | Réaction de Diels-Alder .....                            | 203        |
| 7.                               | Diènes .....                                             | 208        |
| 7.1                              | Additions d'hydracides H-X .....                         | 208        |
| 7.2                              | Réduction chimique .....                                 | 209        |
| 7.3                              | Réduction par le nickel de Raney.....                    | 210        |
| 8.                               | Substitution en $\alpha$ .....                           | 210        |

|                     |                                                                        |            |
|---------------------|------------------------------------------------------------------------|------------|
| 9.                  | Métathèse des oléfines .....                                           | 211        |
| 10.                 | Polymérisation .....                                                   | 213        |
| 10.1                | Polymérisation cationique .....                                        | 213        |
| 10.2                | Polymérisation anionique .....                                         | 214        |
| 10.3                | Polymérisation radicalaire .....                                       | 214        |
| 10.4                | Quelques exemples concrets .....                                       | 215        |
| <b>Chapitre 10.</b> | <b>Alcynes .....</b>                                                   | <b>225</b> |
| 1.                  | Généralités .....                                                      | 226        |
| 1.1                 | Structure .....                                                        | 226        |
| 1.2                 | Acidité .....                                                          | 227        |
| 1.3                 | Préparation .....                                                      | 229        |
| 1.4                 | Propriétés industrielles .....                                         | 229        |
| 2.                  | Réduction .....                                                        | 230        |
| 2.1                 | Réduction catalytique .....                                            | 230        |
| 2.2                 | Réduction chimique .....                                               | 231        |
| 3.                  | Oxydation .....                                                        | 233        |
| 4.                  | Additions électrophiles .....                                          | 234        |
| 4.1                 | Hydracide .....                                                        | 234        |
| 4.2                 | Hydroboration .....                                                    | 235        |
| 4.3                 | Hydratation .....                                                      | 236        |
| 4.4                 | Addition anti-Markovnikov .....                                        | 237        |
| 5.                  | Isomérisation .....                                                    | 238        |
| 5.1                 | Isomérisation de la triple-liaison le long de la chaîne carbonée ..... | 238        |
| 5.2                 | Cas des allènes .....                                                  | 239        |
| <b>Chapitre 11.</b> | <b>Hydrocarbures aromatiques .....</b>                                 | <b>253</b> |
| 1.                  | Généralités .....                                                      | 254        |
| 1.1                 | Composés non aromatiques .....                                         | 255        |
| 1.2                 | Composés anti-aromatiques .....                                        | 255        |
| 1.3                 | Composés aromatiques .....                                             | 255        |
| 1.4                 | Composés aromatiques chargés .....                                     | 257        |
| 1.5                 | Cas particuliers .....                                                 | 257        |
| 1.6                 | Quelques composés aromatiques connus .....                             | 258        |
| 2.                  | Substitutions électrophiles $S_EAr$ .....                              | 258        |
| 2.1                 | Nitration .....                                                        | 259        |
| 2.2                 | Sulfonation .....                                                      | 260        |
| 2.3                 | Alkylation .....                                                       | 261        |

|                                            |                                                      |            |
|--------------------------------------------|------------------------------------------------------|------------|
| 2.4                                        | Halogénéation.....                                   | 263        |
| 2.5                                        | Acylation .....                                      | 263        |
| 2.6                                        | Polysubstitution.....                                | 264        |
|                                            | Substitutions Ipso .....                             | 270        |
|                                            | Substitutions nucléophiles aromatiques $S_NAr$ ..... | 271        |
|                                            | Oxydations.....                                      | 274        |
| 5.1                                        | Oxydation du cycle aromatique .....                  | 274        |
| 5.2                                        | Oxydation d'une chaîne latérale.....                 | 274        |
|                                            | Réductions .....                                     | 274        |
|                                            | Action sur le proton en position benzylique.....     | 275        |
| 7.1                                        | Oxydation .....                                      | 275        |
| 7.2                                        | Halogénéation radicalaire.....                       | 276        |
|                                            | Ortho métallation dirigée .....                      | 277        |
|                                            | Réactions spécifiques aux phénols.....               | 279        |
| 9.1                                        | Réaction de Kolbe.....                               | 279        |
| 9.2                                        | Réaction de Reimer-Tiemann.....                      | 280        |
| <b>Chapitre 12. Dérivés halogénés.....</b> |                                                      | <b>291</b> |
|                                            | Généralités.....                                     | 292        |
| 1.1                                        | La liaison carbone-halogène.....                     | 292        |
| 1.2                                        | Préparation des dérivés halogénés.....               | 292        |
|                                            | Nucléophile et nucléophilie.....                     | 294        |
|                                            | Substitutions nucléophiles.....                      | 295        |
| 3.1                                        | Type $S_N1$ .....                                    | 296        |
| 3.2                                        | Type $S_N2$ .....                                    | 298        |
| 3.3                                        | Type $S_N2'$ .....                                   | 299        |
| 3.4                                        | Aromatique .....                                     | 300        |
| 3.5                                        | Allylique .....                                      | 301        |
|                                            | Éliminations.....                                    | 302        |
| 4.1                                        | Type $E_1$ .....                                     | 302        |
| 4.2                                        | Type $E_{1cb}$ .....                                 | 302        |
| 4.3                                        | Type $E_2$ .....                                     | 303        |
|                                            | Fragmentation de Grob.....                           | 306        |
|                                            | Dérivés dihalogénés.....                             | 308        |
|                                            | Réduction des dérivés halogénés.....                 | 308        |

|                                                                                  |     |
|----------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Chapitre 13. Organométalliques</b> .....                                      | 319 |
| 1. Généralités.....                                                              | 320 |
| 2. Lithiens.....                                                                 | 320 |
| 2.1 Nomenclature.....                                                            | 320 |
| 2.2 Préparation.....                                                             | 320 |
| 2.3 Réactivité.....                                                              | 321 |
| 3. Magnésiens ou réactif de Grignard.....                                        | 322 |
| 3.1 Nomenclature.....                                                            | 322 |
| 3.2 Préparation.....                                                             | 323 |
| 3.3 Caractère nucléophile des magnésiens.....                                    | 325 |
| 3.4 Tableau récapitulatif des réactions avec un réactif de Grignard (R-MgX)..... | 326 |
| 4. Organocuprates.....                                                           | 329 |
| 4.1 Nomenclature.....                                                            | 329 |
| 4.2 Préparation.....                                                             | 329 |
| 4.3 Réactivité.....                                                              | 330 |
| <b>Chapitre 14. Alcools et phénols</b> .....                                     | 331 |
| 1. Généralités.....                                                              | 332 |
| 1.1 Propriétés des alcools.....                                                  | 332 |
| 1.2 Liaisons hydrogène.....                                                      | 333 |
| 1.3 Nomenclature des alcools.....                                                | 333 |
| 2. Formation.....                                                                | 334 |
| 2.1 Réduction du motif carbonyle.....                                            | 334 |
| 2.2 À partir des alcènes.....                                                    | 336 |
| 2.3 Substitution nucléophile.....                                                | 336 |
| 3. Réactivité des alcools.....                                                   | 337 |
| 3.1 Halogénéation des alcools.....                                               | 337 |
| 3.2 Déshydratation des alcools.....                                              | 339 |
| 3.3 Oxydations.....                                                              | 341 |
| 4. Réactivité des Phénols.....                                                   | 347 |
| 4.1 Nomenclature.....                                                            | 347 |
| 4.2 Propriétés.....                                                              | 347 |
| 4.3 Oxydations.....                                                              | 348 |
| 4.4 Substitutions en $\alpha$ .....                                              | 350 |
| 4.5 Réactions spécifiques aux phénols.....                                       | 351 |
| 5. Éthers oxydes.....                                                            | 352 |
| 5.1 Nomenclature.....                                                            | 352 |

|                                                |                                                            |            |
|------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|------------|
| 5.2                                            | Préparation: synthèse de Williamson.....                   | 353        |
| 5.3                                            | Réarrangement de Claisen .....                             | 354        |
| 5.4                                            | Coupure des éthers .....                                   | 354        |
|                                                | Époxydes – oxiranes .....                                  | 355        |
| 6.1                                            | Formation .....                                            | 355        |
| 6.2                                            | Ouverture.....                                             | 359        |
| <b>Chapitre 15. Aldéhydes et Cétones .....</b> |                                                            | <b>373</b> |
|                                                | Généralités .....                                          | 374        |
| 1.1                                            | Forme tautomère: équilibre céto-énolique.....              | 377        |
| 1.2                                            | Ordre de réactivité .....                                  | 378        |
| 1.3                                            | Préparation des dérivés carbonylés .....                   | 379        |
|                                                | Protection des dérivés carbonylés .....                    | 381        |
| 2.1                                            | Mécanisme de la protection .....                           | 382        |
| 2.2                                            | Catalyseur utilisé.....                                    | 383        |
| 2.3                                            | Déprotection .....                                         | 383        |
| 2.4                                            | Application en synthèse.....                               | 383        |
|                                                | Réactivité des dérivés carbonylés.....                     | 384        |
| 3.1                                            | Modèle de Cram (Modèle empirique).....                     | 384        |
| 3.2                                            | Modèle de Felkin (modèle basé sur le calcul) .....         | 385        |
| 3.3                                            | Addition nucléophile.....                                  | 386        |
| 3.4                                            | Réaction avec les amines.....                              | 387        |
| 3.5                                            | Réaction de Strecker .....                                 | 389        |
| 3.6                                            | Réaction de Reformatsky .....                              | 391        |
| 3.7                                            | Réaction de Wolff Kishner .....                            | 392        |
| 3.8                                            | Réaction de Wittig.....                                    | 393        |
| 3.9                                            | Oléfination de Takai .....                                 | 393        |
| 3.10                                           | Action du diazométhane.....                                | 395        |
| 3.11                                           | Action de l'hydroxylamine ( $\text{NH}_2\text{OH}$ ) ..... | 397        |
| 3.12                                           | Transposition de Beckmann.....                             | 397        |
| 3.13                                           | Réaction de Baylis-Hillman .....                           | 398        |
| 3.14                                           | Réaction de Shapiro .....                                  | 400        |
|                                                | Tests caractéristiques des dérivés carbonylés .....        | 402        |
|                                                | Réduction et oxydation des carbonylés .....                | 404        |
| 5.1                                            | Réduction .....                                            | 404        |
| 5.2                                            | Oxydation .....                                            | 405        |
| 5.3                                            | Systèmes $\alpha,\beta$ -insaturés .....                   | 407        |
|                                                | Alkylation .....                                           | 409        |
| 6.1                                            | Milieu basique .....                                       | 410        |

|                                                                   |                                                                    |            |
|-------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|------------|
| 6.2                                                               | Milieu acide .....                                                 | 411        |
| 6.3                                                               | Addition de Michael .....                                          | 411        |
| 7.                                                                | Action des organométalliques.....                                  | 416        |
| 8.                                                                | Transposition de Favorskii.....                                    | 418        |
| 9.                                                                | Dérivés dicarbonylés.....                                          | 418        |
| <b>Chapitre 16. Acides carboxyliques et dérivés d'acide .....</b> |                                                                    | <b>433</b> |
| 1.                                                                | Généralités .....                                                  | 434        |
| 1.1                                                               | Nomenclature.....                                                  | 436        |
| 1.2                                                               | Ordre de réactivité.....                                           | 437        |
| 1.3                                                               | Méthodes de préparation des acides carboxyliques.....              | 437        |
| 2.                                                                | Préparation des dérivés d'acides .....                             | 438        |
| 2.1                                                               | Chlorures d'acide .....                                            | 438        |
| 2.2                                                               | Anhydrides d'acide.....                                            | 439        |
| 2.3                                                               | Processus d'addition – élimination.....                            | 439        |
| 3.                                                                | Esters et estérification.....                                      | 440        |
| 3.1                                                               | Réaction d'estérification classique .....                          | 442        |
| 3.2                                                               | Chlorure d'acide .....                                             | 444        |
| 3.3                                                               | Anhydride d'acide .....                                            | 444        |
| 3.4                                                               | Diazométhane .....                                                 | 445        |
| 3.5                                                               | Transestérification .....                                          | 446        |
| 3.6                                                               | Estérification en milieu basique .....                             | 446        |
| 4.                                                                | Hydrolyse des esters .....                                         | 446        |
| 4.1                                                               | Milieu acide .....                                                 | 446        |
| 4.2                                                               | Milieu basique .....                                               | 447        |
| 5.                                                                | Préparation des amides .....                                       | 448        |
| 6.                                                                | Organométalliques .....                                            | 450        |
| 6.1                                                               | Magnésiens .....                                                   | 450        |
| 6.2                                                               | Lithiens .....                                                     | 452        |
| 6.3                                                               | Cuprates .....                                                     | 452        |
| 7.                                                                | Réductions .....                                                   | 453        |
| 7.1                                                               | Réduction en alcool primaire.....                                  | 453        |
| 7.2                                                               | Réduction en aldéhyde .....                                        | 454        |
| 7.3                                                               | Réduction des amides en amines .....                               | 455        |
| 8.                                                                | Décarboxylation.....                                               | 455        |
| 8.1                                                               | Décarboxylation de Krapcho .....                                   | 456        |
| 8.2                                                               | Décarboxylation radicalaire (Réduction de Barton-Motherwell) ..... | 457        |

|                                                                  |                                                                    |            |
|------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|------------|
| 6.2                                                              | Milieu acide .....                                                 | 411        |
| 6.3                                                              | Addition de Michael .....                                          | 411        |
| 7.                                                               | Action des organométalliques.....                                  | 416        |
| 8.                                                               | Transposition de Favorskii.....                                    | 418        |
| 9.                                                               | Dérivés dicarbonylés.....                                          | 418        |
| <b>Chapitre 16. Acides carboxyliques et dérivés d'acide.....</b> |                                                                    | <b>433</b> |
| 1.                                                               | Généralités .....                                                  | 434        |
| 1.1                                                              | Nomenclature.....                                                  | 436        |
| 1.2                                                              | Ordre de réactivité.....                                           | 437        |
| 1.3                                                              | Méthodes de préparation des acides carboxyliques.....              | 437        |
| 2.                                                               | Préparation des dérivés d'acides .....                             | 438        |
| 2.1                                                              | Chlorures d'acide .....                                            | 438        |
| 2.2                                                              | Anhydrides d'acide.....                                            | 439        |
| 2.3                                                              | Processus d'addition – élimination.....                            | 439        |
| 3.                                                               | Esters et estérification.....                                      | 440        |
| 3.1                                                              | Réaction d'estérification classique .....                          | 442        |
| 3.2                                                              | Chlorure d'acide .....                                             | 444        |
| 3.3                                                              | Anhydride d'acide .....                                            | 444        |
| 3.4                                                              | Diazométhane .....                                                 | 445        |
| 3.5                                                              | Transestérification .....                                          | 446        |
| 3.6                                                              | Estérification en milieu basique .....                             | 446        |
| 4.                                                               | Hydrolyse des esters .....                                         | 446        |
| 4.1                                                              | Milieu acide .....                                                 | 446        |
| 4.2                                                              | Milieu basique .....                                               | 447        |
| 5.                                                               | Préparation des amides .....                                       | 448        |
| 6.                                                               | Organométalliques .....                                            | 450        |
| 6.1                                                              | Magnésiens .....                                                   | 450        |
| 6.2                                                              | Lithiens .....                                                     | 452        |
| 6.3                                                              | Cuprates .....                                                     | 452        |
| 7.                                                               | Réductions .....                                                   | 453        |
| 7.1                                                              | Réduction en alcool primaire.....                                  | 453        |
| 7.2                                                              | Réduction en aldéhyde .....                                        | 454        |
| 7.3                                                              | Réduction des amides en amines .....                               | 455        |
| 8.                                                               | Décarboxylation.....                                               | 455        |
| 8.1                                                              | Décarboxylation de Krapcho .....                                   | 456        |
| 8.2                                                              | Décarboxylation radicalaire (Réduction de Barton-Motherwell) ..... | 457        |

|                                                          |     |
|----------------------------------------------------------|-----|
| Action du diazométhane ou réaction de Arndt-Eistert..... | 457 |
| Nitriles.....                                            | 458 |
| 10.1 Formation des nitriles .....                        | 459 |
| 10.2 Action des magnésiens .....                         | 460 |
| 10.3 Hydrolyse d'une fonction nitrile .....              | 461 |
| 10.4 Réduction des nitriles en amines .....              | 462 |
| Réactivité sur le carbone en $\alpha$ .....              | 463 |
| 11.1 Réaction de Hell-Volhard-Zelinski .....             | 463 |
| 11.2 Alkylation en $\alpha$ d'un ester.....              | 464 |
| 11.3 Système malonique .....                             | 464 |
| 11.4 Hydroxyalkylation.....                              | 465 |
| Condensations.....                                       | 467 |
| 12.1 Condensation de Claisen .....                       | 467 |
| 12.2 Condensation de Dieckmann.....                      | 468 |
| Acides alcools .....                                     | 468 |
| <b>Chapitre 17. Amines</b> .....                         | 509 |
| Généralités .....                                        | 476 |
| 1.1 Protonation .....                                    | 477 |
| 1.2 Déprotonation .....                                  | 478 |
| 1.3 Nucléophilie .....                                   | 479 |
| 1.4 Méthodes de préparation des amines .....             | 481 |
| 1.5 Exemples de molécules naturelles .....               | 487 |
| 1.6 Nomenclature.....                                    | 487 |
| Alkylation et acylation.....                             | 488 |
| 2.1 Alkylation .....                                     | 488 |
| 2.2 Aminocyclisation .....                               | 489 |
| 2.3 Acylation .....                                      | 490 |
| Éliminations.....                                        | 491 |
| 3.1 Élimination de Hofmann .....                         | 491 |
| 3.2 Élimination de Cope.....                             | 492 |
| Sulfonation.....                                         | 493 |
| Nitrosation .....                                        | 495 |
| 5.1 Réaction de Sandmeyer .....                          | 496 |
| 5.2 Diazotation .....                                    | 496 |
| Réactions sur les dérivés carbonylés.....                | 498 |
| Chimie des ions iminiums .....                           | 499 |

|                                       |                                                           |            |
|---------------------------------------|-----------------------------------------------------------|------------|
| 7.1                                   | $\alpha$ -Aminoacides.....                                | 499        |
| 7.2                                   | Aminonitrile .....                                        | 499        |
| 8.                                    | Réarrangements.....                                       | 500        |
| 8.1                                   | Hofmann .....                                             | 500        |
| 8.2                                   | Curtius .....                                             | 501        |
| 8.3                                   | Schmidt .....                                             | 501        |
| <b>Chapitre 18. Aminoacides .....</b> |                                                           | <b>509</b> |
| 1.                                    | Généralités.....                                          | 510        |
| 2.                                    | Préparation des aminoacides .....                         | 513        |
| 2.1                                   | Substitution nucléophile en $\alpha$ d'un acide.....      | 513        |
| 2.2                                   | Réaction de Strecker (NaCN, $\text{NH}_4\text{Cl}$ )..... | 513        |
| 2.3                                   | Méthode de préparation de Gabriel .....                   | 514        |
| 3.                                    | Réactivité de la fonction acide .....                     | 514        |
| 3.1                                   | Réduction .....                                           | 514        |
| 3.2                                   | Formation d'un ester .....                                | 515        |
| 3.3                                   | Décarboxylation.....                                      | 516        |
| 4.                                    | Réactivité de la fonction amine.....                      | 517        |
| 4.1                                   | Dégradation de la fonction amine.....                     | 517        |
| 4.2                                   | Protection et déprotection de la fonction amine .....     | 517        |
| 4.3                                   | Réaction de Dakin-West .....                              | 519        |
| 5.                                    | Peptides et couplages peptidiques .....                   | 520        |
| 5.1                                   | Généralités.....                                          | 520        |
| 5.2                                   | Composition des peptides.....                             | 522        |
| <b>Chapitre 19. Glucides .....</b>    |                                                           | <b>523</b> |
| 1.                                    | Généralités .....                                         | 524        |
| 1.1                                   | Nomenclature.....                                         | 524        |
| 1.2                                   | Étude des aldoses.....                                    | 525        |
| 1.3                                   | Position anomérique .....                                 | 530        |
| 2.                                    | Chimie des sucres .....                                   | 532        |
| 2.1                                   | Action du méthanol en milieu acide.....                   | 532        |
| 2.2                                   | Oxydations.....                                           | 532        |
| 2.3                                   | Dégradation de Wohl.....                                  | 536        |
| 2.4                                   | Dégradation de Ruff .....                                 | 536        |
| 2.5                                   | Protection des alcools vicinaux .....                     | 537        |
| 2.6                                   | Agrandissement des chaînes.....                           | 537        |
| 2.7                                   | Action de l'hydroxylamine .....                           | 538        |

|                                                    |     |
|----------------------------------------------------|-----|
| Polysaccharides .....                              | 538 |
| <b>Partie III. Méthodes spectroscopiques</b> ..... | 539 |
| <b>Chapitre 20. Infrarouge</b> .....               | 541 |
| Généralités .....                                  | 542 |
| 1.1 But .....                                      | 542 |
| 1.2 Appareillage .....                             | 543 |
| 1.3 Modes de vibrations .....                      | 544 |
| 1.4 Analyse de spectres .....                      | 547 |
| 1.5 Quelques valeurs à retenir .....               | 548 |
| 1.6 Lecture des spectres infrarouges .....         | 549 |
| Les différentes fonctions .....                    | 550 |
| 2.1 Alcanes .....                                  | 550 |
| 2.2 Alcènes .....                                  | 552 |
| 2.3 Alcynes .....                                  | 553 |
| 2.4 Dérivés halogénés .....                        | 555 |
| 2.5 Aromatiques .....                              | 556 |
| 2.6 Alcools et Phénols .....                       | 558 |
| 2.7 Aldéhydes .....                                | 559 |
| 2.8 Cétones .....                                  | 559 |
| 2.9 Amines .....                                   | 560 |
| 2.10 Acides carboxyliques .....                    | 561 |
| 2.11 Anhydrides d'acides .....                     | 562 |
| 2.12 Esters .....                                  | 563 |
| 2.13 Nitriles .....                                | 564 |
| 2.14 Amides .....                                  | 564 |
| <b>Chapitre 21. RMN du proton</b> .....            | 577 |
| Généralités .....                                  | 578 |
| 1.1 Domaine d'étude .....                          | 579 |
| 1.2 Principe .....                                 | 580 |
| 1.3 Déplacement chimique .....                     | 580 |
| 1.4 Signal .....                                   | 582 |
| 1.5 Protons échangeables .....                     | 583 |
| 1.6 Solvants .....                                 | 584 |
| 1.7 Couplages .....                                | 584 |
| 1.8 Fréquence de l'appareil .....                  | 588 |
| Les différentes fonctions .....                    | 589 |
| 2.1 Alcènes .....                                  | 589 |

|                                               |                                                |            |
|-----------------------------------------------|------------------------------------------------|------------|
| 2.2                                           | Alcynes .....                                  | 592        |
| 2.3                                           | Dérivés aromatiques .....                      | 593        |
| 2.4                                           | Dérivés halogénés .....                        | 594        |
| 2.5                                           | Alcools .....                                  | 594        |
| 2.6                                           | Aldéhydes et cétones .....                     | 595        |
| 3.                                            | Les différents groupements à reconnaître ..... | 596        |
| 3.1                                           | Groupe ment <i>tertio</i> -butyle .....        | 596        |
| 3.2                                           | Groupe ment éthyle .....                       | 597        |
| 3.3                                           | Groupe ment <i>iso</i> -propyle .....          | 598        |
| 4.                                            | Protons énantio- et diastéréotopiques .....    | 599        |
| 4.1                                           | Protons énantiotopiques .....                  | 599        |
| 4.2                                           | Protons diastéréotopiques .....                | 601        |
| <b>Partie IV. Exercices de synthèse .....</b> |                                                | <b>607</b> |
| <b>Index .....</b>                            |                                                | <b>635</b> |