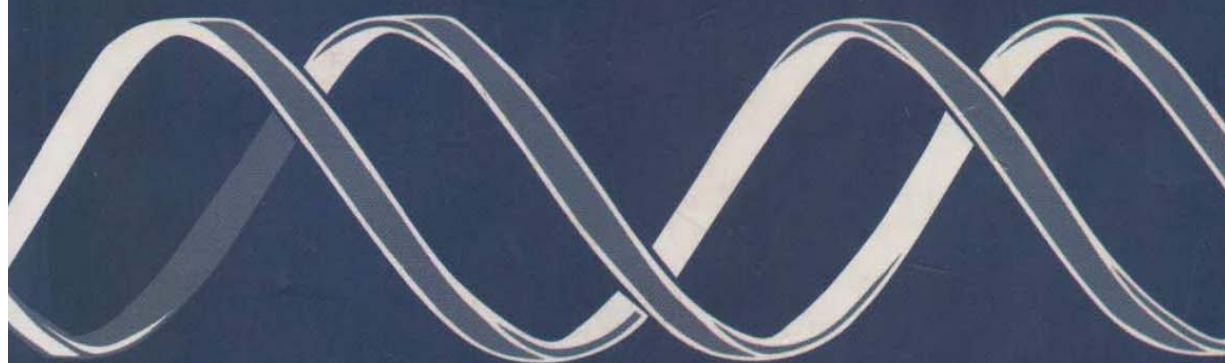


C. OUAHES

CHIMIE ORGANIQUE



*Sciences
Biomédicales*

*Sciences
de la Nature*

OFFICE
DES PUBLICATIONS
UNIVERSITAIRES

TABLE DES MATIERES

Première partie

CHIMIE ORGANIQUE GENERALE

Chapitre 1

Composés organiques. Formules. Fonctions. Nomenclature

I. Formules des composés organiques	3
1. Formule brute	3
2. Formule développée	3
3. Classification des atomes de carbone	4
II. Fonctions. Groupes fonctionnels	5
1. Définitions d'une fonction	5
2. Fonctions principales	5
2.1. Hydrocarbures aliphatiques	6
2.2. Hydrocarbures alicycliques	7
2.3. Hydrocarbures aromatiques	7
3. Classification des fonctions principales	8
4. Fonctions multiples. Fonctions mixtes	8
5. Reste hydrocarboné ou radical	10
III. Nomenclature	10
1. Hydrocarbures saturés ou alcanes	12
2. Hydrocarbures saturés cycliques ou cyclanes	14
3. Hydrocarbures éthyléniques ou alcènes	15
4. Hydrocarbures acétyléniques ou alcynes	16
5. Hydrocarbures benzéniques	18
6. Dérivés halogénés	20
7. Alcools	21
8. Ethers oxydes	23
9. Amines	24
10. Aldéhydes. Cétones	26
10.1. Aldéhydes	26
10.2. Cétones	27
11. Acides carboxyliques	28

Chapitre 2

La liaison chimique	31
I. Rappels sur les orbitales atomiques	31
II. Liaisons intramoléculaires	32
1. La liaison covalente	32
1.1. Définition de la liaison covalente	32
1.2. Diagrammes de Lewis des molécules	34
1.3. Formation des orbitales moléculaires	35
1.4. Différents types d'orbitales moléculaires	37
a. Orbitales moléculaires sigma. Liaisons sigma	37
- molécule H_2	37
- molécule F_2	38
- molécule HF	38
Définition du moment dipolaire	39
- molécule NH_3 . Ion NH_4^+	40
b. Orbitales moléculaires π . Liaisons π	42
1.5. Hybridation des orbitales atomiques	46
a. Hybridation sp ou digonale	46
b. Hybridation sp^2 ou trigonale	50
c. Hybridation sp^3 ou tétragonale	53
d. Hybridation d'atomes comportant des doublets non liants	55
- azote dans NH_3	55
- oxygène dans H_2O	56
1.6. Conséquences liées aux différents états d'hybridation de l'atome de carbone	60
a. Libre rotation autour d'une liaison sigma	60
b. Réactivité des liaisons π	61
1.7. Géométrie des molécules	61
Méthode VSEPR	61
2. La liaison ionique	64
2.1. Formation des ions à partir des atomes gazeux	64
2.2. Formation de la liaison ionique	64
III. Liaisons intermoléculaires	66
La liaison hydrogène	66

Chapitre 3

Effets électroniques dans les molécules	
Effet inductif. Effet mésomère	71
I. Polarisation des liaisons sigma. Polarité et polarisabilité des liaisons	71
II. Effet inductif	73
1. Définition	73
2. Classement des effets inductifs	74

III. Délocalisation des électrons π	75
1. Etude de la molécule de butadiène-1,3	75
2. Etude de la molécule de benzène	78
3. Délocalisation des électrons π dans des molécules comportant un hétéroatome	79
3.1. Molécule de chlorure de vinyle $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$	79
3.2. Hétérocycles	80
a. molécule de pyrrole	80
b. molécule de furanne	82
c. molécule de pyridine	83
4. Conséquences du phénomène de délocalisation des électrons	83
4.1. Stabilisation de la molécule	83
4.2. Caractère aromatique des systèmes cycliques conjugués	84
4.3. Modification de la géométrie des molécules	85
4.4. Empêchement à la libre rotation	85
IV. Mésonérie. Résonance	86
V. Effet mésomère	87
1. Définition	87
1.1. Molécule de benzaldéhyde	87
1.2. Molécule d'aniline	88
2. Classement des effets mésomères	89
Chapitre 4	
Isoméries	91
I. Isométrie plane	91
1. Isométrie de constitution	91
2. Tautomérie	92
II. Stéréochimie	93
1. Représentation perspective ou perspective cavalière	93
2. Représentation projective ou convention de Cram	94
3. Projection de Newman	94
4. Projection de Fischer	96
III. Stéréoisoméries	98
1. Isomères conformationnels ou conformères	98
1.1. molécule d'éthane	98
1.2. molécule de n-butane	100
1.3. molécule de cyclohexane	101
2. Isomères configurationnels ou isomères de configuration	
Molécule de butène-2	103
IV. Enantiométrie	105
1. Chiralité	105
1.1. Image superposable à l'objet	105
1.2. Image non superposable à l'objet	106
2. Activité optique	107
2.1. Expérience	107
2.2. Loi de Biot	109

2.3. Exemple de l'acide lactique	110
V. Centre d'asymétrie ou centre de chiralité	111
1. Carbone asymétrique	111
2. Configuration absolue d'un carbone asymétrique	111
2.1. Nomenclature R,S	111
2.2. Nomenclature D,L de Fischer	117
VI. Configuration de quelques composés optiquement actifs	119
1. Molécules ne comportant qu'un seul carbone asymétrique	119
1.1. Molécule d'acide lactique	119
1.2. Molécule de N-méthyléthylamine	119
2. Molécules ayant deux centres d'asymétrie	120
2.1. Molécule à chaîne ouverte	120
a. les deux centres sont différents	120
b. les deux centres sont identiques	122
2.2. Molécules cycliques	124
3. Nomenclature érythro-thréo des stéréoisomères comportant deux centres d'asymétrie adjacents	125
4. Molécules optiquement actives ne possédant pas de centre d'asymétrie	126
4.1. Isomérisme allénique	126
4.2. Isomérisme spiranique	128
VII. Diastéréoisomérisme	128
1. Diastéréoisomères comportant deux carbones asymétriques	128
2. Molécules comportant plus de deux carbones asymétriques	130
3. Diastéréoisomères comportant un élément cis-trans ou stéréoisomères géométriques	130
3.1. Isomérisme éthylénique	130
3.2. Isomérisme cyclanique	132

Chapitre 5

Etudes des mécanismes réactionnels	135
I. Aspect électronique des réactions. Intermédiaires réactionnels	136
1. Rôle du solvant dans les réactions chimiques	136
1.1. Solvants non polaires	136
1.2. Solvants polaires	137
2. Rupture des liaisons	138
2.1. Radicaux	138
2.2. Carbocations	142
2.3. Carbanions	146
3. Réactifs électrophiles et nucléophiles	149
II. Aspect cinétique et énergétique des réactions	152
1. Vitesse de réaction	152
2. Ordre et molécularité d'une réaction	154
3. Variation des concentrations en fonction du temps	156
3.1. Réactions d'ordre nul	156
3.2. Réactions d'ordre un	157

3.3. Réactions d'ordre deux	159
4. Influence de la température	161
5. Influence des catalyseurs	163
III. Etude des principaux mécanismes réactionnels	163
1. Réactions d'addition	163
1.1. Addition radicalaire	164
1.2. Addition électrophile	166
a. L'électrophile E^+ est un proton H^+	166
b. L'électrophile E^+ est un ion halogène	167
c. L'électrophile E^+ est une entité quelconque	168
1.3. Addition nucléophile	169
2. Réactions de substitution	171
2.1. Substitution radicalaire	171
2.2. Substitution nucléophile	172
a. mécanisme $SN1$	173
b. mécanisme $SN2$	176
2.3. Substitution électrophile	178
3. Réactions d'élimination	181
3.1. Mécanisme $E1$	182
3.2. Mécanisme $E2$	185
3.3. Prévion d'une réaction $E1$ ou $E2$	188

Deuxième partie

ETUDE DES FONCTIONS ORGANIQUES

Chapitre 6

Hydrocarbures saturés	193
A. Alcanes	193
I. Structure	193
II. Propriétés physiques	193
III. Propriétés chimiques	194
1. Réactions de substitution radicalaire: halogénéation	194
2. Réactions d'oxydation	197
IV. Préparation	197
1. Réaction de Wurtz	197
2. A partir d'un organomagnésien	198
3. Réduction des dérivés halogénés	198
4. Hydrogénation d'un hydrocarbure insaturé	198
B. Cyclanes	198
I. Définition	198
II. Nomenclature	198

III. Structure	199
1. Cycles comportant trois ou quatre atomes de carbone	199
2. Conformations du cyclohexane	201
2.1. Dérivés monosubstitués du cyclohexane	203
2.2. Dérivés disubstitués du cyclohexane	204
IV. Propriétés chimiques des cyclanes	205
1. Halogénéation	205
2. Ouverture des cycles	206
V. Préparations	206

Chapitre 7

Alcènes 209

I. Structure	209
II. Nomenclature	210
III. Préparation	211
1. Deshydrohalogénéation de R—X	211
2. Deshydratation des alcools	212
3. Deshalogénéation des dérivés dihalogénés	213
4. Hydrogénation des alcynes	214
IV. Propriétés chimiques	214
1. Ouverture de la liaison π	214
1.1. Additions électrophiles	214
a. Addition des halogènes	214
b. Addition de composés apparentés aux halogènes	216
c. Addition de HX	217
d. Addition de H ₂ O et de H ₂ SO ₄	219
1.2. Additions radicalaires	221
1.3. Addition d'oxygène	223
a. époxydation	223
b. hydroxylation	224
1.4. Addition d'hydrogène	225
2. Ouverture simultanée des deux liaisons σ et π	226
2.1. Action d'oxydants forts	226
a. Ozone	226
b. MnO ₄ ⁻ concentré	227

Chapitre 8

Alcynes 229

I. Définition	229
II. Structure	229
III. Nomenclature	231
IV. Préparation	231

V. Propriétés chimiques	233
1. Addition d'hydrogène	233
2. Additions électrophiles	234
2.1. Halogénéation	234
2.2. Addition d'halogénures d'hydrogène	234
2.3. Hydratation	236
3. Acidité des alcynes terminaux	236
4. Réactions d'oxydation	237

Chapitre 9

Benzène et hydrocarbures benzéniques

A. Etude du benzène	240
I. Structure	240
II. Propriétés chimiques	241
1. Réactions d'addition	241
1.1. Hydrogénation	241
1.2. Addition d'halogènes	242
1.3. Oxydation	242
2. Orientation des réactions de polysubstitution	243
2.1. Premier substituant électron donneur	243
2.2. Premier substituant électron attracteur	245
3. Réactions de substitution courantes sur le noyau benzénique	248
3.1. Halogénéation	248
3.2. Nitration	249
3.3. Sulfonation	249
3.4. Réactions de Friedel et Crafts	250
a. Alkylation	250
b. Acylation	251

B. Hydrocarbures benzéniques

I. Naphtalène	252
1. Hydrogénation catalytique	253
2. Addition de chlore	253
3. Oxydation	254
II. Anthracène	254
1. Hydrogénation	254
2. Addition de chlore	255
3. Oxydation	255

Chapitre 10

Dérivés halogénés

I. Définition	257
II. Structure	257

III. Préparation	258
IV. Propriétés chimiques	259
1. Réactions de substitution et d'élimination	259
2. Action sur les métaux	259
3. Réaction de condensation	

Chapitre 11

Halogénures d'alkylmagnésium ou organomagnésiens 261

I. Définition	261
II. Nomenclature	262
III. Préparation	262
IV. Structure	263
V. Propriétés chimiques	263
1. Réactions de substitution nucléophile	263
1.1. Action sur l'eau	264
1.2. Action sur les composés à caractère acide	264
2. Réactions d'addition nucléophile	264
2.1. Addition sur les dérivés carbonylés	265
2.2. Addition sur les esters	266
2.3. Addition sur les chlorures d'acides	266
2.4. Addition sur le dioxyde de carbone	267
2.5. Addition sur les dérivés azotés	267
3. Addition de l'oxygène	268

Chapitre 12

Alcools 269

I. Définition	269
II. Nomenclature	270
III. Structure	271
IV. Propriétés chimiques	272
1. Rupture de la liaison O—H	272
2. Propriétés nucléophiles des alcools. Rupture des liaisons C—O et O—H	274
2.1. Addition nucléophile sur les liaisons multiples polarisées	
>C=O	274
a. Catalyse basique	274
b. Catalyse acide	275
2.2. Substitution nucléophile sur un acide carboxylique: formation d'ester	277
2.3. Deshydratation des alcools	279
a. Alcools secondaires et tertiaires	279
b. Alcools primaires	281
3. Ruptures de la liaison C—O	282

4. Oxydation ou deshydrogénation	283
4.1. Alcools primaires	283
4.2. Alcools secondaires	284
4.3. Alcools tertiaires	284
V. Propriétés physiques	284
VI. Préparations	285

Chapitre 13

Thiols et thioéthers

I. Définition	287
II. Nomenclature	287
III. Propriétés	288
1. Acidité des thiols	288
2. Caractère nucléophile	289
3. Oxydation des thiols	290
IV. Préparation	291

Chapitre 14

Phénols

I. Définition et nomenclature	293
II. Propriétés physiques	294
III. Structure	294
IV. Propriétés chimiques	295
1. Propriétés dues au groupe fonctionnel OH	295
1.1. Acidité des phénols	295
1.2. Estérification	296
1.3. Formation d'éthers	297
1.4. Oxydation	297
2. Propriétés dues au noyau	298
2.1. Halogénéation	298
2.2. Acylation. Alkylation	298
2.3. Nitration	299
2.4. Sulfonation	300
2.5. Nitrosation	300
3. Propriétés caractéristiques des phénols	300
3.1. Réaction de Kolbe	300
3.2. Action des dérivés carbonylés	301
3.3. Action de l'anhydride phtalique	302
V. Préparation	304

Chapitre 15

Amines

	305
I. Définition	305
II. Propriétés physiques	306
III. Structure	307
1. Amines aliphatiques	307
2. Amines aromatiques	308
IV. Propriétés chimiques	309
1. Caractère basique des amines	309
2. Caractère acide des amines	311
3. Propriétés nucléophiles	312
3.1. Alkylation ou alcoylation	312
3.2. Acylation et sulfonylation: formation d'amides	313
3.3. Addition des amines primaires sur les aldéhydes et cétones: formation d'imines	315
4. Rupture de la liaison C—N	316
4.1. Action de l'acide nitreux: réactions distinctives des 3 classes d'amines	316
4.2. Réaction de dégradation d'Hofman	318
V. Préparation des amines	319

Chapitre 16

Aldéhydes et cétones

	321
I. Définition	321
II. Structure	321
III. Propriétés chimiques	323
1. Propriétés communes aux aldéhydes et cétones	323
1.1. Réactions d'addition nucléophile	323
a. Addition d'hydrogène	324
b. Addition d'eau	325
c. Addition d'acide cyanhydrique	326
d. Addition des organomagnésiens	328
e. Addition de bisulfite de sodium	329
f. Addition d'alcool	329
1.2. Mobilité des hydrogènes en α du carbonyle	329
a. Addition de carbanions: aldolisation et céto-lisation	329
b. Alkylation	333
c. Halogénéation	333
1.3. Réactions d'addition-élimination	333
2. Propriétés différenciant aldéhydes et cétones	335
2.1. Oxydation	335
2.2. Oxydo-réduction des aldéhydes ne possédant pas d'H en α de CO.	335
IV. Préparation	336

Chapitre 17

Acides carboxyliques et fonctions dérivées	339
A. Acides carboxyliques	339
I. Définition	339
II. Nomenclature	339
III. Structure	340
IV. Propriétés chimiques	342
1. Acidité: rupture de la liaison O—H	342
2. Réactions nucléophiles sur le carbone fonctionnel	345
2.1. Estérification	345
2.2. Formation de chlorures d'acides	347
2.3. Action de l'ammoniac et des amines	347
3. Réduction	348
4. Mobilité des hydrogènes en α du carboxyle	348
5. Décarboxylation	349
V. Propriétés physiques	349
VI. Préparation	350
1. Réactions qui augmentent le squelette carboné	350
2. Réactions qui conservent le squelette carboné	350
3. Réactions qui diminuent le squelette carboné	351
B. Fonctions dérivées des acides carboxyliques	351
I. Définitions	351
1. Chlorure d'acide	351
2. Anhydride d'acide	352
3. Ester	352
4. Amide	352
5. Nitrile	352
II. Nomenclature	352
1. Chlorure d'acide	352
2. Anhydride d'acide	353
3. Ester	353
4. Amide	353
5. Nitrile	355
III. Propriétés chimiques	355
1. Chlorure d'acide	356
1.1. Hydrolyse	356
a. Hydrolyse acide	356
b. Hydrolyse basique	357
1.2. Action des alcools: formation d'esters	357
1.3. Action des amines: formation d'amides	358
1.4. Action des organomagnésiens: formation de cétones et d'alcools	359
1.5. Réactions de Friedel et Crafts: formation de cétones aromatiques	359
1.6. Réduction en aldéhydes	360

2. Esters	360
2.1. Hydrolyse	360
a. Hydrolyse acide	360
b. Hydrolyse basique	361
2.2. Condensation de Claisen: réactivité des H en α de CO	362
2.3. Réduction des esters	364
3. Amides	365
3.1. Caractère acido-basique	365
3.2. Hydrolyse	366
a. Hydrolyse acide	366
b. Hydrolyse basique	366
3.3. Réduction	367
4. Nitriles	367
4.1. Hydrolyse	367
a. Hydrolyse acide	367
b. Hydrolyse basique	368
Chapitre 18	
Composés polyfonctionnels	369
A. Composés à fonctions multiples	369
I. Diènes et polyènes	369
1. Allènes	370
2. Diènes conjugués	370
2.1. Addition électrophile des halogènes	371
2.2. Addition d'hydrogène	372
2.3. Addition d'halogénures d'hydrogène HX	372
2.4. Synthèse diénique	373
2.5. Polymérisation: formation des polyènes	373
II. Diols et polyols	374
1. α -diols	374
1.1. Oxydation	375
1.2. Transposition pinacolique	375
2. Diols-1,4 et -1,5	376
3. Polyols	376
III. Dérivés dicarbonylés	377
1. Composés α -dicarbonylés	377
2. Composés β -dicarbonylés	378
3. Composés dicarbonylés cycliques	379
IV. Diacides	379
1. Décarboxylation	380
2. Deshydratation interne	380
3. Deshydratation interne et décarboxylation	380
4. Réactions de condensation	381
V. Diesters	381
1. Acidité des H compris entre les deux groupes fonctionnels	381

2. Synthèse malonique	382
3. Réactions de condensation avec l'urée: synthèse des barbituriques	383
VI. Triesters. Lipides	384
1. Glycérides	384
2. Lipides complexes	385
B. Composés à fonctions mixtes	386
I. Alcools- α -éthyléniques	386
II. Composés carbonylés éthyléniques	386
III. Acides-alcools	388
IV. Acides et esters cétoniques	389
1. Acides cétoniques	389
2. Esters cétoniques	389
V. Aldéhydes-alcools. Cétones-alcools	391
1. Aldols et cétoles	392
1.1. Transposition des α -aldols en α -cétoles	392
1.2. Deshydratation	392
1.3. Réduction et oxydation	392
2. Glucides	393
2.1. Les oses	393
a. Exemples d'oses naturels de la série D	393
b. Stéréochimie des oses	394
- cyclisation par hémiacétalisation interne	395
- mutarotation des oses	396
2.2. Les osides	397
a. Diholosides	397
b. Polyholosides	399
c. Polycondensations mixtes: formation d'hétérosides	400
VI. Acides aminés	402
1. Acides α -aminés	402
2. Peptides et protéines	404

Chapitre 19

Hétérocycles 407

I. Hétérocycles aromatiques	407
1. Hétérocycles à 5 chaînons	407
1.1. Hétérocycles ne comportant qu'un seul hétéroatome	407
a. Basicité	407
b. Acidité	408
c. Substitutions électrophiles	408
1.2. Hétérocycles comportant plusieurs hétéroatomes	408
2. Hétérocycles à 6 chaînons	409
2.1. Basicité	409
2.2. Substitutions électrophiles	409

2.3. Hydrogénation	410
II. Hétérocycles à plusieurs cycles accolés	410
1. Indigo	411
2. Acide indolylacétique	411
3. Pigments métalloporphyriques	411
4. Bases des acides nucléiques	412
5. Alcaloïdes	413