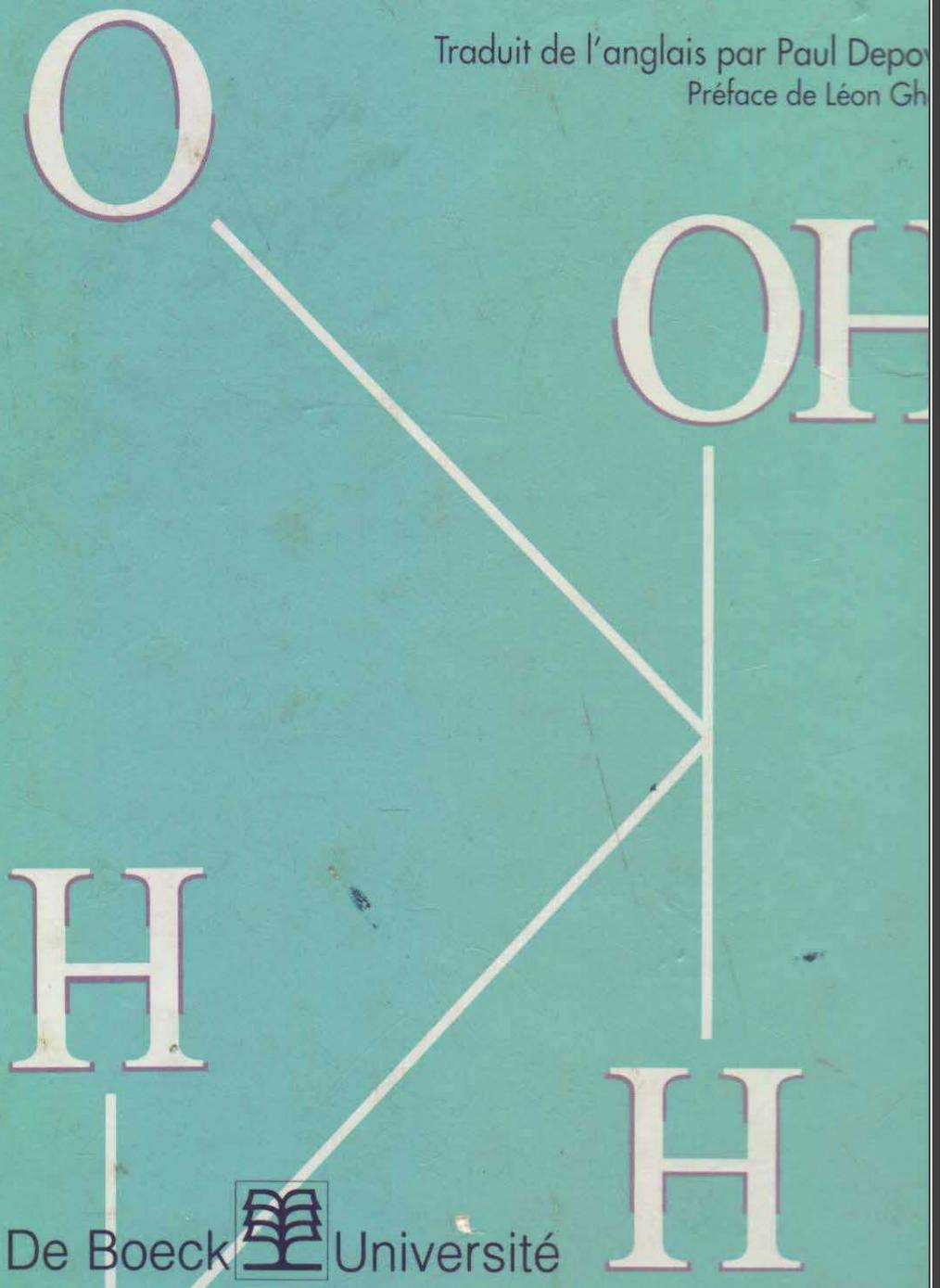


B. 54 - 47
EX. 1

TRAITÉ DE
**chimie
organique**

VOLLHARDT

Traduit de l'anglais par Paul Depo
Préface de Léon Gh



De Boeck  Université

Table des matières

CHAPITRE 1

Structures et liaisons au sein des molécules organiques

- 1 1.1 Introduction et tour d'horizon
- 4 1.2 Une vue simplifiée de la liaison : forces de Coulomb
- 6 1.3 Liaisons ioniques et covalentes
- 13 1.4 Le modèle de liaison par paire de points électroniques : structures de Lewis
- 17 1.5 Structures de résonance
- 20 1.6 Une description des électrons entourant le noyau selon la mécanique quantique : orbitales atomiques
- 27 1.7 Liaison par recouvrement d'orbitales atomiques : orbitales moléculaires
- 30 1.8 Liaison dans les molécules complexes : orbitales hybrides
- 35 1.9 Composition, structure et formules des molécules organiques

CHAPITRE 2

Alcanes : molécules dépourvues de groupes fonctionnels

- 46 2.1 Le groupe fonctionnel : centre de la réactivité
- 50 2.2 Les alcanes non-ramifiés et les alcanes ramifiés
- 53 2.3 La nomenclature des alcanes
- 58 2.4 Propriétés physiques des alcanes
- 62 2.5 Les molécules ne sont pas rigides : la rotation interconvertit les conformères
- 69 2.6 Cinétique et thermodynamique de la conformérie et des réactions simples

CHAPITRE 3

Les réactions des alcanes : pyrolyse et énergies de dissociation, combustion et contenu calorifique, halogénéation par radicaux libres, et réactivité relative

- 82 3.1 La force des liaisons au sein des alcanes : pyrolyse
- 84 3.2 La structure des radicaux alkyle et l'hyperconjugaison
- 86 3.3 Pétrole et craquage des hydrocarbures : un exemple de pyrolyse
- 89 3.4 Combustion des alcanes
- 94 3.5 L'halogénéation du méthane
- 101 3.6 La chloration des alcanes supérieurs : réactivité relative et sélectivité
- 105 3.7 Sélectivité lors de l'halogénéation des alcanes par le fluor ou le brome
- 106 3.8 Particularités de synthèse dans les halogénations par radicaux libres

TABLE DES
MATIÈRES

CHAPITRE 4

Alcanes cycliques

- 114 4.1 Noms et propriétés physiques des cycloalcanes
 117 4.2 Tension de cycle et structure des cycloalcanes
 121 4.3 Cyclohexane, un cycloalcane sans tension de cycle?
 125 4.4 Cyclohexanes substitués
 130 4.5 Cycloalcanes supérieurs
 131 4.6 Alcanes polycycliques
 133 4.7 Molécules carbocycliques naturelles

CHAPITRE 5

Stéréoisomérisation

- 147 5.1 Molécules chirales
 151 5.2 Activité optique
 155 5.3 Configuration absolue : les règles séquentielles *R,S*
 161 5.4 Projections de Fischer
 163 5.5 Molécules présentant plusieurs centres d'asymétrie : diastéréoisomères
 170 5.6 Stéréochimie et réactions chimiques
 176 5.7 Résolution d'un racémique : la séparation des énantiomères

CHAPITRE 6

Les propriétés et réactions des halogénoalcanes : substitution nucléophile bimoléculaire

- 188 6.1 La nomenclature des halogénoalcanes
 189 6.2 Les propriétés physiques des halogénoalcanes
 191 6.3 Substitution nucléophile : introduction et étendue du sujet
 194 6.4 Une première approche du mécanisme de la substitution nucléophile : études cinétiques
 199 6.5 Attaque frontale ou dorsale? La stéréochimie de la réaction S_N2
 201 6.6 Conséquences chimiques de l'inversion dans les réactions S_N2
 204 6.7 Influence de la structure du groupe sortant sur la vitesse de la substitution nucléophile
 212 6.8 Influence de la nature et de la structure du nucléophile sur la vitesse de la substitution nucléophile
 217 6.9 Influence de la structure du substrat sur la vitesse de la substitution nucléophile
 222 6.10 Effets des solvants aprotiques

CHAPITRE 7

Autres réactions des halogénoalcanes : substitution unimoléculaire et réactions parallèles d'élimination

- 234 7.1 Solvolysation des halogénoalcanes tertiaires
 235 7.2 Mécanisme de la solvolysation des halogénoalcanes tertiaires : substitution nucléophile unimoléculaire
 241 7.3 Influence de la structure du substrat sur la vitesse d'une réaction S_N1 : la stabilité des carbocations
 245 7.4 Élimination unimoléculaire : $E1$
 248 7.5 Élimination bimoléculaire : $E2$

CHAPITRE 8

La formation du groupe fonctionnel hydroxyle : propriétés des alcools et stratégie de synthèse pour les préparer

- 267 8.1 La nomenclature des alcools
270 8.2 Structure et propriétés physiques des alcools
273 8.3 Les alcools sont à la fois acides et basiques
276 8.4 La synthèse des alcools
283 8.5 Réactifs organométalliques contenant du lithium ou du magnésium : sources de carbone nucléophile
288 8.6 Réactifs organométalliques contenant du magnésium ou du lithium employés dans la synthèse des alcools
290 8.7 Alcools plus complexes : une introduction à la stratégie de la synthèse

CHAPITRE 9

Les réactions des alcools et la chimie des éthers

- 308 9.1 La préparation des alkoxydes et des carbocations
312 9.2 Réarrangements des carbocations
319 9.3 Esters à partir d'alcools
323 9.4 Oxydation des alcools : préparation des aldéhydes et des cétones
326 9.5 Substitutions nucléophiles dues à l'oxygène de la fonction alcool : synthèse de Williamson et autres synthèses des éthers
335 9.6 Les réactions des oxacyclopropanes
338 9.7 Analogues soufrés des alcools et des éthers : thiols et sulfures
342 9.8 Propriétés physiologiques et autres, usages de certains alcools et éthers

CHAPITRE 10

La déduction des structures par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire

- 359 10.1 Qu'est-ce que la spectroscopie?
362 10.2 Résonance magnétique nucléaire du proton
368 10.3 Des hydrogènes différents résonnent à différentes intensités de champ : le déplacement chimique du proton
375 10.4 Des hydrogènes chimiquement équivalents présentent le même déplacement chimique
382 10.5 Couplage spin-spin : l'interaction des hydrogènes voisins non équivalents
391 10.6 Couplage spin-spin : complications
399 10.7 Résonance magnétique nucléaire du carbone 13

CHAPITRE 11

Alcènes : hydrocarbures contenant des doubles liaisons

- 417 11.1 La nomenclature des alcènes
421 11.2 Structure et liaisons au sein des alcènes
426 11.3 La liaison double provoque un déblindage caractéristique : résonance magnétique nucléaire des alcènes
433 11.4 La stabilité relative des liaisons doubles : chaleurs d'hydrogénation
436 11.5 La préparation des alcènes au départ des halogénoalcane et des sulfonates d'alkyle : réexamen de l'élimination bimoléculaire
441 11.6 L'obtention des alcènes par déshydratation des alcools

TABLE DES
MATIÈRES

CHAPITRE 12

Les réactions des alcènes

- 459 12.1 La possibilité thermodynamique de réaliser des réactions d'addition
- 460 12.2 L'hydrogénation catalytique des alcènes
- 464 12.3 Le caractère basique et nucléophile de la liaison π : additions électrophiles
- 477 12.4 Transformation des alcènes en dérivés fonctionnels — et ce, de manière régiosélective et stéréospécifique — par hydroboration
- 480 12.5 Oxydation des alcènes par des oxydants électrophiles
- 487 12.6 Additions des radicaux libres aux alcènes : formation d'un produit selon la règle anti-Markovnikov
- 490 12.7 Dimérisation, oligomérisation et polymérisation des alcènes
- 497 12.8 Ethène : une molécule fondamentale dans l'industrie chimique
- 498 12.9 Les alcènes dans la nature : les phéromones des insectes

CHAPITRE 13

Alcynes : la liaison triple carbone-carbone

- 517 13.1 La nomenclature des alcynes
- 518 13.2 Structure et liaisons au sein des alcynes
- 521 13.3 La liaison triple blinde les hydrogènes des alcynes : résonance magnétique nucléaire des alcynes
- 524 13.4 La stabilité de la liaison triple
- 528 13.5 La préparation des alcynes
- 533 13.6 Réactions des alcynes : la réactivité relative des deux liaisons π
- 545 13.7 L'éthyne : un produit de base de l'industrie chimique
- 548 13.8 Alcynes naturels et physiologiquement actifs

CHAPITRE 14

Les systèmes π délocalisés et leur étude par spectroscopie ultraviolette et visible

- 563 14.1 Recouvrement de trois orbitales p adjacentes : résonance du système propène-2 yle (allyle)
- 568 14.2 Les conséquences de la délocalisation : la chimie du système propène-2 yle (allyle)
- 575 14.3 Deux liaisons doubles avoisinantes : diènes conjugués
- 582 14.4 Délocalisation au travers de plus que deux liaisons π : conjugaison étendue et cas du benzène
- 585 14.5 Les systèmes π conjugués peuvent subir des transformations inhabituelles : cycloadditions et réactions électrocycliques
- 599 14.6 Polymérisation des diènes conjugués
- 603 14.7 Spectres électroniques : spectroscopie ultraviolette et visible

CHAPITRE 15

Aldéhydes et cétones : la fonction carbonyle

- 623 15.1 La nomenclature des aldéhydes et des cétones
- 625 15.2 Les propriétés physiques des aldéhydes et des cétones
- 630 15.3 La préparation des aldéhydes et des cétones
- 634 15.4 La réactivité de la fonction carbonyle : mécanismes d'addition
- 636 15.5 L'eau et les alcools s'additionnent aux aldéhydes et aux cétones pour former des hydrates et des acétals
- 643 15.6 L'addition nucléophile des amines aux aldéhydes et aux cétones : condensation conduisant aux imines
- 647 15.7 Addition de nucléophiles carbonés aux aldéhydes et aux cétones
- 654 15.8 Oxydations et réductions propres aux aldéhydes et aux cétones

CHAPITRE 16

Énols et énonés : alcools α , β -insaturés, aldéhydes et cétones

- 674 16.1 L'acidité des hydrogènes en α des aldéhydes et des cétones : ions énolate
- 678 16.2 Tautomérie céto-énolique
- 685 16.3 Attaque de la fonction carbonyle par les énolates : la condensation aldolique
- 692 16.4 La préparation et la chimie des aldéhydes et cétones α , β -insaturés
- 697 16.5 Additions 1,4 aux aldéhydes et cétones α , β -insaturés

CHAPITRE 17

Acides carboxyliques et spectroscopie infrarouge

- 722 17.1 La nomenclature des acides carboxyliques
- 724 17.2 Les propriétés physiques des acides carboxyliques
- 728 17.3 Une autre technique pour identifier les groupes fonctionnels : la spectroscopie infrarouge
- 738 17.4 L'acidité et la basicité des acides carboxyliques
- 741 17.5 La préparation des acides carboxyliques
- 745 17.6 La réactivité de la fonction carboxyle : le mécanisme d'addition-élimination
- 747 17.7 Obtention de dérivés des acides carboxyliques : halogénures d'acyle (d'acyle) et anhydrides
- 751 17.8 Obtention de dérivés des acides carboxyliques : synthèse des esters
- 757 17.9 Obtention de dérivés des acides carboxyliques : synthèse des amides
- 758 17.10 Réactions des acides carboxyliques avec les organolithiens et avec l'hydrure de lithium aluminium : attaque nucléophile sur la fonction carboxylate
- 761 17.11 Réactions des acides carboxyliques : substitution à côté de la fonction carboxyle et décarboxylation
- 767 17.12 L'occurrence et le rôle de certains acides carboxyliques

TABLE DES
MATIÈRES

CHAPITRE 18

Dérivés des acides carboxyliques et spectrométrie de masse

- 791 18.1 Réactivité relative des dérivés des acides carboxyliques et leurs caractéristiques structurales et spectrales
- 794 18.2 La chimie des halogénures d'alcanoyle
- 800 18.3 La chimie des anhydrides carboxyliques : analogues légèrement moins réactionnels des halogénures d'alcanoyle
- 803 18.4 Esters : modérément réactionnels mais importants en raison de l'étendue de leurs applications
- 813 18.5 Amides : les dérivés les moins réactionnels des acides carboxyliques
- 821 18.6 Une catégorie spéciale de dérivés des acides carboxyliques : les alcanenitriles
- 826 18.7 Mesure des masses moléculaires des composés organiques : la spectrométrie de masse

CHAPITRE 19

La stabilité particulière du sextet d'électrons dans une structure cyclique : benzène et substitution électrophile sur aromatique

- 857 19.1 La nomenclature des composés benzéniques
- 859 19.2 La structure du benzène : premier coup d'œil sur l'aromaticité
- 865 19.3 Les caractéristiques spectrales du benzène
- 873 19.4 La synthèse des dérivés du benzène : généralités concernant la substitution électrophile sur le noyau aromatique
- 875 19.5 Halogénéation du benzène : la nécessité d'un catalyseur
- 877 19.6 La nitration et la sulfonation du benzène
- 881 19.7 Substitution électrophile sur le noyau aromatique avec formation de liaison carbone-carbone : les réactions de Friedel-Crafts

CHAPITRE 20

Attaque électrophile et nucléophile des dérivés du benzène : substituants et régiosélectivité

- 900 20.1 Activation et désactivation du cycle benzénique
- 904 20.2 Orientation d'un second substituant. Orientation due à l'effet inductif des substituants alkyles
- 907 20.3 Orientation due aux substituants en résonance avec le cycle benzénique
- 913 20.4 Attaque électrophile sur des composés benzéniques disubstitués
- 916 20.5 Aspect synthétique de la chimie du benzène
- 920 20.6 Attaque sur un carbone aromatique déjà porteur d'un substituant : substitution *ipso*
- 927 20.7 Résumé des mécanismes des réactions en chimie organique : substitution, élimination, addition et réactions péricycliques

CHAPITRE 21

Amines et dérivés : nouveaux groupes fonctionnels contenant de l'azote

- 946 21.1 La nomenclature des amines
948 21.2 Propriétés physiques et acido-basiques des amines
955 21.3 L'acidité et la basicité des amines
957 21.4 La synthèse des amines
964 21.5 Les réactions des amines sont régies par la présence de la paire électronique libre
975 21.6 Quelques usages des amines

CHAPITRE 22

Composés bifonctionnels

- 996 22.1 Dérivés α -dicarbonylés et leurs précurseurs : les composés carbonylés α -hydroxylés
1010 22.2 Anions dithia-1,3 cyclohexane (Dithiane-1,3) : équivalents stœchiométriques de l'anion alcanoylé (acyle)
1012 22.3 Préparation des composés β -dicarbonylés : l'acidité particulière des hydrogènes appartenant à un méthylène serti par deux fonctions carbonyle
1018 22.4 Les composés β -dicarbonylés en tant qu'intermédiaires de synthèse
1022 22.5 Extensions de la chimie de l'anion β -dicarbonylé : la condensation de Knoevenagel et les additions de Michael

CHAPITRE 23

Hydrates de carbone : composés naturels polyfonctionnels

- 1040 23.1 Les noms et les structures des hydrates de carbone
1050 23.2 La chimie polyfonctionnelle des sucres
1060 23.3 Allongement ou dégradation des sucres, carbone par carbone : preuve de la structure des aldoses
1066 23.4 Disaccharides, polysaccharides et autres sucres naturels

CHAPITRE 24

Benzènes substitués

- 1090 24.1 Le groupe phénylméthyle (benzyle) est un analogue de l'entité propène-2 yle (allyle) : stabilisation par résonance benzylique
1097 24.2 Oxydation et réduction du benzène et de ses dérivés
1103 24.3 La nomenclature et la préparation des benzénols (phénols)
1110 24.4 La réactivité des benzénols (phénols) : la chimie de l'hydroxyle et du noyau aromatique
1119 24.5 L'oxydation des benzénols (phénols) : cyclohexadiènediones (quinones)
1123 24.6 Sels d'arènediazonium, intermédiaires utiles dans la synthèse organique

CHAPITRE 21

Amines et dérivés : nouveaux groupes fonctionnels contenant de l'azote

- 946 21.1 La nomenclature des amines
948 21.2 Propriétés physiques et acido-basiques des amines
955 21.3 L'acidité et la basicité des amines
957 21.4 La synthèse des amines
964 21.5 Les réactions des amines sont régies par la présence de la paire électronique libre
975 21.6 Quelques usages des amines

CHAPITRE 22

Composés bifonctionnels

- 996 22.1 Dérivés α -dicarbonylés et leurs précurseurs : les composés carbonylés α -hydroxylés
1010 22.2 Anions dithia-1,3 cyclohexane (Dithiane-1,3) : équivalents stœchiométriques de l'anion alcanoylé (acylé)
1012 22.3 Préparation des composés β -dicarbonylés : l'acidité particulière des hydrogènes appartenant à un méthylène serti par deux fonctions carbonyle
1018 22.4 Les composés β -dicarbonylés en tant qu'intermédiaires de synthèse
1022 22.5 Extensions de la chimie de l'anion β -dicarbonylé : la condensation de Knoevenagel et les additions de Michael

CHAPITRE 23

Hydrates de carbone : composés naturels polyfonctionnels

- 1040 23.1 Les noms et les structures des hydrates de carbone
1050 23.2 La chimie polyfonctionnelle des sucres
1060 23.3 Allongement ou dégradation des sucres, carbone par carbone : preuve de la structure des aldoses
1066 23.4 Disaccharides, polysaccharides et autres sucres naturels

CHAPITRE 24

Benzènes substitués

- 1090 24.1 Le groupe phénylméthyle (benzyle) est un analogue de l'entité propène-2 yle (allyle) : stabilisation par résonance benzylique
1097 24.2 Oxydation et réduction du benzène et de ses dérivés
1103 24.3 La nomenclature et la préparation des benzénols (phénols)
1110 24.4 La réactivité des benzénols (phénols) : la chimie de l'hydroxyle et du noyau aromatique
1119 24.5 L'oxydation des benzénols (phénols) : cyclohexadiènediones (quinones)
1123 24.6 Sels d'arènediazonium, intermédiaires utiles dans la synthèse organique