

# Table des matières

<b>I</b>	<b>Structure</b>	<b>11</b>
<b>1</b>	<b>De la substance aux molécules</b>	<b>13</b>
1.1	Du mélange au corps pur . . . . .	13
1.2	Du corps pur à la molécule . . . . .	14
<b>2</b>	<b>Molécules : Structure et implications</b>	<b>17</b>
2.1	Représentation des molécules . . . . .	17
2.1.1	L'information de composition moléculaire : la formule brute . . . . .	17
2.1.2	L'information de topologie moléculaire : la formule de constitution . . . . .	17
2.1.3	L'information tridimensionnelle . . . . .	18
2.2	Les isoméries . . . . .	20
2.2.1	Isoméries de constitution . . . . .	20
2.2.2	Stéréoisoméries : première approche . . . . .	21
2.3	Éléments de nomenclature . . . . .	22
2.3.1	Lier un nom à une structure plane – Nommer le squelette et les fonctions . . . . .	22
2.3.2	Lier un nom à une structure tridimensionnelle – Nommer les stéréoisomères : l'approche de Cahn, Ingold et Prelog . . . . .	23
2.3.3	Autres systèmes de nomenclature . . . . .	27
2.4	Retour sur la stéréoisomérisation . . . . .	29
2.4.1	Chiralité . . . . .	29
2.4.2	Énantiomérie . . . . .	30
2.4.3	Diastéréoisomérisation . . . . .	30
2.4.4	Relations d'énantiomérie/diastéréoisomérisation . . . . .	30
2.4.5	Épimérie . . . . .	31
2.4.6	Relations structure-propriétés des isomères . . . . .	31
<b>3</b>	<b>Molécules : Énergie et implications</b>	<b>39</b>
3.1	Les molécules : des objets déformables en mouvement . . . . .	39
3.1.1	L'énergie de cohésion des molécules : l'énergie potentielle . . . . .	39
3.1.2	À l'origine des mouvements moléculaires : l'énergie cinétique . . . . .	40
3.1.3	Un cas générique de déformation moléculaire : la rotation interne de la molécule d'éthane . . . . .	41
3.2	Facteurs déterminant l'énergie des états . . . . .	42
3.2.1	L'encombrement stérique . . . . .	42
3.2.2	L'effet inductif . . . . .	45

3.2.3	L'effet mésomère . . . . .	46
3.2.4	L'aromaticité . . . . .	50
3.2.5	Tensions de cycles . . . . .	50
3.2.6	Un exemple de liaison spécifique : la liaison hydrogène . . . . .	51
3.2.7	Le solvant . . . . .	52
<b>II</b>	<b>Réactivité</b>	<b>53</b>
<b>4</b>	<b>Fondamentaux en réactivité</b>	<b>55</b>
4.1	Squelette et fonctions . . . . .	55
4.2	Conventions de représentation . . . . .	56
4.3	Sur la piste des mécanismes . . . . .	57
<b>5</b>	<b>Les fonctions monovalentes</b>	<b>61</b>
5.1	Les dérivés halogénés . . . . .	62
5.1.1	Définitions . . . . .	62
5.1.2	Caractéristiques physiques . . . . .	63
5.1.3	Présentation générale de la réactivité des dérivés halogénés . . . . .	63
5.1.4	Les substitutions nucléophiles comme illustrations des propriétés électrophiles des dérivés halogénés . . . . .	63
5.1.5	Les éliminations comme illustrations des propriétés électrophiles des dérivés halogénés . . . . .	69
5.1.6	Synthèse d'organométalliques . . . . .	72
5.2	Les alcools . . . . .	73
5.2.1	Définitions . . . . .	73
5.2.2	Caractéristiques physiques . . . . .	73
5.2.3	Présentation générale de la réactivité des alcools . . . . .	73
5.2.4	Propriétés acido-basiques des alcools . . . . .	74
5.2.5	Propriétés nucléophiles des alcools et des alcoolates . . . . .	76
5.2.6	Propriétés électrophiles des alcools et de leurs acides conjugués . . . . .	77
5.2.7	Réactions d'oxydo-réduction . . . . .	80
5.3	Les amines . . . . .	81
5.3.1	Définitions . . . . .	81
5.3.2	Caractéristiques physiques . . . . .	81
5.3.3	Présentation générale de la réactivité des amines . . . . .	82
5.3.4	Propriétés acido-basiques des amines . . . . .	83
5.3.5	Propriétés nucléophiles des amines . . . . .	83
5.3.6	Propriétés électrophiles des ions ammoniums . . . . .	85
<b>6</b>	<b>Les alcènes comme hydrocarbures insaturés</b>	<b>87</b>
6.1	Définitions . . . . .	88
6.2	Caractéristiques physiques . . . . .	88
6.3	Présentation générale de la réactivité des alcènes . . . . .	89
6.4	Manifestations de la nucléophilie des alcènes . . . . .	90
6.4.1	Addition des dihalogènes $X_2$ . . . . .	91
6.4.2	Addition des acides halogénés $HX$ . . . . .	93
6.4.3	Addition de l'eau en milieu acide . . . . .	95
6.4.4	Hydrogénation catalytique des alcènes . . . . .	96

6.5	Réactions d'oxydation des alcènes . . . . .	98
6.5.1	Réaction d'époxydation des alcènes . . . . .	98
6.5.2	Réaction d'ozonolyse des alcènes . . . . .	99
<b>7</b>	<b>Les fonctions divalentes</b>	<b>101</b>
7.1	Définitions . . . . .	101
7.2	Propriétés physiques . . . . .	101
7.3	Présentation générale de la réactivité des dérivés carbonylés . . . . .	102
7.4	Additions nucléophiles sur les dérivés carbonylés . . . . .	103
7.4.1	Synthèse des cyanhydrines . . . . .	103
7.4.2	Addition nucléophile des dérivés organométalliques . . . . .	104
7.4.3	Réduction des dérivés carbonylés par les hydrures mixtes . . . . .	105
7.4.4	Synthèse des hydrates et des acétals . . . . .	106
7.4.5	Synthèse des imines . . . . .	109
7.5	Réactions dues à la mobilité de proton $\alpha$ . . . . .	110
7.5.1	Formation des énols et énolates . . . . .	110
7.5.2	Alkylation des énolates . . . . .	111
7.5.3	Additions nucléophiles des énols et énolates sur les dérivés carbonylés	112
<b>8</b>	<b>Les fonctions trivalentes</b>	<b>117</b>
8.1	Définitions . . . . .	117
8.2	Propriétés physiques . . . . .	118
8.3	Réactivité des dérivés carboxylés . . . . .	118
8.4	Propriétés acido-basiques des dérivés carboxylés . . . . .	119
8.4.1	Propriétés acides des acides carboxyliques . . . . .	119
8.4.2	Propriétés basiques des amides . . . . .	120
8.5	Additions nucléophiles sur les dérivés carboxylés . . . . .	120
8.5.1	Réactions d'estérification/hydrolyse en milieu acide . . . . .	120
8.5.2	Hydrolyse des esters et des amides en milieu basique . . . . .	122
8.5.3	Réaction de transestérification en milieu acide . . . . .	123
8.5.4	Transestérification des esters en milieu basique . . . . .	124
8.5.5	Réaction des alcools et des amines avec les chlorures d'acyle et les anhydrides d'acides . . . . .	125
8.5.6	Attaque des organomagnésiens sur les esters carboxyliques . . . . .	127
8.5.7	Réduction des esters carboxyliques par le tétrahydroaluminure de lithium . . . . .	127
8.6	Réactions dues à la mobilité de proton $\alpha$ . . . . .	128
8.6.1	Réactions impliquant la mobilité d'un atome d'hydrogène en $\alpha$ du carboxyle . . . . .	129
8.6.2	Décarboxylation des acides carboxyliques . . . . .	130
<b>III</b>	<b>Appendices</b>	<b>133</b>
<b>A</b>	<b>Calcul du nombre d'insaturations</b>	<b>135</b>
<b>B</b>	<b>Organigramme de l'isomérisation</b>	<b>137</b>
<b>C</b>	<b>Chiralité, activité optique et symétrie</b>	<b>139</b>

<b>D Diagrammes d'énergie</b>	<b>141</b>
D.1 Notion de diagramme d'énergie . . . . .	141
D.2 Compétition SN1/SN2 . . . . .	142
<b>E Ouverture des époxydes</b>	<b>145</b>
E.1 Ouverture des époxydes en milieu acide . . . . .	145
E.2 Ouverture des époxydes en milieu basique . . . . .	146
<b>F Les alcynes</b>	<b>149</b>
F.1 Définition . . . . .	149
F.2 Caractéristiques physiques . . . . .	149
F.3 Présentation générale de la réactivité des alcynes . . . . .	150
F.4 Manifestations de la nucléophilie des alcynes . . . . .	150
F.4.1 Addition des dihalogènes $X_2$ . . . . .	150
F.4.2 Addition de l'eau . . . . .	151
F.4.3 Autres additions sur la triple liaison . . . . .	152
<b>G Le benzène et ses dérivés</b>	<b>155</b>
G.1 Le caractère aromatique . . . . .	155
G.2 Caractéristiques physiques . . . . .	156
G.3 Présentation générale de la réactivité . . . . .	157
G.4 Manifestations de la nucléophilie du benzène . . . . .	158
G.4.1 Halogénations . . . . .	159
G.4.2 Nitrations . . . . .	159
G.4.3 Sulfonations . . . . .	160
G.4.4 Alkylations de Friedel-Crafts . . . . .	161
G.4.5 Acylations de Friedel-Crafts . . . . .	163
G.5 Les dérivés monosubstitués du benzène . . . . .	164
G.5.1 Position du problème . . . . .	164
G.5.2 Étude d'un exemple : la réaction de nitration . . . . .	164
G.5.3 Interprétation . . . . .	165
G.5.4 Conclusion : Énoncé des règles de Holleman . . . . .	168