



Chimie organique : généralités, études des grandes fonctions et méthodes spectroscopiques : cours et exercices corrigés

Nicolas Rabasso

Rabasso, Nicolas (1974-....)

De Boeck, Bruxelles

LMD, licence maîtrise doctorat. Chimie

ISBN: 978-2-8041-6369-3

Table des Matières

Chimie organique

Généralités, études des grandes fonctions et méthodes spectroscopiques

Chimie cours et applications

Nicolas Rabasso

De boeck

Avant-propos	V
Partie I. Généralités	1
Chapitre 1. pKa des principaux acides et bases organiques et inorganiques	3
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
Chapitre 2. Liste des fonctions utilisées en chimie organique	23
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 ((...))	28
2.2 Phénols ((...))	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
4. 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
5. Nomenclature	37
6. Exercices	47
6.1 Énoncés	47
6.2 Solutions	49
Chapitre 3. Structure atomique et liaisons chimiques	53
1. La liaison chimique	54
2. 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
3. Tableau des énergies de liaisons	63
4. Acides et bases de Lewis	64
4.1 Définitions	64
4.2 Force des acides de Lewis	64
5. Exercices	65
Chapitre 4. Stéréochimie	69
1. 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
2. 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
3. Cas des allènes	96
4. Atropo-isomérisme	97
5. Tableau récapitulatif des isoméries	99
Chapitre 5. Conformations des systèmes cycliques	111
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
Chapitre 6. Effets électroniques	135
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
Chapitre 7. Écriture des mécanismes réactionnels	155
1. Décrypter une réaction	156
2. Flèches de mécanisme	158
3. Flèches de réaction	160
Partie II. Étude des grandes fonctions	163
Chapitre 8. Alcanes	165
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
Chapitre 9. Alcènes	173
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. Syn -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
Chapitre 10. Alcynes	225
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
Chapitre 11. Hydrocarbures aromatiques	253
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
3. Substitutions Ipsos	270
4. Substitutions nucléophiles aromatiques S_NAr	271
5. Oxydations	274
5.1 Oxydation du cycle aromatique	274
5.2 Oxydation d'une chaîne latérale	274
6. Réductions	274
7. Action sur le proton en position benzylique	275
7.1 Oxydation	275
7.2 Halogénéation radicalaire	276
8. Ortho métallation dirigée	277
9. Réactions spécifiques aux phénols	279
9.1 Réaction de Kolbe	279
9.2 Réaction de Reimer-Tiemann	280
Chapitre 12. Dérivés halogénés	291
1. Généralités	292
1.1 La liaison carbone-halogène	292
1.2 Préparation des dérivés halogénés	292
2. Nucléophile et nucléophilie	294
3. 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
4. Éliminations	302
4.1 Type E_1	302
4.2 Type E_1cb	302
4.3 Type E_2	303
5. Fragmentation de Grob	306

6. Dérivés dihalogénés	308
7. Réduction des dérivés halogénés	308
Chapitre 13. Organométalliques	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
Chapitre 14. Alcools et phénols	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
6. Époxydes - oxiranes	355

6.1 Formation	355
6.2 Ouverture	359
Chapitre 15. Aldéhydes et Cétones	373
1. Généralités	374
1.1 Forme tautomère : équilibre céto-énolique	377
1.2 Ordre de réactivité	378
1.3 Préparation des dérivés carbonylés	379
2. 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
3. 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 Réformatsky	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 (NH_2OH)	397
3.12 Transposition de Beckmann	397
3.13 Réaction de Baylis-Hillman	398
3.14 Réaction de Shapiro	400
4. Tests caractéristiques des dérivés carbonylés	402
5. Réduction et oxydation des carbonylés	404
5.1 Réduction	404
5.2 Oxydation	405
5.3 Systèmes alpha, bêta-insaturés	407
6. 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
Chapitre 16. Acides carboxyliques et dérivés d'acide	433
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
9.	Action du diazométhane ou réaction de Arndt-Eistert	457
10.	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
11.	Réactivité sur le carbone en alpha	463
11.1	Réaction de Hell-Volhardt-Zelinski	463
11.2	Alkylation en alpha d'un ester	464
11.3	Système malonique	464
11.4	Hydroxyalkylation	465
12.	Condensations	467
12.1	Condensation de Claisen	467
12.2	Condensation de Dieckmann	468

13. Acides alcools	468
Chapitre 17. Amines	509
1. 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
2. Alkylation et acylation	488
2.1 Alkylation	488
2.2 Aminocyclisation	489
2.3 Acylation	490
3. Éliminations	491
3.1 Élimination de Hofmann	491
3.2 Élimination de Cope	492
4. Sulfonation	493
5. Nitrosation	495
5.1 Réaction de Sandmeyer	496
5.2 Diazotation	496
6. Réactions sur les dérivés carbonylés	498
7. 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
Chapitre 18. Aminoacides	509
1. Généralités	510
2. Préparation des aminoacides	513
2.1 Substitution nucléophile en alpha d'un acide	513
2.2 Réaction de Strecker (NaCN , NH_4Cl)	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
Chapitre 19. Glucides	523
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
3. Polysaccharides	538
Partie III. Méthodes spectroscopiques	539
Chapitre 20. Infrarouge	541
1. 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
2. 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
Chapitre 21. RMN du proton	577

1. 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
2. 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 Groupement <i>tertio</i> -butyle	596
3.2 Groupement éthyle	597
3.3 Groupement <i>iso</i> -propyle	598
4. Protons énantio- et diastéréotopiques	599
4.1 Protons énantiotopiques	599
4.2 Protons diastéréotopiques	601
Partie IV. Exercices de synthèse	607
Index	635

