

TECHNOSUP

Les FILIÈRES TECHNOLOGIQUES des ENSEIGNEMENTS SUPÉRIEURS

CHIMIE ORGANIQUE

Assimiler la chimie organique

Aldéhydes, cétones, acides,
amines et composés mixtes

Alain LASSALLE · Didier ROBERT

ellipses

TABLE DES MATIERES

ALDEHYDES ET CETONES..... 9

RÉSUMÉ DE COURS 9

1	<i>STRUCTURE DES ALDEHYDES ET DES CETONES</i>	9
1.1	Le groupement carbonyle.....	9
1.2	Caractères acides et basiques des composés carbonylés	9
1.3	Tautomérie céto-énolique.....	10
2	<i>NOMENCLATURE DES ALDEHYDES ET DES CETONES</i>	11
2.1	La fonction aldéhyde (ou cétone) est la fonction prioritaire.....	11
2.2	La fonction aldéhyde (ou cétone) n'est pas prioritaire	12
3	<i>PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DES ALDEHYDES ET DES CETONES</i>	12
4	<i>PROPRIÉTÉS CHIMIQUES DES ALDEHYDES ET DES CETONES</i>	13
4.1	Réactions d'addition au carbonyle	13
4.2	Condensation des fonctions carbonyles avec l'ammoniac et ses dérivés	17
4.3	Polymérisations	18
4.4	Les halogénations des aldéhydes et des cétones.....	18
4.5	Les condensations aldoliques	20
4.6	Réduction des dérivés carbonylés	22
4.7	Les oxydations des aldéhydes et des cétones	24
4.8	Réaction de Cannizzaro.....	25
5	<i>PRÉPARATIONS DES DÉRIVÉS CARBONYLES</i>	26
5.1	Préparation des aldéhydes	26
5.2	Préparation des cétones	27

EXERCICES 28

ACIDES CARBOXYLIQUES ET DÉRIVÉS 48

RÉSUMÉ DE COURS 48

1	<i>STRUCTURES</i>	48
1.1	Structure des acides.....	48
1.2	Structure des amides.....	49
1.3	Structure des halogénures d'acides.....	49
1.4	Structure des anhydrides d'acides	49
1.5	Structure des nitriles.....	50
1.6	Les esters.....	50
2	<i>NOMENCLATURE</i>	50
2.1	Nomenclature des acides.....	50
2.2	Nomenclature des amides.....	50
2.3	Nomenclature des chlorures d'acides.....	51
2.4	Nomenclature des anhydrides d'acides	51
2.5	Nomenclature des nitriles.....	51
3	<i>PROPRIÉTÉS PHYSIQUES</i>	51
3.1	Des acides.....	51
3.2	Des amides	52
3.3	Des chlorures d'acides.....	52
3.4	Des anhydrides d'acides.....	52
4	<i>PROPRIÉTÉS CHIMIQUES DES ACIDES</i>	52
4.1	Réactions acide-base	52
4.2	Force des acides	53
4.3	L'ion carboxylate ou le groupe carboxyle en tant que nucléophile.....	53
4.4	La réaction d'estérification.....	54

4.5	Préparation des anhydrides d'acides.....	54
4.6	Préparation des amides et des nitriles.....	55
4.7	Réduction des acides.....	55
4.8	Décarboxylation des acides.....	56
4.9	Préparation de dérivés α halogénés.....	56
5	<i>PROPRIETES CHIMIQUES DES CHLORURES D'ACIDES</i>	57
5.1	Hydrolyse.....	57
5.2	Estérification.....	57
5.3	Réduction.....	57
5.4	Formation d'amides.....	58
5.5	Réaction de Friedel et Crafts.....	58
5.6	Action sur un organomagnésien.....	58
6	<i>PROPRIETES CHIMIQUES DES ANHYDRIDES</i>	59
6.1	Hydrolyse.....	59
6.2	Estérification.....	59
6.3	Formation d'amides.....	59
6.4	Réaction de Friedel et Crafts.....	59
7	<i>PROPRIETES CHIMIQUES DES AMIDES</i>	59
7.1	Hydrolyse.....	59
7.2	Réduction.....	60
7.3	Déshydratation.....	60
7.4	Dégradation.....	60
8	<i>PROPRIETES CHIMIQUES DES NITRILES</i>	60
8.1	Hydrogénation.....	60
8.2	Hydrolyse.....	61
8.3	Action sur un organomagnésien.....	61
9	<i>PREPARATION DES ACIDES CARBOXYLIQUES</i>	61
9.1	Sans modification de la chaîne carbonée.....	61
9.2	Cassure de la chaîne carbonée.....	62
9.3	Allongement de la chaîne carbonée.....	62
EXERCICES		63
SYNTHESE ET REACTIVITE DES ESTERS		78
RESUME DE COURS		78
1	<i>DEFINITION ET NOMENCLATURE</i>	78
2	<i>SYNTHESE DES ESTERS</i>	78
2.1	L'estérification de Fischer : bilan et mécanisme.....	78
2.2	Facteurs influençant la cinétique de l'estérification.....	80
2.3	Influence de la structure des réactifs sur l'équilibre de l'estérification.....	80
2.4	Influence de la température sur l'équilibre de l'estérification.....	80
2.5	Les catalyseurs d'estérification.....	80
2.6	Déplacement de l'équilibre.....	80
2.7	Estérification en phase vapeur.....	81
2.8	Autres synthèses d'esters.....	81
3	<i>REACTIVITE DES ESTERS</i>	82
3.1	Hydrolyse des esters.....	82
3.2	Saponification.....	82
3.3	Transestérification.....	83
3.4	La réduction des esters.....	84
3.5	La synthèse malonique.....	85
3.6	Condensation de CLAISEN.....	85
4	<i>LES ESTERS DANS L'INDUSTRIE</i>	85
4.1	Introduction.....	85
4.2	Exemples de préparation et d'utilisation industrielle de quelques esters.....	85
EXERCICES		86

AMINES ALIPHATIQUES 101**RESUME DE COURS 101**

1	STRUCTURE	101
2	NOMENCLATURE	102
2.1	Cas des amines primaires	102
2.2	Cas des amines secondaires et tertiaires	102
3	PROPRIETES PHYSIQUES	103
4	PROPRIETES CHIMIQUES	103
4.1	Propriétés basiques	103
4.2	Action sur les dérivés halogénés	104
4.3	Action sur les chlorures et anhydrides d'acides	104
4.4	Action sur l'acide nitreux	104
4.5	Action sur le chlorure de benzènesulfonyl (Test de HINSBERG)	107
4.6	Oxydation des amines	108
4.7	Elimination de COPE	109
4.8	Elimination d'Hofmann	109
5	PREPARATIONS	109
5.1	Obtention d'un mélange des 3 classes d'amines	109
5.2	Obtention d'amines primaires	111
5.3	Obtention d'amines secondaires et tertiaires	112

EXERCICES 113**AMINES AROMATIQUES 120****RESUME DE COURS 120**

1	STRUCTURE	120
2	NOMENCLATURE	120
2.1	Si la fonction amine primaire est la fonction prioritaire	120
2.2	Si la fonction amine primaire n'est pas prioritaire	121
3	PROPRIETES PHYSIQUES	121
4	PROPRIETES CHIMIQUES	121
4.1	Propriétés basiques	121
4.2	Réactions dues à la présence de la fonction amine	122
4.3	Réactions dues à la présence du noyau aromatique	123
4.4	Réactivité des sels de diazonium aromatiques	124
5	PREPARATIONS	127

EXERCICES 129**LES COMPOSES A FONCTIONS MULTIPLES ET MIXTES 143****RESUME DE COURS 143**

1	INTRODUCTION	143
2	LES DIACIDES CARBOXYLIQUES	143
2.1	Nomenclature et acidité des diacides	143
2.2	Préparation	144
2.3	Comportement thermique	145
2.4	Réaction d'estérification des diacides	146
3	LES DERIVES DES ACIDES AVEC INSATURATION(S)	147
3.1	Préparation	147
3.2	La stéréochimie de l'acide butènedioïque	149
4	LES HYDROXYACIDES	149
4.1	Origine et préparation	149
4.2	Réactivité	151
5	LES ACIDES ET LES ESTERS CETONIQUES	151
5.1	Les cétoacides	151

5.2	Les esters cétoniques.....	152
5.3	Les quinones.....	155
6	<i>DIOLS ET POLYOLS</i>	156
6.1	Introduction.....	156
6.2	Préparation des diols.....	157
6.3	Réactivité des diols.....	158
6.4	Le glycérol.....	159
7	<i>LES SYSTEMES CONJUGUES INSATURES</i>	160
7.1	Introduction.....	160
7.2	Les dérivés allyliques halogénés.....	160
7.3	Les diènes et polyènes.....	162
EXERCICES		165