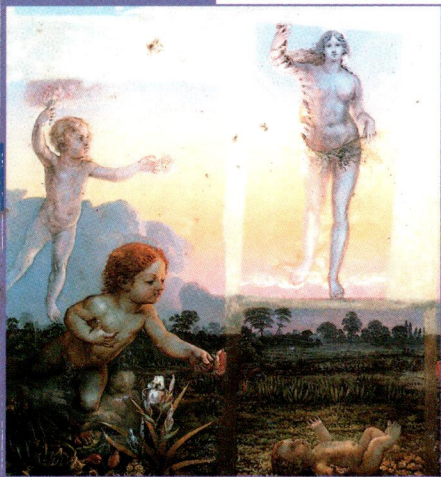




UNIVERSITÉS
CHIMIE

*Traité de
chimie organique*

Éric BROWN



UNIVERSITÉS

Axé principalement sur les seconds cycles scientifiques (école d'ingénieurs, facultés des sciences et de pharmacie), le présent *Traité de chimie organique* s'adresse également aux étudiants des premiers cycles (instituts universitaires de technologie et facultés des sciences), ainsi qu'aux chimistes plus entraînés désireux de rafraîchir leurs connaissances.

Conçu comme un manuel d'étude et aussi de référence, cet ouvrage a pour objectif de présenter l'arsenal méthodologique de base de la chimie organique contemporaine.

Les principales séries de composés organiques sont décrites avec leurs propriétés physiques et chimiques. Des informations sont fournies sur leur toxicité. Des méthodes de préparation, utiles au laboratoire, sont indiquées ainsi que des synthèses industrielles pour les composés les plus simples. Les mécanismes réactionnels sont détaillés au fur et à mesure de leur entrée en scène. Ils font également l'objet d'une présentation synthétique et comparative à la fin de l'ouvrage. Les différents chapitres se terminent par des notes historiques sur la vie de quelques grands chimistes, mais aussi sur l'origine de certains termes scientifiques et sur la découverte de diverses substances d'usage courant. Enfin, ce traité comporte une bibliographie, ainsi qu'un index comptant plus de mille mots-clés.

Préface de Pierre Potier (membre de l'Académie des Sciences)

Éric Brown est professeur de Chimie organique à l'Institut universitaire de technologie du Mans. Il est cofondateur et directeur du service de recherche de Chimie organique de la faculté des sciences du Mans.

Illustration de couverture : Philipp Otto Runge,
Le grand matin (détail), 1809.



ISBN 2-7298-9919-7

SOMMAIRE

CHAPITRE 1 : LA LIAISON COVALENTE EN CHIMIE ORGANIQUE

I. ORBITALES ATOMIQUES ET ORBITALES MOLÉCULAIRES	1
A. Forme des orbitales atomiques <i>s</i> et <i>p</i>	2
B. Orbitales moléculaires (OM)	3
C. Liaisons covalentes σ et π	4
II. HYBRIDATION DU CARBONE	4
A. Hybridation tétraédrique	4
B. Hybridation triangulaire (liaison éthylénique)	5
C. Hybridation linéaire (liaison acétylénique)	6
D. Liaison aromatique	6
E. Remarque complémentaire	7
III. HYBRIDATION DE L'AZOTE ET DE L'OXYGÈNE	7
IV. RÉSONANCE	8
NOTE	10

CHAPITRE 2 : STÉRÉOCHIMIE ET ISOMÉRIE

I. INTRODUCTION	11
II. ISOMÈRES STRUCTURAUX	11
III. ÉNANTIOMÈRES	12
A. Éléments et opérations de symétrie	12
B. La lumière polarisée et le pouvoir rotatoire	12
C. Enantiomérisation	13
IV. ISOMÈRES GÉOMÉTRIQUES	16
V. DIASTÉRÉOMÈRES	17
A. Composés acycliques	17
B. Composés cycliques	18
NOTES	21

CHAPITRE 3 : LES ALCANES

I. DÉFINITION ET NOMENCLATURE	23
A. Alcanes normaux	23
B. Alcanes ramifiés	23

C. Nomenclature rationnelle des alcanes ramifiés	24
D. Degré de substitution d'un atome de carbone	24
II. ÉTAT NATUREL ET PRÉPARATION	24
III. PROPRIÉTÉS PHYSIQUES	25
IV. PROPRIÉTÉS CHIMIQUES	25
A. Halogénéation par le chlore ou le brome	25
B. Oxydation	26
C. Déshydrogénation	27
D. Craquage	28
E. Isomérisation	28
F. Reformage	28
NOTES	29

CHAPITRE 4 : LES CYCLOALCANES

I. DÉFINITIONS ET NOMENCLATURE	31
II. PROPRIÉTÉS CHIMIQUES	31
A. Le cyclopropane et le cyclobutane	31
B. Le cyclohexane	32
C. Cycloalcanes polycycliques	33
NOTES	34

CHAPITRE 5 : LES ALCÈNES

I. DÉFINITION ET NOMENCLATURE	37
II. PROPRIÉTÉS PHYSIQUES ET SPECTROSCOPIQUES	38
III. PROPRIÉTÉS CHIMIQUES	38
A. Additions hétérolytiques	39
B. Additions radicalaires	42
C. Hydrogénation catalytique	43
D. Oxydation	44
E. Hydroboration	51
F. Polymérisation	52
G. Réactions de substitution	54
IV. PRÉPARATION DES ALCÈNES	54
A. Craquage et déshydrogénation des alcanes (pétroles)	54
B. Déshydratation des alcools	54
C. Déshalodéshydrogénation des composés halogénés	55
D. Réaction de Wittig	55
NOTES	56

CHAPITRE 6 : LES DIÈNES CONJUGUÉS

I. CONFIGURATION ÉLECTRONIQUE DU BUTADIÈNE	59
II. PROPRIÉTÉS CHIMIQUES	61
A. Réaction de Diels et Alder	61
B. Addition hétérolytique	64
C. Réduction chimique	65
D. Polymérisation	65
III. PRÉPARATIONS	67
NOTES	68

CHAPITRE 7 : LES ALCYNES

I. DÉFINITION ET NOMENCLATURE	71
II. PROPRIÉTÉS PHYSIQUES ET SPECTROSCOPIQUES	71
III. PROPRIÉTÉS CHIMIQUES	71
A. Stabilité de l'acétylène	71
B. Réactions d'addition	72
C. Hydrogénation catalytique	74
D. Réduction chimique	75
E. Propriétés particulières de l'acétylène et des alcynes terminaux	75
F. Isomérisation	77
IV. PRÉPARATIONS DES ALCYNES	77
A. Préparations de l'acétylène	77
B. Préparations des alcynes mono et disubstitués	78
NOTES	78

CHAPITRE 8 : LES DÉRIVÉS HALOGÉNÉS

I. DÉFINITION ET NOMENCLATURE	81
II. PROPRIÉTÉS PHYSIQUES ET BIOLOGIQUES	82
III. PROPRIÉTÉS CHIMIQUES	82
A. Réactions de substitution nucléophile	82
B. Réactions de β -élimination	86
C. Réaction de substitution nucléophile allylique	88
D. Cas des halogénures vinyliques et aromatiques	89
E. Préparation de composés organométalliques	89
F. Réduction des dérivés halogénés	90
IV. PRÉPARATIONS DES DÉRIVÉS CHLORÉS, BROMÉS ET IODÉS	90
A. Dérivés halogénés saturés	90
B. Dérivés halogénés vinyliques	91

C. Dérivés halogénés aromatiques	92
V. PRÉPARATIONS ET PROPRIÉTÉS DES DÉRIVÉS FLUORÉS	92
A. Fluorochlorométhanés	92
B. Tétrafluoréthylène	93
C. Fluorure de vinyle	93
D. Fluorures d'aryle	93
NOTES	94

CHAPITRE 9 : LES COMPOSÉS ORGANOMÉTALLIQUES

I. GÉNÉRALITÉS	99
II. PRÉPARATIONS DES ORGANOMAGNÉSIENS	99
A. L'halogène du dérivé halogéné R-X est lié à un carbone sp^3	100
B. L'halogène du dérivé R-X est lié à un carbone sp^2	100
III. PROPRIÉTÉS CHIMIQUES DES ORGANOMAGNÉSIENS	100
A. Propriétés basiques	100
B. Réactions d'alkylation	101
C. Action sur les composés carbonylés	101
D. Réaction avec les nitriles	105
E. Réaction avec les époxydes	106
F. Réaction avec les orthoesters	106
IV. PRÉPARATION DES ORGANOLITHIENS	106
V. PROPRIÉTÉS CHIMIQUES DES ORGANOLITHIENS	108
A. Réaction avec les composés carbonylés	108
B. Réaction avec le dioxyde de carbone	109
C. Réaction avec les acides carboxyliques	109
D. Réaction avec les amides tertiaires	110
VI. PRÉPARATION ET PROPRIÉTÉS CHIMIQUES DES ORGANOZINCIQUES	110
VII. PRÉPARATION ET PROPRIÉTÉS CHIMIQUES DES ORGANOCADMIENS	112
VIII. PRÉPARATION DES ORGANOCUIVREUX ET DES CUPRATES	112
IX. PROPRIÉTÉS CHIMIQUES DES ORGANOCUIVREUX ET DES CUPRATES	113
A. Réaction d'Ullmann	113
B. Addition conjuguée sur les cétones α,β -éthyléniques	114
C. Alkylation par les dérivés halogénés	115
D. Organocupration des alcynes	116
E. Réactions diverses	117
X. COMPARAISON DES PROPRIÉTÉS CHIMIQUES DES DIFFÉRENTES CLASSES DE COMPOSÉS ORGANOMÉTALLIQUES	117
A. Réaction avec les acides protoniques et avec les composés à hydrogène mobile	117
B. Réaction avec les cétones saturées	117

C. Réaction avec les cétones α,β -éthyléniques	118
D. Réaction avec les esters	118
E. Réaction avec les chlorures d'acides	118
F. Réaction avec le dioxyde de carbone	119
G. Réaction avec les sels d'acides carboxyliques	119
H. Réaction avec les époxydes	119
I. Réaction avec les dérivés halogénés	119
J. Réaction avec les alcynes terminaux	120
K. Réaction avec les hydrocarbures aromatiques	120
NOTES	120

CHAPITRE 10 : LES ALCOOLS

I. DÉFINITION ET NOMENCLATURE	125
II. PROPRIÉTÉS PHYSIQUES ET SPECTROSCOPIQUES	126
III. PROPRIÉTÉS CHIMIQUES	127
A. Mobilité de l'hydrogène de l'hydroxyle	127
B. Estérification des acides carboxyliques. Hydrolyse et saponification des esters	129
C. Réaction avec les acides minéraux	133
D. Réaction avec le chlorure de thionyle et les trihalogénures de phosphore	134
E. Réaction avec les aldéhydes et les cétones	135
F. Réaction avec les éthers vinyliques	136
G. Déshydratation	137
H. Déshydrogénation et oxydation	139
IV. PRÉPARATIONS DES ALCOOLS	140
A. Hydratation des alcènes	140
B. Hydroboration-oxydation des alcènes	141
C. Hydrolyse de dérivés halogénés	141
D. Hydrogénation catalytique ou réduction chimique des aldéhydes et des cétones	141
E. Réduction des acides et des esters au moyen de l'aluminohydrure de lithium	143
F. Réaction d'un organomagnésien sur un aldéhyde, une cétone, un ester ou un chlorure d'acide	143
NOTES	143

CHAPITRE 11 : LE BENZÈNE ET LES ARÈNES

I. DÉFINITION ET NOMENCLATURE	147
II. PROPRIÉTÉS PHYSIQUES ET SPECTROSCOPIQUES	148
III. PROPRIÉTÉS CHIMIQUES	149
A. Oxydation	149
B. Réactions d'addition	151
C. Formation de la liaison biaryle	153
D. Halogénéation des alkylbenzènes au niveau de la chaîne latérale	153
E. Les réactions de substitution électrophile sur le cycle aromatique	154

F. Halogénéation dans le cycle	158
G. Nitration	159
H. Sulfonation	162
I. Les réactions de Friedel et Crafts	165
IV. PRÉPARATIONS	170
A. Pyrolyse du charbon	171
B. Reformage catalytique des pétroles	171
C. Préparation de composés aromatiques substitués	172
NOTES	173

CHAPITRE 12 : LES PHÉNOLS

I. DÉFINITION ET NOMENCLATURE	177
II. PROPRIÉTÉS PHYSIQUES ET PHYSIOLOGIQUES	178
III. PROPRIÉTÉS CHIMIQUES	178
A. Préparation et propriétés des phénolates. Formation d'éthers	178
B. Réactions d'estérification	180
C. Remplacement de l'hydroxyle par un halogène	180
D. Oxydation	181
E. Hydrogénation catalytique	181
F. Substitution électrophile sur le cycle	182
G. Préparation de phtaléines	187
IV. PRÉPARATIONS DES PHÉNOLS	188
A. Hydrolyse des halogénures d'aryle	188
B. Préparation industrielle du phénol par le procédé au cumène	188
C. Fusion alcaline des acides arènesulfoniques	189
D. Désamination nitreuse d'amines aromatiques primaires	190
NOTES	190

CHAPITRE 13 : LES ALDÉHYDES ET LES CÉTONES

I. DÉFINITION ET NOMENCLATURE	195
A. Nomenclature des aldéhydes	195
B. Nomenclature des cétones	196
II. PROPRIÉTÉS PHYSIQUES	196
III. PROPRIÉTÉS CHIMIQUES	197
A. Réduction	198
B. Oxydation	200
C. Oxydoréduction	202
D. Polymérisation des aldéhydes	203
E. Propriétés électrophiles	204
F. Réactions liées à la mobilité des hydrogènes en α du carbonyle	215

IV. PRÉPARATIONS DES ALDÉHYDES	220
A. Ozonolyse des alcènes	220
B. Oxydation ménagée des alcools primaires	220
C. Réduction ménagée des chlorures d'acide	220
D. Formylation de dérivés organométalliques	220
V. PRÉPARATIONS DES CÉTONES	221
A. Ozonolyse des alcènes	221
B. Oxydation d'alcools secondaires	221
C. Acylation de composés organométalliques	222
D. Synthèse acétylacétique	222
E. Synthèse au moyen de la condensation de Claisen	223
F. Préparation des phénones	223
G. Préparations industrielles de l'acétone	224
NOTES	224

CHAPITRE 14 : LES ACIDES CARBOXYLIQUES ET LES FONCTIONS DÉRIVÉES

I. DÉFINITIONS ET NOMENCLATURES	229
A. Les acides carboxyliques	229
B. Les esters	231
C. Les chlorures d'acides	232
D. Les anhydrides d'acides	232
E. Les cétones	233
F. Les amides	233
G. Les nitriles	233
H. Les azotures d'acyle	234
I. Les isocyanates d'alkyle et d'aryle	234
II. PROPRIÉTÉS PHYSIQUES ET SPECTROSCOPIQUES	234
A. Les acides carboxyliques	234
B. Les esters	235
C. Les chlorures d'acides	235
D. Les anhydrides d'acides	235
E. Les amides	235
F. Les nitriles	236
G. Les isocyanates d'alkyle et d'aryle	236
III. PROPRIÉTÉS CHIMIQUES	236
A. Propriétés acides	236
B. Halogénéation en α du groupe CO_2H	238
C. Oxydation	239
D. Réduction	239
E. Réactions liées au départ du groupement carboxylique	239
F. Réaction avec les organolithiens	242
G. Préparation des esters	242
H. Propriétés des esters	243
I. Préparation des chlorures d'acides	246
J. Propriétés des chlorures d'acides	247
K. Préparation des anhydrides d'acides	253
L. Propriétés des anhydrides d'acides	254

M. Les cétones	257
N. Préparations et propriétés des amides	258
O. Synthèse des nitriles	261
P. Propriétés des nitriles	262
Q. Préparations et propriétés des azotures d'alcyle et des isocyanates d'alkyle et d'aryle	265
IV. PRÉPARATIONS DES ACIDES CARBOXYLIQUES	267
A. Saponification des esters	267
B. Hydrolyse acide ou alcaline des amides	267
C. Oxydation des alcools primaires et des aldéhydes	267
D. Oxydation des alcènes	268
E. Carbonatation des organomagnésiens	268
F. Hydrolyse des nitriles	268
G. Homologation d'acides (réaction d'Arndt-Eistert)	268
H. Synthèse malonique	268
NOTES	269

CHAPITRE 15 : LES CONDENSATIONS ALCALINES

I. ALDOLISATION, CÉTOLISATION ET CROTONISATION	277
A. Autocondensation de l'acétaldéhyde	279
B. Condensation mixte de l'acétaldéhyde et du formaldéhyde	279
C. Autocondensation de l'acétone	280
D. Crotonisation intramoléculaire de δ -dicétones	280
II. CONDENSATION DE CLAISEN	281
III. CONDENSATION DE DIECKMANN	283
IV. CONDENSATION DE CLAISEN MIXTE	284
A. Synthèse de l'acétylacétone	285
B. Synthèse du dibenzoylméthane	285
C. Condensation mixte avec le formiate d'éthyle	285
D. Condensation mixte avec le carbonate de diéthyle	286
E. Condensation mixte avec l'oxalate de diméthyle	287
V. CONDENSATION DE STOBBE	287
VI. CONDENSATION DE KNOEVENAGEL	289
VII. CONDENSATION DE PERKIN	291
VIII. CONDENSATION DE THORPE-ZIEGLER	291
IX. CONDENSATION DE HENRY	293
X. RÉACTION DE BAYLIS-HILLMAN	294
NOTES	295

CHAPITRE 16 : LES DÉRIVÉS NITRÉS

I. DÉFINITION ET NOMENCLATURE	299
II. PROPRIÉTÉS PHYSIQUES	299
III. PROPRIÉTÉS CHIMIQUES DES NITROALCANES	300
A. Tautomérie	300
B. Réduction	300
C. Réaction de Henry	300
D. Réactions d'addition conjuguée	301
VI. PROPRIÉTÉS CHIMIQUES DES NITROARÈNES	302
A. Arylamines	302
B. <i>N</i> -Arylhydroxylamines	304
C. Azoarènes	304
D. Hydrazoarènes	304
V. PRÉPARATIONS	305
A. Nitroalcanes	305
B. Nitroarènes	306
NOTES	306

CHAPITRE 17 : LES AMINES ET LES α -AMINOACIDES

I. DÉFINITION ET NOMENCLATURE DES AMINES	311
II. PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DES AMINES	313
III. PROPRIÉTÉS CHIMIQUES DES AMINES	313
A. Propriétés basiques	314
B. Mobilité de l'hydrogène lié à l'azote	315
C. Oxydation	316
D. Propriétés nucléophiles	316
E. Réaction avec l'acide nitreux	323
IV. PRÉPARATIONS DES AMINES	326
A. Synthèse de Hofmann	326
B. Synthèse de Gabriel	326
C. Amination des alcools	326
D. Hydrogénolyse d'azotures d'alkyle	327
E. Amination de composés carbonylés	327
F. Méthylation à l'azote des amines primaires et secondaires	328
G. Réduction des amides	328
H. Réduction des oximes	329
I. Dégradation de Hofmann des amides primaires	329
J. Réduction des nitriles	329
K. Réduction des dérivés nitrés	329

V. LES α -AMINOACIDES	330
A. Définition et état naturel	330
B. Point isoélectrique	331
C. Estérification	332
D. N-Acylation	332
E. Synthèse peptidique	334
NOTES	335

CHAPITRE 18 : LES SELS D'ARÈNEDIAZONIUM

I. GÉNÉRALITES	343
II. PROPRIÉTÉS CHIMIQUES	344
A. Hydrolyse en milieu acide	344
B. Réduction	344
C. Réactions de Sandmeyer et réactions apparentées	345
D. Préparation et transposition des diaryltriazènes	346
E. Réactions de copulation - Colorants azoïques	347
NOTES	352

CHAPITRE 19 : LA PRÉPARATION DE COMPOSÉS
ÉNANTIOMÉRIQUEMENT PURS

I. INTRODUCTION	357
II. DÉDOUBLEMENT DES RACÉMIQUES	359
A. Dédoublément des bases racémiques	359
B. Dédoublément des acides racémiques	361
C. Dédoublément des alcools racémiques	364
III. SYNTHÈSE ASYMÉTRIQUE AVEC AUXILIAIRE CHIRAL	364
A. L'auxiliaire chiral est porté par la molécule où doit être créé un carbone stéréogénique	365
B. L'auxiliaire chiral est porté par le réactif attaquant la molécule prochirale	367
C. L'auxiliaire chiral est utilisé en quantité catalytique	368
D. Quelques composés utilisables comme auxiliaires chiraux	369
IV. LA SYNTHÈSE ASYMÉTRIQUE PAR VOIE BIOLOGIQUE	370
A. Les enzymes	370
B. Synthèse asymétrique à l'aide d'enzymes isolées	371
C. Synthèse asymétrique au moyen de microorganismes	371
D. Utilisation d'enzymes ou de microbes fixés sur support macromoléculaire	372
NOTES	373

CHAPITRE 20 : COMPLÉMENTS SUR LES MÉCANISMES RÉACTIONNELS

I. DIAGRAMMES ÉNERGÉTIQUES DES RÉACTIONS CHIMIQUES	379
II. ÉTUDE DES ESPÈCES RÉACTIVES	381
A. Les carbanions	381
B. Les carbocations	383
C. Les radicaux libres	385
D. Les carbènes	387
E. Hyperconjugaison	388
F. Dureté et mollesse des acides et des bases	389
G. Electrophiles et nucléophiles	391
III. RÉACTIONS HÉTÉROLYTIQUES	392
A. Additions électrophiles	392
B. Additions nucléophiles	394
C. Substitutions nucléophiles	396
D. Réactions de β -élimination	402
E. Autres types de réactions d'élimination	408
F. Substitution électrophile aromatique : S_EAr	409
G. Substitution nucléophile aromatique : S_NAr	412
H. Aromaticité	413
I. Les transpositions	415
J. Les réactions en chaînes cationiques	419
K. Les réactions de fragmentation	420
L. Importance du rôle joué par les solvants	420
IV. RÉACTIONS HOMOLYTIQUES	423
A. Photolyse de composés carbonylés	424
B. Réaction d'électrolyse de Kolbe	424
C. Halogénéation des alcanes	424
D. Addition radicalaire du bromure d'hydrogène aux alcènes terminaux	426
E. Polymérisation vinylique	427
V. RÉACTIONS PAR TRANSFERT ÉLECTRONIQUE CIRCULAIRE CONCERTÉ À SIX CENTRES	428
NOTES	431
 BIBLIOGRAPHIE SCIENTIFIQUE	 437
BIBLIOGRAPHIE HISTORIQUE	439
INDEX DES NOMS PROPRES	443
INDEX GÉNÉRAL	447