
Collection de Chimie 1^{er} cycle
Du concept à l'application

CHIMIE ORGANIQUE

Jean-Pierre BAYLE
Jean-Marie PÉCHINÉ

NOUVEAUX PROGRAMMES
des DEUG scientifiques
et classes préparatoires



ellipses

La collection « du Concept à l'Application » offre aux étudiants des **DEUG scientifiques** et des **classes préparatoires** :

- Une présentation des **concepts de base** à partir d'expériences concrètes : pas de calculs mais la chimie à portée de tous.
- Des **exercices de compréhension et d'application** après l'introduction de chaque nouvelle notion que leurs **corrigés aident à bien assimiler**.
- La **connaissance des ordres de grandeur** (énergies,...) qui permet de prévoir les propriétés et les réactions des molécules et des solides.

Le programme des deux années est découpé en **trois tomes** :

- Liaisons chimiques et solides – L'atome, D. Weigel.
- Chimie organique, J.-P. Bayle et J.-M. Péchiné.
- Thermodynamique, équilibres, cinétique et chimie métallurgique, B. Dubois.

Mécaniciens, électroniciens, physiciens, thermiciens, ingénieurs d'affaires, biologistes,... y trouveront aussi la **formation rapide en chimie élémentaire** dont ils ont besoin.

Ce deuxième volume de la collection intéressera particulièrement : les étudiants des DEUG en sciences de la vie, en biologie et ceux des IUT de biochimie et de chimie ; les élèves des classes préparatoires aux écoles d'agronomie, vétérinaires ; les étudiants en médecine ; les techniciens et ingénieurs en génie biologique,...

Le but de cet ouvrage est double. Tout d'abord, nous voulons montrer que la chimie organique est une chimie simple, car elle n'utilise que quatre éléments : le carbone, l'hydrogène, l'oxygène et l'azote. Enfin, nous voulons convaincre le lecteur que la chimie organique est avant tout une chimie logique.

Le plan de ce livre aussi est double. Dans une première partie, nous étudions la structure électronique des atomes et des molécules. Puis nous passons en revue les effets électroniques. A la suite, nous exposons une approche logique et claire des transferts électroniques lors de la réaction chimique qui introduisent la notion d'état de transition et d'intermédiaire réactionnel. Enfin, nous présentons des notions très simplifiées de mécanique quantique au travers de la méthode de Hückel. La seconde partie de ce livre, plus classique, explore famille après famille, les réactions mentionnées dans les nouveaux programmes des classes préparatoires.

Chaque notion et chaque réaction nouvelles sont illustrées par de nombreux exercices d'application qui permettent au travers de leurs corrigés de comprendre et de prolonger le cours. Souvent, nous avons essayé de proposer un exercice autour d'une molécule « réelle », un médicament, un arôme... Car la chimie est avant tout une science appliquée.



9 782729 845551

ISBN 2-7298-4555-0

TABLE DES MATIERES

Chapitre I : Forme de Lewis et géométrie moléculaire.

I.1.	La liaison chimique.	1
I.2.	La liaison ionique.	1
I.3.	La liaison covalente.	1
I.4.	Structure de Lewis.	2
I.5.	Charge formelle.	3
I.6.	Electronégativité.	4
I.7.	Forme mésomère.	5
I.8.	Structure de Lewis "réelle" d'une molécule.	7
I.9.	Délocalisation des électrons.	8
I.10.	Méthode VSEPR.	10
I.11.	Valeur réelle des angles de liaison.	11

Chapitre II : Liaison chimique et orbitales moléculaires.

II.1.	Orbitales atomiques.	13
II.2.	Formation d'orbitales moléculaires dans le dihydrogène.	13
II.3.	Formation d'orbitales moléculaires avec l'atome de carbone.	14
II.4.	Correspondance entre hybridation et VSEPR.	18
II.5.	Autres hybridations.	18

Chapitre III : Effets électroniques.

III.1.	Effet inductif.	20
III.2.	Effet mésomère.	21
III.3.	Compétition entre effets inductif et mésomère.	22
III.4.	Propagation de l'effet mésomère.	23
III.5.	Force des acides.	23
III.6.	Force des bases.	25

Chapitre IV : Réactivité des molécules.

IV.1.	Cinétique et mécanismes réactionnels.	27
IV.2.	Théorie de l'état de transition.	27
IV.3.	Contrôle cinétique, contrôle thermodynamique.	29
IV.4.	Intermédiaires réactionnel et cinétique.	29
IV.5.	Réaction globale et réaction élémentaire.	30
IV.6.	Différents types de rupture de liaisons.	30
IV.7.	Espèces réactives.	31
IV.8.	Effet de solvant.	32
IV.9.	Différentes classes de réactions.	33
IV.10.	Transfert électronique et mécanisme.	35
IV.11.	Catalyse acide, catalyse basique.	36

IV.12.	Carbocation.	36
IV.13.	Carbanion.	38
IV.14.	Carboradical.	39

Chapitre V : Nomenclature en chimie organique.

V.1.	Nom d'une molécule organique.	41
V.2.	Nom d'usage.	44

Chapitre VI : Méthodes spectroscopiques.

VI.1.	Introduction à la spectrophotométrie infrarouge.	46
VI.2.	Introduction à la Résonance Magnétique Nucléaire ^1H .	48

Chapitre VII : Stéréoisomérie.

VII.1.	Différents types de projection.	53
VII.2.	Conformation et configuration.	53
VII.3.	Symétrie ou dissymétrie moléculaire.	56
VII.4.	Carbone asymétrique.	56
VII.5.	Configuration absolue.	56
VII.6.	Molécule contenant plus d'un carbone asymétrique.	58
VII.7.	Isomérie optique sans carbone asymétrique.	59
VII.8.	Isomérie Z, E.	60
VII.9.	Relation d'isomérie.	60
VII.10.	Définition de quelques termes utilisés en stéréochimie.	61
VII.11.	Nomenclature stéréochimique.	61

Chapitre VIII : Substitution et élimination nucléophile.

VIII.1.	Mécanisme SN_1 .	62
VIII.2.	Facteurs influençant SN_1 .	63
VIII.3.	Mécanisme SN_2 .	65
VIII.4.	Facteurs influençant SN_2 .	65
VIII.5.	Aspect synthétique des substitutions nucléophiles.	67
VIII.6.	Eliminations.	67
VIII.7.	Facteurs influençant E_1 .	67
VIII.8.	Facteurs influençant E_2 .	69
VIII.9.	Compétition entre substitution et élimination.	70

Chapitre IX : Structure des alcènes.

IX.1.	Méthode de Hückel appliquée à l'éthylène.	71
IX.2.	Calculs de Hückel appliqués au buta-1,3-diène.	73
IX.3.	Calculs de Hückel du radical allyle.	74
IX.4.	Utilisation des orbitales moléculaires appliquée à l'étude de la réactivité. Approximation des orbitales frontières.	76
IX.5.	Réactivité des alcènes.	77

Chapitre X : Réactions des alcènes.

X.1.	Addition électrophile d'un réactif dissymétrique de type H-X.	78
X.2.	Addition électrophile d'un dihalogène sur un alcène.	79
X.3.	Addition radicalaire sur un alcène.	80
X.4.	Hydrogénation catalytique d'un alcène.	81
X.5.	Hydroboration d'un alcène.	82
X.6.	Réaction de Diels-Alder.	83
X.7.	Interprétation de la réaction de Diels-Alder dans l'approximation des orbitales frontières.	84
X.8.	Oxydation d'un alcène : époxydation.	85
X.9.	Oxydation d'un alcène : dihydroxylation <i>syn</i> .	86
X.10.	Oxydation d'un alcène : ozonolyse.	87
X.11.	Oxydation d'un alcène : coupure oxydante de la double liaison.	87
X.12.	Tableau récapitulatif des réactions d'addition sur R-CH=CH_2 .	87

Chapitre XI : Réactions des alcools.

XI.1.	Transformation des alcools en éthers.	88
XI.2.	Transformation des alcools en alcènes.	89
XI.3.	Transformation des alcools en dérivés halogénés.	89
XI.4.	Oxydation des alcools en dérivés carbonyles.	90

Chapitre XII : Réactions des organomagnésiens.

XII.1.	Structure des organomagnésiens.	92
XII.2.	Préparation des organomagnésiens.	92
XII.3.	Réactivité des organomagnésiens.	92
XII.4.	Réaction des organomagnésiens sur les composés à hydrogène mobile.	93
XII.5.	Réaction des organomagnésiens sur les aldéhydes et cétones.	93
XII.6.	Réaction des organomagnésiens sur les esters.	94
XII.7.	Réaction des organomagnésiens sur les chlorures d'acyle.	94
XII.8.	Réaction des organomagnésiens sur le dioxyde de carbone.	95
XII.9.	Réactions des organomagnésiens sur les nitriles.	95
XII.10.	Réactions des organomagnésiens sur les époxydes.	96
XII.11.	Tableau récapitulatif des réactions des organomagnésiens.	96

Chapitre XIII : Les hydrocarbures aromatiques.

XIII.1.	Structure du benzène.	97
XIII.2.	Orbitales moléculaires du benzène.	97
XIII.3.	La bromation du benzène : une substitution électrophile.	98
XIII.4.	Espèces électrophiles réagissant sur le benzène.	99
XIII.5.	Nitration du benzène.	100
XIII.6.	Sulfonation du benzène.	100
XIII.7.	Alkylation de Friedel et Crafts.	100
XIII.8.	Acylation du benzène.	101
XIII.9.	Caractéristiques des réactions de Friedel et Crafts.	101
XIII.10.	La substitution électrophile sur un benzène substitué.	102

XIII.11.	Effet de la substitution sur la réactivité, activation ou désactivation du cycle benzénique.	102
XIII.12.	Effet de la substitution sur la régiosélectivité.	103
XIII.13.	Cas des benzènes di et polysubstitués.	105
XIII.14.	Stratégies de synthèse impliquant la substitution électrophile aromatique.	106

Chapitre XIV : Réactions des amines.

XIV.1.	Propriétés basiques des amines.	109
XIV.2.	Alkylation des amines.	109
XIV.3.	Acylation des amines.	110
XIV.4.	Réaction des amines sur l'acide nitreux.	111
XIV.5.	Diazotation des amines primaires aromatiques.	112

Chapitre XV : Réactions des composés carbonylés.

XV.1.	Etude des orbitales du groupe carbonyle.	114
XV.2.	Réactivité du groupe carbonyle.	114
XV.3.	Réactions des composés carbonylés sur les alcools.	115
XV.4.	Hydrogénation des composés carbonylés.	116
XV.5.	Réactions des composés carbonylés sur les organomagnésiens.	117
XV.6.	Réactions des composés carbonylés sur l'acide cyanhydrique.	117
XV.7.	Equilibre céto-énolique.	117
XV.8.	Réaction d'aldolisation.	119
XV.9.	Réaction de cétolisation.	120
XV.10.	Réaction d'halogénéation.	121
XV.11.	Réaction haloforme.	121
XV.12.	O-alkylation et C-alkylation des cétones.	122
XV.13.	Réactivité des cétones α,β -éthyléniques.	123
XV.14.	Réactions des cétones α,β -éthyléniques sur les organométalliques.	123

Chapitre XVI : Réactions des acides carboxyliques et de leurs dérivés.

XVI.1.	Structure et réactivité.	125
XVI.2.	Réaction d'estérification.	125
XVI.3.	Réaction d'hydrolyse des dérivés d'acide.	127
XVI.4.	Réaction de Réformatsky.	129
XVI.5.	Décarboxylation des β -diacides. Synthèse malonique.	130
XVI.6.	Synthèse des dérivés d'acide.	131

Chapitre XVII : Polymères.

XVII.1.	Polymérisation radicalaire.	132
XVII.2.	Polymérisation cationique.	133
XVII.3.	Polymérisation anionique.	134
XVII.4.	Polymères stéréoréguliers.	135
XVII.5.	Polymères formés par polycondensation.	135