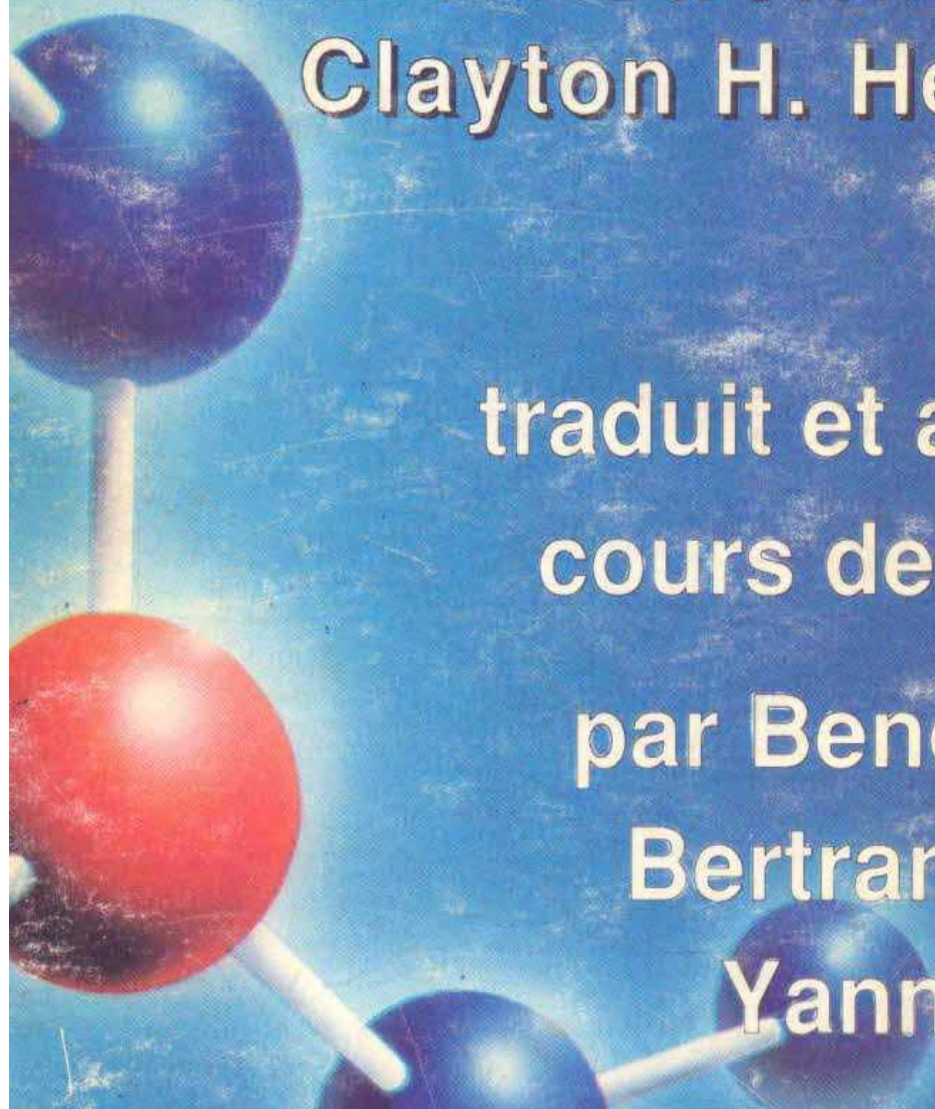


# Introduction à la **CHIMIE ORGANIQUE**

**Andrew Streitwieser, Jr.  
Clayton H. Heathcock**

**traduit et adapté du  
cours de Berkeley**

**par Benoît Coste,  
Bertrand Daniel,  
Yann Dugenet**





# Table des matières

|                                                           |           |
|-----------------------------------------------------------|-----------|
| PREFACE                                                   | 5         |
| AVANT-PROPOS                                              | 7         |
| NOTE A L'ETUDIANT                                         | 9         |
| <b>1. Structure électronique et liaison chimique</b>      | <b>17</b> |
| 1.1 Introduction                                          | 17        |
| 1.2 Tableau périodique des éléments                       | 18        |
| 1.3 Théorie de Lewis                                      | 18        |
| 1.4 Structure géométrique                                 | 19        |
| 1.5 Structures résonantes                                 | 20        |
| 1.6 Orbitales atomiques                                   | 23        |
| 1.7 Liaisons                                              | 24        |
| 1.8 Orbitales hybrides et liaisons                        | 25        |
| RESUME                                                    | 27        |
| <b>2. Structures des molécules organiques</b>             | <b>29</b> |
| 2.1 Introduction                                          | 29        |
| 2.2 Les groupes fonctionnels                              | 29        |
| 2.3 Détermination des structures                          | 33        |
| 2.4 Les composés organiques les plus simples: les alcanes | 33        |
| 2.5 Nomenclature                                          | 35        |
| <b>3. Les réactions en chimie organique</b>               | <b>37</b> |
| 3.1 Introduction                                          | 37        |
| 3.2 Un exemple de réaction: l'équilibre chimique          | 37        |
| 3.3 Cinétiques de réaction                                | 38        |
| 3.4 Aspect énergétique et cinétique des réactions         | 39        |
| 3.5 Acidité et basicité                                   | 41        |
| RESUME                                                    | 44        |
| <b>4. Alcanes</b>                                         | <b>46</b> |
| 4.1 Propriétés physiques                                  | 46        |
| 4.2 <i>n</i> -alcanes ; barrières de rotation             | 47        |
| 4.3 Alcanes ramifiés                                      | 50        |
| 4.4 Cycloalcanes                                          | 51        |
| 4.5 Enthalpie de formation                                | 52        |
| 4.6 Cycloalcanes ; tension de cycle                       | 53        |
| 4.7 Cycloalcanes: conformation                            | 54        |
| 4.8 Cyclohexanes substitués                               | 56        |
| 4.9 Energies de dissociation des liaisons                 | 58        |
| 4.10 Pyrolyse des alcanes: craquage                       | 60        |
| 4.11 Halogénéation des alcanes                            | 61        |
| 4.12 Combustion des alcanes                               | 63        |
| 4.13 Energie moyenne de liaison                           | 65        |
| RESUME                                                    | 65        |

|                                                                           |            |
|---------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>5. Stéréoisomérisation</b>                                             | <b>67</b>  |
| 5.1 Chiralité et énantiomères                                             | 67         |
| 5.2 Propriétés physiques des énantiomères: activité optique               | 69         |
| 5.3 Nomenclature des énantiomères: la convention R,S                      | 70         |
| 5.4 Mélanges racémiques                                                   | 73         |
| 5.5 Projections de Fischer                                                | 73         |
| 5.6 Composés contenant plus d'un atome asymétrique: diastéréoisomères     | 75         |
| 5.7 Les relations de stéréoisomérisation dans les composés cycliques      | 77         |
| 5.8 Réactions chimiques et stéréoisomérisation                            | 78         |
| <b>6. Halogénures d'alkyle ; substitution et élimination nucléophiles</b> | <b>80</b>  |
| 6.1 Structure                                                             | 80         |
| 6.2 Propriétés physiques                                                  | 81         |
| 6.3 Conformations                                                         | 83         |
| 6.4 Utilisations des hydrocarbures halogénés                              | 84         |
| 6.5 Réaction de substitution                                              | 84         |
| 6.6 Stéréochimie des réactions de substitution                            | 85         |
| 6.7 Généralité sur les réactions de substitution                          | 86         |
| 6.8 Effet du substrat et du solvant sur les réactions nucléophiles        | 87         |
| 6.9 Nucléophilie et effets des solvants                                   | 88         |
| 6.10 Groupes partants                                                     | 89         |
| 6.11 Elimination E2                                                       | 90         |
| 6.12 Réaction SN <sub>1</sub> : carbocations                              | 91         |
| RESUME                                                                    | 93         |
| <b>7. Alcools et éthers</b>                                               | <b>94</b>  |
| 7.1 Introduction: structure                                               | 94         |
| 7.2 Nomenclature des alcools                                              | 95         |
| 7.3 Propriétés physiques des alcools                                      | 96         |
| 7.4 Acidité des alcools: effet inductif                                   | 99         |
| 7.5 Préparation des alcools                                               | 100        |
| 7.6 Réactions des alcools                                                 | 103        |
| 7.7 Nomenclature des éthers                                               | 110        |
| 7.8 Propriétés physiques des éthers                                       | 110        |
| 7.9 Préparation des éthers                                                | 111        |
| 7.10 Réactions des éthers                                                 | 112        |
| 7.11 Ethers cycliques                                                     | 112        |
| RESUME                                                                    | 113        |
| <b>8. Alcènes</b>                                                         | <b>116</b> |
| 8.1 Structures géométrique et électronique                                | 116        |
| 8.2 Nomenclature des alcènes                                              | 118        |
| 8.3 Propriétés physiques des alcènes                                      | 119        |
| 8.4 Stabilités relatives des alcènes: chaleurs de formation               | 121        |
| 8.5 Préparation des alcènes                                               | 122        |
| 8.6 Réactions des alcènes                                                 | 126        |
| RESUME                                                                    | 134        |
| <b>9. Alcynes</b>                                                         | <b>136</b> |
| 9.1 Structure électronique                                                | 136        |
| 9.2 Nomenclature                                                          | 137        |
| 9.3 Propriétés physiques                                                  | 137        |
| 9.4 Acidité des alcynes                                                   | 138        |
| 9.5 Préparation des alcynes                                               | 139        |
| 9.6 Réactions des alcynes                                                 | 141        |
| RESUME                                                                    | 145        |
| <b>10. Aldéhydes et cétones</b>                                           | <b>147</b> |
| 10.1 Structure                                                            | 147        |
| 10.2 Nomenclature                                                         | 148        |
| 10.3 Propriétés physiques                                                 | 149        |



|            |                                                                    |            |
|------------|--------------------------------------------------------------------|------------|
| 10.4       | Préparation des aldéhydes et cétones                               | 150        |
| 10.5       | Enolisation                                                        | 151        |
| 10.6       | Réactions d'addition sur le groupe carbonyle                       | 154        |
| 10.7       | Oxydation et réduction                                             | 160        |
|            | RESUME                                                             | 163        |
| <b>11.</b> | <b>Composés organométalliques</b>                                  | <b>165</b> |
| 11.1       | Nomenclature                                                       | 165        |
| 11.2       | Structure                                                          | 165        |
| 11.3       | Propriétés physiques                                               | 166        |
| 11.4       | Préparation des composés organométalliques                         | 167        |
| 11.5       | Réactions des composés organométalliques                           | 171        |
| <b>12.</b> | <b>Acides carboxyliques</b>                                        | <b>177</b> |
| 12.1       | Structure                                                          | 177        |
| 12.2       | Nomenclature                                                       | 177        |
| 12.3       | Propriétés physiques                                               | 179        |
| 12.4       | Acidité                                                            | 179        |
| 12.5       | Synthèse                                                           | 182        |
| 12.6       | Réactions                                                          | 184        |
|            | RESUME                                                             | 188        |
| <b>13.</b> | <b>Dérivés d'acides</b>                                            | <b>190</b> |
| 13.1       | Structure                                                          | 190        |
| 13.2       | Nomenclature                                                       | 191        |
| 13.3       | Propriétés physiques                                               | 192        |
| 13.4       | Caractère basique de l'oxygène du carbonyle                        | 193        |
| 13.5       | Hydrolyse. Addition-Elimination nucléophile                        | 194        |
| 13.6       | Autres réactions de substitution nucléophile                       | 196        |
| 13.7       | Réductions des dérivés d'acide                                     | 199        |
| 13.8       | Caractère acide du proton en $\alpha$                              | 200        |
| 13.9       | Réactions particulières aux amides                                 | 202        |
| 13.10      | Elimination par pyrolyse                                           | 202        |
| <b>14.</b> | <b>Systèmes conjugués</b>                                          | <b>205</b> |
| 14.1       | Systèmes allyliques                                                | 205        |
| 14.2       | Diènes                                                             | 208        |
| 14.3       | Composés carbonylés insaturés                                      | 212        |
| 14.4       | Systèmes conjugués supérieurs                                      | 218        |
| 14.5       | Réaction de Diels-Alder                                            | 219        |
|            | RESUME                                                             | 221        |
| <b>15.</b> | <b>Benzène et noyau aromatique</b>                                 | <b>222</b> |
| 15.1       | Benzène                                                            | 222        |
| 15.2       | Dérivés du benzène ; Nomenclature                                  | 224        |
| 15.3       | Moments dipolaires des dérivés du benzène                          | 225        |
| 15.4       | Réactions sur les chaînes latérales                                | 227        |
| 15.5       | Réduction                                                          | 230        |
|            | RESUME                                                             | 233        |
| <b>16.</b> | <b>Substitution électrophile aromatique</b>                        | <b>234</b> |
| 16.1       | Halogénéation                                                      | 234        |
| 16.2       | Nitration                                                          | 236        |
| 16.3       | Réactions de Friedel-Crafts                                        | 236        |
| 16.4       | Orientation de la substitution électrophile aromatique             | 238        |
| 16.5       | Théorie de l'orientation de la substitution nucléophile aromatique | 240        |
| 16.6       | Effet des substituants multiples                                   | 242        |
| 16.7       | Utilité de la substitution électrophile aromatique en synthèse     | 243        |
|            | RESUME                                                             | 245        |

|                                                                                      |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>17. Amines</b>                                                                    | 246 |
| 17.1 Structure                                                                       | 246 |
| 17.2 Nomenclature des amines                                                         | 247 |
| 17.3 Propriétés physiques des amines                                                 | 248 |
| 17.4 Basicité                                                                        | 249 |
| 17.5 Préparation des amines                                                          | 251 |
| 17.6 Réactions des amines                                                            | 254 |
| 17.7 Enamines                                                                        | 258 |
| RESUME                                                                               | 259 |
| <b>18. Autres fonctions azotées</b>                                                  | 261 |
| 18.1 Composés nitro                                                                  | 261 |
| 18.2 Isocyanates, carbamates et urées                                                | 264 |
| 18.3 Composés diazo                                                                  | 264 |
| 18.4 Sels de diazonium                                                               | 265 |
| RESUME                                                                               | 268 |
| <b>19. Composés soufrés et phosphorés</b>                                            | 270 |
| 19.1 Thiols et sulfures                                                              | 270 |
| 19.2 Préparation des thiols et sulfures                                              | 272 |
| 19.3 Réactions des thiols et sulfures                                                | 272 |
| 19.4 Esters sulfonates                                                               | 274 |
| 19.5 Acides sulfoniques                                                              | 275 |
| 19.6 Phosphines et sels de phosphonium                                               | 278 |
| 19.7 Phosphate et esters phosphoriques                                               | 279 |
| 19.8 Carbanions stabilisés par le soufre ou le phosphore                             | 279 |
| RESUME                                                                               | 280 |
| <b>20. Introduction aux méthodes spectroscopiques et à la spectrométrie de masse</b> | 283 |
| 20.1 Introduction                                                                    | 283 |
| 20.2 Spectroscopie infra-rouge (I.R.)                                                | 284 |
| 20.3 Résonance Magnétique Nucléaire (R.M.N.)                                         | 290 |
| 20.4 Spectroscopie ultra-violet (U.V.)                                               | 299 |
| 20.5 Spectrométrie de masse                                                          | 304 |
| <b>21. Synthèse organique</b>                                                        | 310 |
| 21.1 Introduction                                                                    | 310 |
| 21.2 Points importants dans l'élaboration d'une molécule                             | 310 |
| 21.3 Choix d'une stratégie de synthèse                                               | 313 |
| 21.4 Groupes protecteurs                                                             | 314 |
| 21.5 Conclusion                                                                      | 315 |
| <b>ANNEXE I</b> Energies de dissociation                                             | 315 |
| <b>ANNEXE II</b> Enthalpies de formation                                             | 315 |
| <b>ANNEXE III</b> Energie moyenne de liaison                                         | 316 |
| <b>22. Composés difonctionnels</b>                                                   | 317 |
| 22.1 Introduction                                                                    | 317 |
| 22.2 Nomenclature                                                                    | 318 |
| 22.3 Diols                                                                           | 319 |
| 22.4 Hydroxy-aldéhydes et hydroxy-cétones                                            | 323 |
| 22.5 Hydroxy-acides                                                                  | 325 |
| 22.6 Acides dicarboxyliques                                                          | 327 |
| 22.7 Dicétones. Céto-aldéhydes. Céto-acides. Céto-esters                             | 329 |
| <b>23. Halogénures benzéniques, phénols, éthers phényliques et quinones</b>          | 337 |
| 23.1 Introduction                                                                    | 337 |
| 23.2 Préparation des halogénures benzéniques                                         | 337 |
| 23.3 Réactions des halogénures benzéniques                                           | 339 |



|            |                                                               |            |
|------------|---------------------------------------------------------------|------------|
| 23.4       | Nomenclature des phénols et éthers phénoliques                | 341        |
| 23.5       | Préparation et propriétés des phénols et éthers               | 342        |
| 23.6       | Réactions des phénols et éthers                               | 344        |
| 23.7       | Quinones                                                      | 348        |
|            | RESUME                                                        | 351        |
| <b>24.</b> | <b>Hydrocarbures aromatiques polycycliques</b>                | <b>352</b> |
| 24.1       | Nomenclature                                                  | 352        |
| 24.2       | Biphényle                                                     | 353        |
| 24.3       | Naphtalène                                                    | 355        |
| 24.4       | Anthracène et phénanthrène                                    | 357        |
| 24.5       | Hydrocarbures polycondensés supérieurs                        | 358        |
|            | RESUME                                                        | 359        |
| <b>25.</b> | <b>Composés hétérocycliques</b>                               | <b>360</b> |
| 25.1       | Introduction                                                  | 360        |
| 25.2       | Hétérocycles non-aromatiques                                  | 360        |
| 25.3       | Furane, pyrrole et thiophène                                  | 362        |
| 25.4       | Pyridine                                                      | 365        |
| 25.5       | Autres composés hétérocycliques                               | 367        |
|            | RESUME                                                        | 369        |
| <b>26.</b> | <b>Aminoacides, peptides et protéines</b>                     | <b>370</b> |
| 26.1       | Introduction                                                  | 370        |
| 26.2       | Structure. Nomenclature. Propriétés physiques des aminoacides | 370        |
| 26.3       | Propriétés acido-basiques des aminoacides                     | 372        |
| 26.4       | Synthèse des aminoacides                                      | 372        |
| 26.5       | Réactions des aminoacides                                     | 374        |
| 26.6       | Peptides                                                      | 375        |
| 26.7       | Protéines                                                     | 379        |
| 26.8       | Conclusion                                                    | 381        |
|            | RESUME                                                        | 381        |
| <b>27.</b> | <b>Les sucres</b>                                             | <b>382</b> |
| 27.1       | Introduction                                                  | 382        |
| 27.2       | Stéréochimie et configuration des sucres                      | 383        |
| 27.3       | Hémiacétals cycliques: anomérisme ; glycosides                | 386        |
| 27.4       | Conformations des pyranoses                                   | 388        |
| 27.5       | Réactions des monosaccharides                                 | 389        |
| 27.6       | Oligosaccharides                                              | 395        |
| 27.7       | Polysaccharides                                               | 397        |
| <b>28.</b> | <b>Acides nucléiques et produits naturels</b>                 | <b>400</b> |
| 28.1       | Acides nucléiques                                             | 400        |
| 28.2       | Produits naturels                                             | 401        |
| 28.3       | Biosynthèse                                                   | 404        |