

Paul Depovere

Chimie organique

2^e édition

MÉMENTO

L
Licence de chimie, biologie,
agronomie, médecine



de boeck

Table des matières

Avant-propos	5
CHAPITRE 1	
<i>Réactivité des espèces organiques</i>	7
1. Organisation de la molécule organique	7
2. Disponibilité des doublets électroniques	9
2.1 Effet inductif I.	10
2.2 Effet mésomère M	10
3. Influence des effets I et M sur l'acidité.	12
4. Types d'intermédiaires réactionnels	14
5. Types de réactions	15
Exercices d'auto-évaluation.	15
CHAPITRE 2	
<i>L'isomérisation</i>	17
1. Isomérisation plane	17
2. Stéréo-isomérisation	19
2.1 Isomérisation optique	19
2.2 Diastéréo-isomérisation cis-trans aussi appelée isomérisation géométrique	28
Exercices d'auto-évaluation.	30

CHAPITRE 3

<i>Substitution nucléophile sur carbone saturé</i>	31
1. Mécanisme S_N2 : Substitution nucléophile bimoléculaire	31
1.1 Conséquences cinétiques	32
1.2 Conséquences stéréochimiques	32
2. Mécanisme S_N1 : Substitution nucléophile unimoléculaire	33
2.1 Conséquences cinétiques	34
2.2 Conséquences stéréochimiques	34
Exercices d'auto-évaluation.	35

CHAPITRE 4

<i>Réactions d'élimination</i>	37
1. Élimination bimoléculaire E2	37
1.1 Conséquences cinétiques	37
1.2 Conséquences stéréochimiques	37
2. Élimination unimoléculaire E1	38
2.1 Conséquences cinétiques	39
2.2 Conséquences stéréochimiques	39
3. Régiosélectivité	39
a) La règle de Saytzev	39
b) La règle de Hofmann	40
Exercices d'auto-évaluation.	41

CHAPITRE 5

<i>Addition électrophile sur carbone insaturé</i>	43
1. Régiosélectivité	43
1.1 Règle de Markovnikov	43
1.2 Effet Kharash ou règle anti-Markovnikov	44
2. Stéréosélectivité	46
3. Cycloadditions de Diels-Alder	47
Exercices d'auto-évaluation.	48

CHAPITRE 6

<i>Addition nucléophile sur la fonction carbonyle des aldéhydes et des cétones</i>	49
1. Mécanisme général	49
2. Types de réactions	49
a) Action de l'eau : obtention d'un diol géminé.	49
b) Addition de cyanure d'hydrogène, catalysée par une base : obtention d'une cyanhydrine. ...	50
c) Addition d'hydrogénosulfite : combinaison bisulfite.	50
d) Addition d'alcool(s) : obtention d'un hémiacétal puis d'un acétal si un catalyseur acide est présent.	51
e) Addition de $H_2N - Z$ suivie d'élimination d'eau.	51
f) Addition des réactifs de Grignard (V. Grignard, Prix Nobel de chimie 1912)	53
g) Condensation aldolique.	54
h) Réaction de Cannizzaro	55
Exercices d'auto-évaluation.	56

CHAPITRE 7

<i>Substitution nucléophile sur la fonction carbonyle des acides carboxyliques et de leurs dérivés</i>	57
1. Mécanisme général	57
2. Types de réactions importantes	58
a) Estérification des acides carboxyliques	58
c) Action des amines sur les acides carboxyliques ou sur leurs dérivés : obtention d'amides ...	58
c) Action des réactifs de Grignard : obtention d'un alcool tertiaire via une cétone	59
d) La condensation de Claisen : un ester, dont le carbone en α porte un hydrogène,	59
Exercices d'auto-évaluation.	60

CHAPITRE 8

<i>Substitution électrophile sur aromatique</i>	61
1. L'aromaticité	61
2. Mécanisme général de la substitution électrophile (S_E) sur aromatique.	62
3. Types de réactions	63
a) L'halogénéation, par exemple la bromation, nécessitant l'activation de l'halogène par un acide de Lewis:	63
b) La nitration, à l'aide d'un mélange d'acides nitrique et sulfurique concentrés:	63
c) La sulfonation, par de l'acide sulfurique fumant, c'est-à-dire saturé en SO_3 , un assez bon électrophile:	64

d) L'alkylation de Friedel-Crafts	64
e) L'alcanoylation (acylation) de Friedel-Crafts	64
f) La copulation diazoïque	65
4. Effet d'un substituant déjà en place sur le noyau benzénique vis-à-vis d'une nouvelle S _E : règles de Holleman	65
Exercices d'auto-évaluation.	68

CHAPITRE 9

<i>Les réarrangements ou transpositions</i>	69
1. Le réarrangement pinacologique	69
2. La réaction de Hofmann	70
3. Le réarrangement benzilique	71
4. Le réarrangement de Beckmann	71
Exercices d'auto-évaluation.	72

CHAPITRE 10

<i>Les réactions radicalaires</i>	73
1. Substitution radicalaire	73
a) Étape d'amorçage:	73
b) Étape de propagation, par mécanisme en chaîne	74
c) Étape de rupture ou de terminaison de chaîne par appariement de radicaux:	75
2. Addition radicalaire	75
2.1 La duplication radicalaire	75
2.2 La polyaddition (polymérisation) radicalaire	76
Exercices d'auto-évaluation.	77

CHAPITRE 11

<i>Oxydations et réductions</i>	79
1. Réactifs oxydants	79
a) Action de KMnO ₄ sur les alcènes	79
b) Action de O ₃ sur les alcènes	80
c) Action de K ₂ Cr ₂ O ₇ , en milieu acide, sur les alcools	80
d) Action de la liqueur de Fehling et du réactif de Tollens sur les aldéhydes	81

2. Réactifs réducteurs	81
a) L'hydrogène	81
b) Certains métaux	82
c) L'aluminohydruure de lithium, LiAlH_4	82
Exercices d'auto-évaluation.	84
Réponses aux exercices d'auto-évaluation	85
Index	115