

Vollhardt | Schore

# Traité de chimie organique

| 5<sup>e</sup> édition



de boeck

8-3	Les alcools sont à la fois acides et basiques	290
8-4	Sources industrielles des alcools : le monoxyde de carbone et l'éthène	293
8-5	Synthèse des alcools par substitution nucléophile	294
8-6	Synthèse des alcools : réactions d'oxydoréduction et rapports de parenté entre les alcools et les composés carbonylés	295
	<b>Encadré 8.1</b> Oxydations et réductions biologiques	<b>298</b>
	<b>Encadré 8.2</b> Évaluation de l'alcoolémie par la mesure en alcool de l'air expiré	<b>301</b>
8-7	Les réactifs organométalliques : des sources de carbones nucléophiles pour synthétiser des alcools	303
8-8	Les réactifs organométalliques dans la synthèse des alcools	306
	<b>Encadré 8.3</b> Réactions de couplage catalysées par des métaux de transition	<b>308</b>
8-9	Alcools plus complexes : une introduction à la stratégie de la synthèse	309
	<i>Problèmes d'intégration au chapitre / Concepts importants / Problèmes / Problèmes pour équipes / Problèmes préprofessionnels</i>	318

## CHAPITRE 9    Autres réactions des alcools et la chimie des éthers    332

9-1	Les réactions des alcools avec les bases : la préparation des alkoxydes	333
9-2	Préparation des ions alkyloxonium par traitement des alcools à l'aide d'acides forts : réactions de substitution et d'élimination avec des alcools	334
9-3	Réarrangements des carbocations	337
9-4	Formation d'esters – organiques et inorganiques – à partir des alcools	342
9-5	Nomenclature et propriétés physiques des éthers	346
9-6	La synthèse des éthers selon Williamson	349
	<b>Encadré 9.1</b> Chimioluminescence des 1,2-dioxacyclobutanes	<b>350</b>
9-7	Les éthers à partir des alcools traités par des acides minéraux	354
9-8	Réactions des éthers	355
	<b>Encadré 9.2</b> Groupes protecteurs en synthèse	<b>357</b>
9-9	Réactions des oxacyclopropanes	358
	<b>Encadré 9.3</b> Résolution cinétique d'un mélange racémique d'oxacyclopropanes soumis à l'hydrolyse	<b>360</b>
9-10	Analogues soufrés des alcools et des éthers	364
9-11	Propriétés physiologiques et usages de certains alcools et éthers	367
	<b>Encadré 9.4</b> Du soufre dans l'ail	<b>370</b>
	<i>Problèmes d'intégration au chapitre / Concepts importants / Problèmes / Problèmes pour équipes / Problèmes préprofessionnels</i>	371

## CHAPITRE 10    La déduction des structures par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire    387

10-1	Tests physiques et chimiques	388
10-2	Qu'est-ce que la spectroscopie ?	388
10-3	Résonance magnétique nucléaire du proton	391
	<b>Encadré 10.1</b> L'enregistrement d'un spectre de RMN	<b>394</b>

10-4	La mise à profit des spectres de RMN pour analyser la structure des molécules : le déplacement chimique du proton	396
10-5	Tests visant à mettre en évidence l'équivalence chimique	401
	<b>Encadré 10.2</b> L'imagerie médicale par résonance magnétique	<b>404</b>
10-6	L'intégration	405
10-7	Couplage spin-spin : l'interaction des hydrogènes voisins non équivalents	407
10-8	Couplage spin-spin : quelques complications	415
	<b>Encadré 10.3</b> La non-équivalence des hydrogènes diastéréotopiques	<b>418</b>
10-9	Résonance magnétique nucléaire du carbone 13	422
	<b>Encadré 10.4</b> Corrélation de spectres de RMN : COSY et HETCOR	<b>428</b>
	<b>Encadré 10.5</b> Caractérisation de la structure de produits naturels : des antioxydants dans les pépins de raisin	<b>430</b>
	<i>Problèmes d'intégration au chapitre / Concepts importants / Problèmes / Problèmes pour équipes / Problèmes préprofessionnels</i>	432

## CHAPITRE 11 Les alcènes : spectroscopie infrarouge et spectrométrie de masse 446

11-1	La nomenclature des alcènes	447
11-2	Structure et liaisons en ce qui concerne l'éthène : la liaison $\pi$	450
11-3	Propriétés physiques des alcènes	453
11-4	Résonance magnétique nucléaire des alcènes	454
	<b>Encadré 11.1</b> Les prostaglandines	<b>459</b>
11-5	La spectroscopie infrarouge	460
11-6	Mesure de la masse moléculaire des composés organiques : la spectrométrie de masse	464
11-7	Profils de fragmentation des molécules organiques	468
11-8	Le degré d'insaturation : un autre paramètre permettant d'identifier la structure d'une molécule	473
11-9	Hydrogénation catalytique des alcènes : la stabilité relative des doubles liaisons	475
11-10	La préparation des alcènes au départ des halogénoalcane et des sulfonates d'alkyle : réexamen de l'élimination bimoléculaire	477
11-11	Préparation des alcènes par déshydratation des alcools	481
	<b>Encadré 11.2</b> La déshydratation de l' $\alpha$ -terpinéol par catalyse acide	<b>483</b>
	<i>Problèmes d'intégration au chapitre / Concepts importants / Problèmes / Problèmes pour équipes / Problèmes préprofessionnels</i>	484

## CHAPITRE 12 Les réactions des alcènes 500

12-1	Pourquoi assiste-t-on à des réactions d'addition ? La faisabilité thermodynamique	501
12-2	L'hydrogénation catalytique	501
12-3	Le caractère nucléophile de la liaison $\pi$ : addition électrophile de la part des halogénures d'hydrogène	504
12-4	La synthèse des alcools par hydratation électrophile : le contrôle thermodynamique d'une réaction	508

12-5	Addition électrophile des halogènes aux alcènes	510
12-6	Généralisation de l'addition électrophile	513
12-7	L'oxymercuration-démercuration : une addition électrophile hors du commun	516
	<b>Encadré 12.1</b> Analogues de l'hormone juvénile servant à combattre les maladies transmises par les insectes	<b>517</b>
12-8	L'hydroboration-oxydation : une manière de réaliser une hydratation anti-Markovnikov stéréospécifique	520
12-9	Mise à profit du diazométhane ou de carbènes dans la synthèse de cyclopropanes	522
12-10	Synthèse d'oxacyclopropanes : époxydation à l'aide d'acides peroxy-carboxyliques	524
12-11	Synthèse de <i>syn</i> -diols vicinaux par oxydation à l'aide de tétraoxyde d'osmium	526
	<b>Encadré 12.2</b> Dihydroxylation énantiosélective lors de la synthèse de médicaments antitumoraux	<b>528</b>
12-12	Le clivage oxydatif des alcènes : l'ozonolyse	529
12-13	Additions radicalaires : formation d'un produit selon la règle anti-Markovnikov	531
12-14	Dimérisation, oligomérisation et polymérisation des alcènes	533
12-15	La synthèse des polymères	535
	<b>Encadré 12.3</b> Des polymères comme agents de nettoyage des marées noires	<b>536</b>
	<b>Encadré 12.4</b> Synthèse d'échantillothèques sur un support en polymère	<b>538</b>
12-16	L'éthène : une molécule fondamentale dans l'industrie chimique	540
12-17	Les alcènes dans la nature : les phéromones des insectes	541
	<b>Encadré 12.5</b> Mise à profit de métathèses (catalysées par des métaux) chez les alcènes pour construire des cycles moyens et grands	<b>542</b>
	<i>Problèmes d'intégration au chapitre / Concepts importants / Problèmes / Problèmes pour équipes / Problèmes préprofessionnels</i>	544

### **CHAPITRE 13** Les alcynes : la liaison triple carbone-carbone 561

13-1	La nomenclature des alcynes	562
13-2	Propriétés et liaisons au sein des alcynes	563
13-3	Spectroscopie des alcynes	565
13-4	La préparation des alcynes par double élimination	570
13-5	La préparation des alcynes par alkylation des anions alcynyle	571
13-6	Réduction des alcynes : la réactivité relative des deux liaisons $\pi$	572
13-7	Réactions d'addition électrophile sur des alcynes	576
13-8	Additions anti-Markovnikov aux liaisons triples	579
13-9	Propriétés chimiques des halogénures d'alcynyle	580
13-10	L'éthyne comme produit de base dans l'industrie chimique	582
	<b>Encadré 13.1</b> Réactions de couplage (catalysées par des métaux) de Stille, Suzuki et Sonogashira	<b>582</b>
13-11	Alcynes naturels et alcynes physiologiquement actifs	585
	<i>Problèmes d'intégration au chapitre / Concepts importants / Problèmes / Problèmes pour équipes / Problèmes préprofessionnels</i>	588

**CHAPITRE 14****Les systèmes  $\pi$  délocalisés : leur étude par spectroscopie ultraviolette et visible**

		<b>602</b>
14-1	Recouvrement de trois orbitales $\pi$ adjacentes : délocalisation électronique du système prop-2-ényle (allyle)	603
14-2	Halogénéation allylique radicalaire	606
14-3	Substitution nucléophile avec les halogénures allyliques : $S_N1$ et $S_N2$	607
14-4	Les réactifs organométalliques allyliques : des nucléophiles tricarbonés très utiles	609
14-5	Deux liaisons doubles avoisinantes : diènes conjugués	610
14-6	Attaque électrophile des diènes conjugués : contrôle cinétique et thermodynamique d'une réaction	614
	<b>Encadré 14.1</b> Mise à profit d'un diène fongicide en œnologie : l'acide sorbique	<b>615</b>
14-7	Délocalisation au travers de plus de deux liaisons $\pi$ : conjugaison étendue et cas du benzène	618
14-8	Une transformation particulière des diènes conjugués : cycloaddition de Diels-Alder	620
	<b>Encadré 14.2</b> Polymères organiques conducteurs : les matériaux du futur ?	<b>622</b>
	<b>Encadré 14.3</b> La réaction de Diels-Alder fait partie de la « chimie verte »	<b>628</b>
14-9	Réactions électrocycliques	632
	<b>Encadré 14.4</b> Une extraordinaire réaction électrocyclique chez des substances antitumorales	<b>636</b>
14-10	Polymérisation des diènes conjugués : les caoutchoucs	638
14-11	Spectres électroniques : spectroscopie ultraviolette et visible	642
	<b>Encadré 14.5</b> La caractérisation de la viniférone grâce aux techniques IR, SM et UV	<b>647</b>
	<i>Problèmes d'intégration au chapitre / Concepts importants / Problèmes / Problème pour équipes / Problèmes préprofessionnels</i>	<i>648</i>
<b>Interlude:</b>	<b>Résumé des mécanismes des réactions organiques</b>	<b>660</b>

**CHAPITRE 15****Benzène et aromaticité : la substitution électrophile sur aromatique**

		<b>665</b>
15-1	La nomenclature des composés benzéniques	667
15-2	Structure et énergie de résonance du benzène : un premier coup d'œil sur l'aromaticité	669
15-3	Les orbitales moléculaires $\pi$ du benzène	672
15-4	Les caractéristiques spectrales du noyau benzénique	674
15-5	Hydrocarbures benzénoïdes polycycliques	679
	<b>Encadré 15.1</b> Les variétés allotropiques du carbone : le graphite, le diamant et les fullérènes	<b>680</b>
15-6	Autres polyènes cycliques : la règle de Hückel	685
	<b>Encadré 15.2</b> Hydrocarbures accolés contenant à la fois des cycles aromatiques et antiaromatiques	<b>686</b>

15-7	La règle de Hückel s'applique aussi aux molécules chargées	690
15-8	Synthèse des dérivés du benzène : la substitution électrophile sur le noyau aromatique	692
15-9	Halogénéation du benzène : la nécessité d'un catalyseur	695
15-10	La nitration et la sulfonation du benzène	696
15-11	L'alkylation de Friedel-Crafts	699
15-12	Les limitations des alkylations de Friedel-Crafts	702
15-13	L'alcanoylation (acylation) de Friedel-Crafts	704
	<i>Problèmes d'intégration au chapitre / Concepts importants / Problèmes / Problème pour équipes / Problèmes préprofessionnels</i>	708

---

## CHAPITRE 16 Attaque électrophile sur les dérivés du benzène: les substituants contrôlent la régiosélectivité 721

16-1	Activation ou désactivation du cycle benzénique par substituants déjà en place	722
16-2	Orientation par effet inductif des groupes alkyle	724
16-3	Les effets orienteurs de substituants qui sont en résonance avec le cycle benzénique	728
	<b>Encadré 16.1</b> Nitroarènes en guise d'explosifs : le TNT et l'acide picrique	731
16-4	Attaque électrophile sur des composés benzéniques disubstitués	735
16-5	Stratégies de synthèse aboutissant à des benzènes substitués	738
16-6	Réactivité des hydrocarbures benzénoïdes polycycliques	744
16-7	Hydrocarbures aromatiques polycycliques : substances cancérogènes	748
	<i>Problèmes d'intégration au chapitre / Concepts importants / Problèmes / Problèmes pour équipes / Problèmes préprofessionnels</i>	750

---

## CHAPITRE 17 Aldéhydes et cétones : la fonction carbonyle 763

17-1	La nomenclature des aldéhydes et des cétones	764
17-2	La structure de la fonction carbonyle	766
17-3	Propriétés spectroscopiques des aldéhydes et des cétones	768
17-4	La préparation des aldéhydes et des cétones	773
17-5	La réactivité de la fonction carbonyle : mécanismes d'addition	775
17-6	L'addition de l'eau aboutissant à des hydrates	778
17-7	L'addition des alcools aboutissant à des hémiacétals et à des acétals	779
17-8	Mise à profit des acétals en tant que groupes protecteurs	782
17-9	Addition nucléophile de l'ammoniac et de ses dérivés	784
	<b>Encadré 17.1</b> Transformations biochimiques faisant intervenir des imines	786
17-10	Désoxygénation de la fonction carbonyle	789
17-11	L'addition du cyanure d'hydrogène aboutissant à des cyanhydrines	791
17-12	Addition des ylures de phosphore : la réaction de Wittig	792
	<b>Encadré 17.2</b> La mise à profit de la réaction de Wittig au cours des synthèses	794
17-13	Oxydation à l'aide d'acides peroxy-carboxyliques : l'oxydation de Baeyer-Villiger	795
17-14	Tests chimiques d'oxydation pour identifier les aldéhydes	796

Problèmes d'intégration au chapitre / Concepts importants / Problèmes /  
 Problèmes pour équipes / Problèmes préprofessionnels 798

**CHAPITRE 18****Énols, énolates et condensation aldolique :  
aldéhydes et cétones  $\alpha,\beta$  insaturés 814**

18-1	L'acidité des aldéhydes et des cétones : ions énolate	815
18-2	Tautomérie céto-énolique	816
18-3	Halogénéation des aldéhydes et des cétones	819
18-4	L'alkylation des aldéhydes et des cétones	821
18-5	Attaque de la fonction carbonyle par les énolates : la condensation aldolique	824
18-6	Condensation aldolique croisée	828
	<b>Encadré 18.1</b> Intervention d'enzymes dans des condensations aldoliques stéréosélectives	<b>829</b>
18-7	Condensation aldolique intramoléculaire	830
	<b>Encadré 18.2</b> La mise à profit d'enzymes en synthèse : condensations aldoliques croisées stéréosélectives	<b>830</b>
18-8	Propriétés des aldéhydes et des cétones $\alpha,\beta$ -insaturés	832
	<b>Encadré 18.3</b> Réactions des aldéhydes insaturés dans la nature : la chimie de la vision	<b>832</b>
18-9	Additions conjuguées aux aldéhydes et aux cétones $\alpha,\beta$ -insaturés	834
18-10	Additions-1,2 et -1,4 des réactifs organométalliques	836
18-11	Additions conjuguées d'ions énolate : l'addition de Michael et l'annellation de Robinson	839
	<b>Encadré 18.4</b> La dialkylation- $\alpha,\beta$ dans la synthèse des produits naturels : exemple des prostaglandines	<b>840</b>
	Problèmes d'intégration au chapitre / Concepts importants / Problèmes / Problèmes pour équipes / Problèmes préprofessionnels	841

**CHAPITRE 19****Les acides carboxyliques 856**

19-1	La nomenclature des acides carboxyliques	857
19-2	Structure et propriétés physiques des acides carboxyliques	859
	<b>Encadré 19.1</b> L'acide oxalique est une substance toxique	<b>859</b>
19-3	Spectroscopie et spectrométrie de masse des acides carboxyliques	861
19-4	Le caractère à la fois acide et basique des acides carboxyliques	864
19-5	Méthodes de synthèse industrielle des acides carboxyliques	867
19-6	Méthodes permettant d'introduire un groupe fonctionnel carboxyle	867
19-7	Substitution au niveau du carbone carboxylique : le mécanisme d'addi- tion-élimination	870
19-8	Dérivés des acides carboxyliques : halogénures d'alcanoyle (d'acyle) et anhydrides	873
19-9	Dérivés des acides carboxyliques : les esters	876
19-10	Dérivés des acides carboxyliques : les amides	880
19-11	Réduction des acides carboxyliques par l'hydrure de lithium aluminium	882
19-12	Bromation d'un carbone adjacent au groupe carboxyle : la réaction de Hell-Volhard-Zelinsky	882

19-13	Le rôle biologique des acides carboxyliques	884
	<b>Encadré 19.2</b> Les sels carboxyliques à longue chaîne peuvent servir de savons	<b>885</b>
	<b>Encadré 19.3</b> Problèmes de santé avec les acides gras trans	<b>887</b>
	<b>Encadré 19.4</b> Des plastiques en polyester biodégradable	<b>889</b>
	<i>Problèmes d'intégration au chapitre / Concepts importants / Problèmes / Problèmes pour équipes / Problèmes préprofessionnels</i>	891

---

## **CHAPITRE 20** Dérivés des acides carboxyliques 909

20-1	Réactivités relatives, structures et spectres des dérivés des acides carboxyliques	910
20-2	La chimie des halogénures d'alcanoyle	914
20-3	La chimie des anhydrides carboxyliques	918
20-4	La chimie des esters	919
20-5	Les esters naturels : cires, graisses, huiles et autres lipides	924
	<b>Encadré 20.1</b> Une solution à la pénurie de pétrole : des carburants à partir d'huiles végétales	<b>926</b>
20-6	Amides : les dérivés les moins réactionnels des acides carboxyliques	928
	<b>Encadré 20.2</b> La lutte contre les microbes : la concurrence des antibiotiques	<b>930</b>
20-7	Ions amidate et halogénéation de ceux-ci : le réarrangement de Hofmann	933
	<b>Encadré 20.3</b> L'isocyanate de méthyle, des insecticides à base de carbamates et la sécurité au sein des industries chimiques	<b>936</b>
20-8	Les alcanenitriles : une catégorie spéciale de dérivés des acides carboxyliques	937
	<i>Problèmes d'intégration au chapitre / Concepts importants / Problèmes / Problèmes pour équipes / Problèmes préprofessionnels</i>	941

---

## **CHAPITRE 21** Les amines et leurs dérivés : groupes fonctionnels contenant de l'azote 956

21-1	La nomenclature des amines	957
21-2	Structure et propriétés physiques des amines	958
	<b>Encadré 21.1</b> Amines présentant une activité physiologique et contrôle du poids	<b>960</b>
21-3	Identification du groupe amino par spectroscopie	962
21-4	L'acidité et la basicité des amines	965
	<b>Encadré 21.2</b> Séparation des amines à partir d'un mélange de divers composés organiques grâce à des techniques d'extraction à l'aide de solutions aqueuses	<b>968</b>
21-5	Synthèse d'amines par alkylation	969
21-6	Synthèse d'amines par amination réductrice	972
21-7	Synthèse d'amines à partir des amides carboxyliques	975
21-8	Sels d'ammonium quaternaires : l'élimination de Hofmann	975
21-9	La réaction de Mannich : alkylation d'énols par des ions iminium	977
21-10	La nitrosation des amines : <i>N</i> -nitrosamines et ions diazonium	979

<b>Encadré 21.3</b>	Effet cancérigène des <i>N</i> -nitrosodialcanamines	<b>980</b>
<b>Encadré 21.4</b>	Les amines dans l'industrie : le Nylon	<b>982</b>
	<i>Problèmes d'intégration au chapitre / Concepts importants / Problèmes /</i>	
	<i>Problèmes pour équipes / Problèmes préprofessionnels</i>	985

## CHAPITRE 22 La chimie des benzènes substitués : alkylbenzènes, phénols et benzénamines **1001**

22-1	La réactivité du carbone phénylméthylé (benzylique) : stabilisation par résonance benzylique	1002
22-2	Oxydations et réductions benzyliques	1006
22-3	La nomenclature et les propriétés des phénols	1009
	<b>Encadré 22.1</b> Deux phénols en vedette : le bisphénol A et le resvératrol	<b>1012</b>
22-4	La préparation des phénols : substitution nucléophile sur aromatique	1013
22-5	La réactivité de la fonction hydroxyle des phénols	1022
	<b>Encadré 22.2</b> L'aspirine, un alcanolate de phényle qui est physiologiquement actif	<b>1023</b>
22-6	La substitution électrophile sur les phénols	1024
22-7	Réarrangements de Claisen et de Cope	1028
22-8	L'oxydation des phénols : cyclohexadiènediones (benzoquinones)	1030
	<b>Encadré 22.3</b> La guerre dans la nature à l'aide d'armes chimiques : le scarabée bombardier	<b>1032</b>
22-9	Processus d'oxydation-réduction dans la nature	1033
22-10	Les sels d'arènediazonium	1038
22-11	Substitution électrophile avec les sels d'arènediazonium : la copulation diazoïque	1041
	<b>Encadré 22.4</b> William Perkin et l'essor de la chimie industrielle et pharmaceutique	<b>1042</b>
	<i>Problèmes d'intégration au chapitre / Concepts importants / Problèmes /</i>	
	<i>Problèmes pour équipes / Problèmes préprofessionnels</i>	1044

## CHAPITRE 23 Énolates d'ester et condensation de Claisen : synthèses des composés $\beta$ -dicarbonylés : équivalents d'anions acyle **1061**

23-1	Composés $\beta$ -dicarbonylés : condensations de Claisen	1062
	<b>Encadré 23.1</b> Condensations de Claisen en biochimie	<b>1066</b>
23-2	Les composés $\beta$ -dicarbonylés en tant qu'intermédiaires de synthèse	1069
23-3	La chimie des anions $\beta$ -dicarbonylés : additions de Michael	1074
23-4	Équivalents d'anions alcanoylé (acyle) : préparation des $\alpha$ -hydroxycétones	1076
	<b>Encadré 23.2</b> La thiamine : un ion thiazolium naturel et métaboliquement très actif	<b>1080</b>
	<i>Problèmes d'intégration au chapitre / Concepts importants / Problèmes /</i>	
	<i>Problèmes pour équipes / Problèmes préprofessionnels</i>	1083

Vollhardt | Schore

# Traité de Chimie organique

## Un niveau d'excellence inégalé !

Dans cette cinquième édition, on retrouve un niveau d'excellence, tant pédagogique qu'iconographique, qui fait la force de cette référence internationale en chimie organique. Ce livre se veut exhaustif, tout en présentant les divers concepts de manière claire et attrayante.

## Une pédagogie encore améliorée

Divers aménagements ont été apportés à cette cinquième édition dans un esprit d'actualisation constante. Ainsi, les encadrés ont été revus, en vue notamment de montrer en quoi la chimie se soucie des problèmes environnementaux. Les modèles moléculaires, les profils de potentiels électrostatiques ont été modifiés afin de les rendre plus représentatifs

de la réalité. Le nombre des problèmes a encore augmenté, de même que les exemples de mise en pratique des concepts étudiés. Chaque chapitre se termine par un récapitulatif des notions nouvellement acquises et donne un aperçu de ce qui reste encore à apprendre. Ce traité s'adresse à tout étudiant qui découvre ou désire approfondir la chimie organique. C'est aussi l'ouvrage de référence par excellence.

## Traduction de la 5<sup>e</sup> édition américaine

Paul Depovere est docteur en sciences chimiques, pharmacien et candidat en sciences médicales, il enseigne la chimie à l'Université catholique de Louvain (UCL, Bruxelles) et à l'Université Laval (Québec). Il est le traducteur réputé de deux autres grands traités : *Chimie générale* et *Chimie pharmaceutique*

- Un classique incontournable
- une iconographie impressionnante
- des produits chimiques illustrés par des exemples de la vie courante
- de nombreux exercices, problèmes et leurs solutions
- une synthèse des concepts importants à la fin de chaque chapitre.

ISBN : 978-2-8041-5884-2



VOLL