

B. 54 - 14
T. 2 EX. 6

Edition Universitaire

CHIMIE ORGANIQUE

Allinger • Cava • Johnson
De Jongh • LeBel • Stevens

2
REACTIONS

McGRAW-HILL

TABLE DES MATIÈRES

1	Introduction	1
1.1	Les premières molécules organiques	1
1.2	Pourquoi le carbone ?	3
1.3	La chimie du carbone et la planète terre	5
2	La Théorie structurale	7
2.1	La genèse de la chimie organique	7
2.2	Analyse chimique et formules brutes	9
2.3	La théorie de Kekulé sur la structure	11
2.4	La liaison covalente	12
2.5	La structure du méthane	18
3	Les Alcanes	27
3.1	Structure et nomenclature	27
3.2	Le pétrole	32
3.3	Composés acycliques. Analyse conformationnelle	33
3.4	Cyclohexane. Analyse conformationnelle	37
3.5	Autres hydrocarbures alicycliques	42
3.6	Isomérisation optique	47
4	Groupements fonctionnels à liaisons simples	59
4.1	Groupements fonctionnels	59
4.2	Géométrie et hybridation	59
4.3	Acides et bases	63
4.4	Structure des halogénures d'alkyle	66
4.5	Nomenclature des halogénures d'alkyle	68
4.6	Propriétés des halogénures d'alkyle	69
4.7	Structure des composés oxygénés	70
4.8	Nomenclature des alcools	71
4.9	Propriétés des alcools	73
4.10	Nomenclature des éthers	74
4.11	Propriétés des éthers	75
4.12	Structure des composés soufrés	76
4.13	Nomenclature des composés soufrés	77
4.14	Structure des composés contenant de l'azote et du phosphore	78
4.15	Nomenclature des amines et des sels d'ammonium	80
4.16	Propriétés des amines	81
4.17	Composés organosiliciés	82
4.18	Composés organoboriques	83
4.19	Composés organométalliques	85
4.20	Forces intermoléculaires	88
5	Spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire	97
5.1	Identification de composés organiques	97

5.2	Orientation d'un noyau dans un champ magnétique externe	98
5.3	Blindage des noyaux d'hydrogène	100
5.4	Le déplacement chimique	101
5.5	Le couplage spin-spin	105
6	Stéréochimie	117
6.1	Isomères structuraux, stéréoisomères et quelques définitions	177
6.2	La barrière d'interconversion des stéréoisomères	118
6.3	Classification des stéréoisomères	120
6.4	Nomenclature du diastéréoisomères présentant deux atomes asymétriques	126
6.5	Prévision du nombre total de stéréoisomères	129
6.6	Mélanges racémiques, racémisation et résolution	132
6.7	Les configurations et leurs corrélations par méthodes physiques	136
6.8	Stéréoisomérisation et spectroscopie de résonance magnétique nucléaire	138
7	Alcènes et Alcynes	145
7.1	Hydrocarbures insaturés	145
7.2	La double liaison carbone-carbone	145
7.3	Propylène ou propène	148
7.4	Butènes. Isomérisation <i>cis-trans</i>	149
7.5	Spectres de RMN des alcènes	150
7.6	Conditions structurales nécessaires à l'isomérisation <i>cis-trans</i> dans les alcènes	152
7.7	Alcènes et cycloalcènes supérieurs	153
7.8	Nomenclature des alcènes	156
7.9	Propriétés des alcènes	158
7.10	Stabilité comparée des alcènes	161
7.11	Classification des diènes	163
7.12	Allènes	164
7.13	Diènes conjugués : étude par la méthode de résonance	165
7.14	Diènes conjugués. Description à partir des orbitales moléculaires. Combinaison linéaire des orbitales atomiques	168
7.15	Détermination expérimentale des énergies de conjugaison	170
7.16	Ordres de liaison	171
7.17	Pouvoir électro-donneur des doubles liaisons	171
7.18	La triple liaison carbone-carbone. Alcynes	172
7.19	Alcynes plus condensés. Nomenclature	174
7.20	Propriétés des alcynes	174
7.21	Spectres de RMN des alcynes	176
7.22	Sites d'insaturation	177
8	Groupements fonctionnels contenant une double liaison C = O : le groupement carbonyle	183
8.1	Le groupement carbonyle	183
8.2	Caractères acide et basique des composés carbonylés	185
8.3	Tautomérisation céto-énolique	188
8.4	Structures des aldéhydes et des cétones	190

8.5	Nomenclature des aldéhydes et des cétones	192
8.6	Propriétés des aldéhydes et des cétones	193
8.7	Structures des acides carboxyliques	195
8.8	Nomenclature des acides carboxyliques	196
8.9	Propriétés des acides carboxyliques	197
8.10	Esters et lactones	198
8.11	Graisses, savons et détergents	200
8.12	Amides et composés apparentés	203
8.13	Structure des amides	205
8.14	Halogénures d'acides	207
8.15	Anhydrides d'acides et cétènes	208
8.16	Spectres de RMN des composés carbonylés. Résumé	209
9	Spectroscopie en infra-rouge	213
9.1	Le spectre des radiations électromagnétiques	213
9.2	Spectres en infrarouge	215
9.3	Exemples d'utilisation de la spectroscopie en infrarouge	222
10	Autres groupes fonctionnels renfermant des hétéroatomes multiplement liés	229
10.1	Groupes renfermant des liaisons multiples carbone-azote	229
10.2	Groupes renfermant des liaisons doubles azote-oxygène	231
10.3	Groupes renfermant des liaisons multiples azote-azote	232
10.4	Propriétés des orbitales de la troisième couche principale (couche M). Liaisons multiples et éléments de la seconde période de la classification périodique	234
10.5	Composés sulfurés	237
10.6	Dérivés du phosphore et du silicium	240
10.7	Analyse spectroscopique	241
11	Benzène et aromaticité	247
11.1	Benzène	247
11.2	Dérivés du benzène	251
11.3	Résonance des dérivés benzéniques	254
11.4	Spectres de RMN et spectres infrarouges des dérivés benzéniques	258
11.5	Le biphényle et ses dérivés	261
11.6	La règle de Hückel	262
11.7	Systèmes à noyaux condensés	265
11.8	Hétérocycles aromatiques	268
11.9	Autres systèmes aromatiques	271
12	Les intermédiaires réactionnels	277
12.1	Les principaux types d'intermédiaires	277
12.2	Les ions carbénium	278
12.3	Les carbanions	283
12.4	Les radicaux carbonés	287
12.5	Les carbènes	289
12.6	Les ions et les radicaux aromatiques	291
13	Applications de la thermodynamique	299
13.1	Concepts fondamentaux	299
13.2	Energies de liaison	304

14	Cinétique chimique	311
14.1	Mécanismes de réaction	311
14.2	Cinétique réactionnelle	312
14.3	Théorie des collisions	314
14.4	Théorie de l'état de transition	315
14.5	Catalyse	318
14.6	Réactions compétitives. Vitesses relatives	321
14.7	Effets isotopiques	323
15	Réactions des alcènes et alcynes	327
15.1	Additions sur la double liaison carbone-carbone	327
15.2	Hydrogénation des alcènes	328
15.3	Additions électrophiles aux alcènes. Additions des acides (H—Z)	329
15.4	Additions des halogènes. Stéréochimie	334
15.5	Formations des halohydrines	338
15.6	Dimérisation	339
15.7	Additions radicalaires. Acide bromhydrique	340
15.8	Autres additions radicalaires	343
15.9	Hydroboration des alcènes	343
15.10	Epoxydation, hydroxylation et ozonolyse	346
15.11	Additions aux diènes. Additions conjuguées	350
15.12	Cycloadditions. Réaction de Diels-Alder	351
15.13	Additions donnant des cyclopropanes	354
15.14	Polymérisation	355
15.15	Additions aux alcynes. Réductions des alcynes	357
15.16	Autres additions sur les alcynes	359
15.17	Résumé des méthodes de synthèse des alcènes et des alcynes	360
16	Substitution aromatique	367
16.1	Structure du benzène	367
16.2	Mécanisme de la substitution électrophile en série aromatique : l'halogénéation	369
16.3	Nitration	373
16.4	Sulfonation	375
16.5	Réactions de Friedel et Crafts	376
16.6	Effets d'activation des substituants	380
16.7	Effets d'orientation des substituants	384
16.8	Substitution dans les systèmes polycycliques condensés	391
16.9	Réactions d'oxydation des composés aromatiques. Quinones	396
16.10	Réactions de réduction des composés aromatiques	402
17	Réactions des halogénures organiques	409
17.1	Réactions avec les nucléophiles et les bases	409
17.2	Le mécanisme S _N 2	415
17.3	Le mécanisme S _N 1	420
17.4	Participation d'un groupement voisin	428
17.5	Le mécanisme E1	430
17.6	Le mécanisme E2	432
17.7	α-élimination	438
17.8	Substitution nucléophile aromatique	438
17.9	Réaction passant par un intermédiaire benzyne	443

17.10	Préparation de composés organométalliques à partir des halogénures	445
17.11	Réaction des halogénures avec les composés organométalliques	448
17.12	Réduction des halogénures organiques	449
17.13	Résumé des méthodes de synthèse des halogénures organiques	449
18	Réactions des alcools, des phénols et des éthers	457
18.1	Introduction	457
18.2	Alcoolates et phénates. Formation d'éthers	458
18.3	Transformation des alcools en halogénures d'alkyles	461
18.4	Participation d'un groupe voisin	465
18.5	Transformation des alcools en esters	467
18.6	Déshydratation. Transformation des alcools en alcènes et en éthers	469
18.7	Oxydation	474
18.8	Réactions des éthers	477
18.9	Réactions des époxydes	479
18.10	Réarrangement de Claisen	481
18.11	Réactions où intervient un atome d'hydrogène en α	483
18.12	Résumé des méthodes de synthèse des alcools, phénols et éthers	484
19	Réactions des aldéhydes et des cétones	495
19.1	Réactions d'addition au carbonyle. Addition d'eau	495
19.2	Addition des alcools	499
19.3	Polymérisation	501
19.4	Addition d'hydrogène sulfuré et de thiols	501
19.5	Addition d'acide cyanhydrique. Condensation benzoïne	502
19.6	Addition d'hydrogénosulfite de sodium	503
19.7	Condensation de l'ammoniac et de ses dérivés	503
19.8	Conversion des composés carbonyles en halogénures	506
19.9	Addition de composés organométalliques	507
19.10	Addition d'ylures	511
19.11	Réduction en alcools	514
19.12	Réduction en hydrocarbures	517
19.13	Halogénéation	520
19.14	Condensations aldoliques	523
19.15	Alkylation des énolates	526
19.16	Oxydation des aldéhydes et des cétones	528
19.17	Aldéhydes et cétones α,β -insaturées	530
19.18	Résumé des méthodes de synthèse des aldéhydes	537
19.19	Résumé des méthodes de synthèse des cétones	538
20	Réactions des acides carboxyliques et leurs dérivés	547
20.1	Réactions acide-base simples	547
20.2	Effet inductif et force des acides	548
20.3	Effet de résonance et force des acides	548
20.4	L'ion carboxylate en tant que nucléophile	549
20.5	Réactions des acides carboxyliques. Préparations des dérivés d'acides	550
20.6	Hydrolyse des dérivés d'acides. Saponification	555
20.7	Hydrolyse acidocatalysée	559
20.8	Réduction	560

20.9	Réaction avec les réactifs organométalliques	562
20.10	Acylation de Friedel-Crafts	564
20.11	Décarboxylation	565
20.12	Acides α -halogénés. La réaction de Hell - Volhard - Zelinsky	567
20.13	Synthèse malonique	568
20.14	Condensation de Claisen	570
20.15	Alkylation des β -céto-esters. Synthèse acétylacétique	572
20.16	Méthodes de synthèse des acides carboxyliques	573
20.17	Les acides polyfonctionnels et leurs dérivés	576
20.18	Résumé des méthodes de synthèse des acides	583
20.19	Résumé des méthodes de synthèse des dérivés d'acides	584
21	Réactions des composés organiques azotés	
	I. Amines et composés apparentés	591
21.1	Amines	591
21.2	Sels d'ammonium quaternaires	600
21.3	Imines, isocyanates et énamines	602
21.4	Nitriles	607
21.5	Amides	610
21.6	Résumé des méthodes de synthèse des amines et des composés apparentés	614
22	Réactions des composés organiques azotés	
	II. Composés possédant des liaisons azote-azote ou azote-oxygène	621
22.1	Dérivés nitrés	621
22.2	Dérivés nitrosés	624
22.3	Dérivés de l'hydroxylamine	625
22.4	Dérivés <i>N</i> -nitrosés	629
22.5	Dérivés de l'hydrazine	630
22.6	Composés azoïques	632
22.7	Sels de diazonium aromatiques	633
22.8	Diazoalcanes	638
22.9	Azotures	640
22.10	Résumé des méthodes synthétiques s'appliquant aux composés comportant des groupements fonctionnels azotés	641
23	Réactions des alcanes et des cycloalcanes	645
23.1	Oxydation	645
23.2	Mise en équilibre des équations organiques d'oxydo-réduction (Redox)	649
23.3	Isomérisation	651
23.4	Craquage (« cracking »)	652
23.5	Alkylation	653
23.6	Déshydrogénation et hydrogénolyse	654
23.7	Halogénéation	655
23.8	Réactions particulières aux hydrocarbures à petits cycles	661
23.9	Insertion de méthylène	662
23.10	Résumé des méthodes de synthèse des alcanes et des cycloalcanes	662

24	Introduction à la philosophie et à la pratique de la synthèse organique	669
24.1	Généralités	669
24.2	Changement de groupe fonctionnel en série aliphatique	671
24.3	Addition ou soustraction d'un atome sur une chaîne carbonée	674
24.4	Utilisation des groupes protecteurs	677
24.5	Réactions simples permettant de passer d'une fonction à une autre en série aromatique. Introduction d'une chaîne latérale par la réaction de Friedel-Crafts	681
24.6	Construction de chaînes carbonées par utilisation de carbanions. Alkylation des carbanions	686
25	Polymères synthétiques	693
25.1	Introduction	693
25.2	Polymères de condensation	694
25.3	Polymères d'addition	696
25.4	Stéréochimie des polymères	701
26	La chimie des composés organiques du soufre	705
26.1	Introduction	705
26.2	Thiols (mercaptans)	705
26.3	Sulfures et disulfures	707
26.4	Sulfoxydes et sulfones	709
26.5	Sels de sulfonium	710
26.6	Carbanions stabilisés par le soufre	711
26.7	Les acides du soufre et leurs dérivés	713
26.8	Les composés thiocarbonylés	716
27	Hydrates de carbone	721
27.1	Introduction : chimie des monosaccharides	721
27.2	La mutarotation	724
27.3	Glycosides, acétals et cétals	727
27.4	Osazones, oximes et cyanhydrines	730
27.5	Oxydation	732
27.6	Réduction	735
27.7	Détermination de la structure du glucose par Fischer	736
27.8	Les disaccharides	738
27.9	Polysaccharides	741
28	Hétérocycles aromatiques et produits naturels apparentés	749
28.1	Introduction	749
28.2	Furanne	749
28.3	Thiophène	752
28.4	Pyrrole	754
28.5	Indole	760
28.6	Pyridine	765
28.7	Quinoléine et isoquinoléine	770
28.8	Imidazole et hétérocycle apparenté	776
28.9	Pyrimidines et purines	777
29	Amino-acides, peptides et protéines	783
29.1	Introduction	783
29.2	Amino-acides naturels	784

29.3	Propriétés physiques et chimiques des amino-acides	786
29.4	Structure primaire et activité biologique des polyamides	787
29.5	Immunochimie	789
29.6	Détermination de la structure des peptides	790
29.7	Protéines	795
29.8	Les bases structurales de la catalyse enzymatique	799
29.9	Synthèse peptidique	802
29.10	Biosynthèse des protéines	805
30	Terpènes et substances naturelles apparentées	811
30.1	Introduction	811
30.2	L'origine des matières grasses	811
30.3	Terpènes : classification et origine	813
30.4	Terpènes complexes	815
30.5	Les caroténoïdes	816
30.6	Le cholestérol, stéroïde fondamental	818
30.7	Autres stéroïdes importants	820
30.8	Autres produits naturels dérivés de l'acide acétique	824
31	Spectres dans l'ultraviolet et photochimie	827
31.1	Spectres d'absorption électronique	827
31.2	Les différents types de transitions électroniques	829
31.3	Chromophores	830
31.4	Systèmes conjugués	833
31.5	Systèmes aromatiques	836
31.6	Etats excités	837
31.7	La photochimie des cétones	839
31.8	La photodécomposition des diazoalcanes	842
31.9	Réactions de cycloaddition photochimique des alcènes	842
31.10	Corrélation des orbitales au cours des cycloadditions intra et intermoléculaires	845
31.11	La photochimie dans la nature	851
32	RMN, spectrométrie de masse et identification des composés organiques	859
32.1	Introduction	859
32.2	Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire	860
32.3	La spectrographie de masses	867
32.4	Identification spectrométrique	876
32.5	Les « cartes routières »	879
33	Composés organiques du silicium et du phosphore	889
33.1	La liaison carbone-silicium	889
33.2	Substitutions nucléophiles, ions silicium	889
33.3	Silanions	892
33.4	Radicaux libres organosiliciés	893
33.5	Silènes	893
33.6	Préparation et propriétés chimiques des composés organosiliciés	894
33.7	Importance commerciale des dérivés du silicium	897
33.8	Composés organophosphorés	898
33.9	Propriétés nucléophiles des composés organophosphorés	898
33.10	Attaques nucléophiles sur le phosphore	900

33.11	Réactions des ions phosphonium	900
33.12	Importance biologique du phosphore	903
34	La philosophie et la pratique de la synthèse organique	909
34.1	Application en synthèse des réactions d'addition de carbonions	909
34.2	Fermeture et ouverture de cycles carbonés	918
34.3	Utilisation en synthèse des réactions de transposition	934
34.4	Réactions stéréospécifiques et stéroselectives	936
34.5	Synthèse de stéréoisomères	937
35	Chimie organique industrielle	945
35.1	Introduction	945
35.2	Produits chimiques bruts obtenus à partir du pétrole	947
35.3	Hydrocarbures insaturés	948
35.4	Hydrocarbures halogénés	949
35.5	Les alcools aliphatiques	952
35.6	Les aldéhydes aliphatiques et les cétones	954
35.7	Acides et anhydrides aliphatiques	956
35.8	Oxydes d'alcènes et glycol	958
35.9	Autres alcools polyhydriques	959
35.10	L'acrylonitrile et les acrylates	960
35.11	Amines et produits chimiques divers	960
35.12	Utilisation des principales matières premières aromatiques	961
35.13	Produits dérivés du benzène	962
35.14	Produits dérivés du toluène	964
35.15	Produits dérivés des xylènes et du naphthalène	965
35.16	Les plastiques, les résines, les caoutchoucs et les fibres	966
35.17	Médicaments et produits pharmaceutiques	967
35.18	Les additifs alimentaires	972
35.19	Les insecticides, herbicides et fongicides	973
35.20	Les détergents synthétiques	975
36	Bref historique de la chimie organique	982
	Appendice	989
	Solutions de certains exercices	
	Index	