

Hart/Conia

Introduction à la
chimie organique

InterEditions

TABLE DES MATIERES

<i>Préface</i>	XVII
<i>Présentation de l'édition française</i>	XIX
<i>Avant-propos</i>	XXI
<i>Introduction</i>	XXV

CHAPITRE 1

Généralités

A. Liaisons et isomérie

1.1	Disposition des électrons dans les atomes	1
1.2	Liaisons ioniques et liaisons covalentes	3
1.2a	Composés ioniques	4
1.2b	La liaison covalente	5
1.3	Le carbone et la liaison covalente	7
1.4	La liaison simple carbone-carbone	7
1.5	Liaisons covalentes polaires	9
1.6	Liaisons covalentes multiples	10
1.7	Valence	12
1.8	Isomérie	13
1.9	Ecriture des formules développées	14
1.10	Abréviation des formules développées	16
1.11	Energies de liaisons. Homolyse et hétérolyse	18
1.12	Résonance	19
1.13	Interprétation orbitale de la liaison. La liaison sigma	21
1.14	Le carbone sp^3 . Hybridation des orbitales	22
1.15	Le carbone tétraédrique. Liaisons dans le méthane	25
1.16	Classification des composés organiques selon leur squelette carboné	27
1.16a	Les composés acycliques	27
1.16b	Les composés carbocycliques	28
1.16c	Les composés hétérocycliques	28
1.17	Classification des composés organiques selon leur groupe fonctionnel	31
	Sommaire de la première partie	32

B. La réaction en chimie organique

1.18	Types de réactions	34
1.19	Diagrammes énergétiques. Mécanismes réactionnels	36

1.20	Cinétique	39
1.21	Catalyse	40
1.22	Intermédiaires réactionnels	41
1.23	Acides et bases. Electrophiles et nucléophiles	43
	Résumé de la deuxième partie	45
	Problèmes supplémentaires	46

CHAPITRE 2

Alcanes et cyclanes. Isomérisation conformationnelle et isomérisation géométrique

2.1	Introduction	49
2.2	Structure des alcanes	49
2.3	Nomenclature des composés organiques	51
2.4	Règles de l'IUPAC pour les alcanes	52
2.5	Substituants alkyles et substituants halogènes	54
2.6	Application des règles de l'IUPAC	55
2.7	Etat naturel des alcanes	56
2.8	Propriétés physiques des alcanes	57
2.9	Conformation des alcanes	58
2.10	Nomenclature et conformation des cyclanes	60
2.11	Isomérisation <i>cis-trans</i> des cyclanes	65
2.12	Isomères conformationnels et <i>cis-trans</i> des cyclohexanes	66
2.13	Réactions des alcanes	67
2.14	Oxydation et combustion	68
2.15	Halogénéation des alcanes	68
2.16	Mécanisme de l'halogénéation	70
2.17	Préparations des alcanes et des cyclanes	72
	A propos du méthane, du gaz des marais et de l'expérience de Miller	73
	Résumé du chapitre	74
	Problèmes supplémentaires	75

CHAPITRE 3

Alcènes et alcynes

3.1	Définition et classification	78
3.2	Nomenclature	79
3.3	Caractéristiques de la double liaison	81
3.4	Modèle orbitalaire de la double liaison. La liaison pi	82
3.5	Isomérisation <i>cis-trans</i> des alcènes	86
	A propos de la chimie de la vision	87
3.6	Propriétés physiques des alcènes	88
3.7	Réactions d'addition et de substitution	88
3.8	Addition des halogènes	89
3.9	Addition d'hydrogène	89
3.10	Addition d'eau (hydratation)	90

3.11	Addition d'acides	91
3.12	Addition de réactifs dissymétriques aux alcènes dissymétriques. Règle de Markovnikov	91
3.13	Mécanisme de l'addition électrophile aux alcènes	93
3.14	Interprétation de la règle de Markovnikov	95
3.15	Mécanisme de l'addition d'halogène	96
3.16	Addition-1,4 aux diènes conjugués	97
3.17	Synthèse diénique (réaction de Diels et Alder)	98
3.18	Polymérisation radicalaire. Polymères vinyliques	100
3.19	Caoutchouc naturel et caoutchouc synthétique	104
3.20	Hydroboration des alcènes	106
3.21	Oxydation des alcènes par le permanganate	107
3.22	Ozonolyse des alcènes	108
3.23	Préparation des alcènes	109
	A propos de l'éthylène et de l'acétylène	109
3.24	Structure de la triple liaison	112
3.25	Représentation orbitale de la triple liaison	112
3.26	Réactions d'addition des alcynes	113
3.27	Acidité des alcynes	115
3.28	Préparation des alcynes	116
	A propos du pétrole, de son raffinage et de l'indice d'octane	116
	Résumé du chapitre	119
	Problèmes supplémentaires	120
CHAPITRE 4		
Composés aromatiques		
4.1	Historique	124
4.2	Quelques particularités du benzène	125
4.3	Structure du benzène selon Kékulé	126
4.4	Le benzène et la résonance	127
4.5	Représentation orbitale du benzène	128
4.6	Symboles du benzène	128
4.7	Nomenclature des composés aromatiques	129
4.8	Energie de résonance du benzène	131
4.9	Substitution aromatique électrophile	132
4.10	Mécanisme de la substitution aromatique électrophile	133
4.11	Substituants activants et substituants désactivants du cycle aromatique	136
4.12	Groupes orienteurs en <i>ortho</i> et <i>para</i> et groupes orienteurs en <i>méta</i>	137
4.13	Importance de l'orientation en synthèse	141
	A propos du benzène, produit industriel	142
4.14	Hydrocarbures aromatiques polycycliques	143
	A propos des hydrocarbures aromatiques polycycliques et du cancer	144

4.15	Aromaticité. Règle de Hückel	145
4.16	Composés aromatiques hétérocycliques	146
	Résumé du chapitre	148
	Problèmes supplémentaires	149

CHAPITRE 5

Stéréoisomérisation et activité optique

5.1	Introduction	153
5.2	Objets chiraux et objets achiraux. Les énantiomères	154
5.3	Plans de symétrie	155
5.4	Lumière polarisée plane	156
5.5	Polarimètre et activité optique	157
5.6	Travaux de Pasteur	159
5.7	Explication de Le Bel et Van't Hoff	160
5.8	Propriétés des énantiomères. L'acide lactique	163
	A propos de l'odeur et de la chiralité	164
5.9	Configuration et convention <i>R-S</i>	165
5.10	La convention <i>E-Z</i> pour les isomères <i>cis-trans</i>	169
5.11	Composés ayant plus d'un centre chiral. Diastéréoisomères	169
5.12	Composés <i>méso</i> . Stéréoisomères de l'acide tartrique	171
5.13	Stéréochimie. Récapitulation de définitions	173
5.14	Dédoublage des racémiques	174
	Résumé du chapitre	176
	Problèmes supplémentaires	177

CHAPITRE 6

Composés organiques halogénés.

Réactions de substitution et d'élimination.

Composés organo-métalliques

6.1	Introduction	181
6.2	Substitution nucléophile	181
6.3	Exemples de substitutions nucléophiles	182
6.4	Mécanismes de la substitution nucléophile	186
6.5	Le mécanisme S_N2	186
6.6	Le mécanisme S_N1	188
6.7	Comparaison des mécanismes S_N1 et S_N2	190
6.8	Réactions d'élimination. Les mécanismes $E2$ et $E1$	192
6.9	Compétitivité de la substitution et de l'élimination	195
6.10	Réarrangements des carbocations	198
6.11	α -Élimination. Carbènes	199
6.12	Préparations des halogénures d'alkyle et d'aryle	200
6.13	Composés organométalliques. Réactifs de Grignard	200
	A propos des réactions S_N2 dans la cellule: les méthylations biochimiques	203

6.14 Composés aliphatiques polyhalogénés	204
A propos du sang artificiel	207
A propos des insecticides et des herbicides	208
Résumé du chapitre	211
Problèmes supplémentaires	212

CHAPITRE 7

Alcools, phénols et thiols

7.1 Introduction	215
7.2 Nomenclature des alcools	215
7.3 Classification des alcools	216
7.4 Nomenclature des phénols	217
7.5 La liaison hydrogène chez les alcools et les phénols	217
7.6 Acidité et basicité	218
7.7 Acidité des alcools et des phénols	220
7.8 Basicité des alcools et des phénols	224
7.9 La déshydratation des alcools en alcènes	224
7.10 Réaction des alcools avec les halogénures d'hydrogène	226
7.11 Autres méthodes de préparation des halogénures d'alkyle à partir des alcools	227
7.12 Esters d'acides minéraux	228
7.13 Oxydation des alcools en aldéhydes et en cétones	229
7.14 Polyalcools	231
A propos de certains alcools d'usage quotidien	231
7.15 Comparaison des alcools et des phénols	232
7.16 La substitution aromatique des phénols	233
7.17 Oxydation des phénols	234
A propos d'alcools et de phénols d'importance biologique	235
7.18 Les thiols, analogues sulfurés des alcools et des phénols	237
A propos de la chevelure, bouclée ou non	238
Résumé du chapitre	239
Problèmes supplémentaires	242

CHAPITRE 8

Ethers, époxydes et thioéthers

8.1 Introduction	244
8.2 Nomenclature des éthers	244
8.3 Propriétés physiques des éthers	245
8.4 Les éthers sont d'excellents solvants	246
8.5 Préparation des éthers	246
A propos de l'éther et de l'anesthésie	247
8.6 La coupure des éthers	248

8.7	Epoxydes (ou oxirannes)	249
A propos de l'époxyde du Bombyx Disparate		250
8.8	Réactions des époxydes	251
A propos ddes résines époxy		253
8.9	Ethers cycliques	254
8.10	Thioéthers	255
Résumé du chapitre		256
Problèmes supplémentaires		257
CHAPITRE 9		
Aldéhydes et cétones		
9.1	Introduction	260
9.2	Nomenclature des aldéhydes et des cétones	260
9.3	Quelques aldéhydes et cétones courants	262
9.4	Les aldéhydes et les cétones, produits naturels	263
9.5	Le groupe carbonyle	263
9.6	Additions nucléophiles au groupe carbonyle. Considérations mécanistiques	265
9.7	Addition des alcools. Formation des hémiacétals et des acétals	266
9.8	Addition d'eau. Hydratation des aldéhydes et des cétones	268
9.9	Addition des réactifs de Grignard et des acétylures	269
9.10	Addition d'acide cyanhydrique. Cyanhydrines	271
9.11	Addition des nucléophiles azotés	271
9.12	Réaction de Wittig	273
9.13	Réduction des composés carbonylés	274
9.14	Oxydation des composés carbonylés	276
9.15	Tautomérie céto-énolique	278
A propos de tautomérie et de photochromie		280
9.16	Acidité des hydrogènes α . L'anion énoilate	281
9.17	Equilibration des formes cétone et énol	282
9.18	L'échange hydrogène-deutérium dans les composés carbonylés	283
9.19	Halogénéation des composés carbonylés	283
9.20	Alkylation des cétones	285
9.21	Aldolisation	285
9.22	Aldolisation mixte	286
9.23	Synthèses industrielles par aldolisation	286
9.24	Polymérisation des aldéhydes	287
9.25	Préparations des aldéhydes et des cétones	288
A propos des quinones, des colorants et du transfert d'électrons		289
Résumé du chapitre		291
Problèmes supplémentaires		292

CHAPITRE 10

Acides carboxyliques et dérivés

10.1	Introduction	296
10.2	Nomenclature des acides	296
10.3	Propriétés physiques des acides	298
10.4	Acidité et constantes d'acidité	299
10.5	La résonance dans l'ion carboxylate	301
10.6	Structure et acidité. L'effet inductif	302
10.7	Préparations des acides	303
10.7a	Oxydation des alcools primaires et des aldéhydes	303
10.7b	Oxydation des chaînes latérales des aromatiques	303
10.7c	Carbonatation des réactifs de Grignard	304
10.7d	Hydrolyse des nitriles	304
10.8	Dérivés des acides carboxyliques	305
10.9	Esters	306
10.10	Préparation des esters. L'estérification de Fischer	306
10.11	Mécanisme de l'estérification acido-catalysée	307
10.12	Saponification des esters	308
10.13	Réaction des esters avec les réactifs de Grignard	309
10.14	Réduction des esters	310
10.15	Activation des groupes acyles	310
10.16	Halogénures d'acides	311
10.17	Anhydrides d'acides	313
	A propos des transporteurs de groupes acyles activés dans la nature	313
10.18	Amides	314
	A propos de l'urée	316
10.19	Réactivités comparées des quatre principaux dérivés des acides	317
	Résumé du chapitre	319
	Problèmes supplémentaires	320

CHAPITRE 11

Acides carboxyliques difonctionnels.

Corps gras et détergents

11.1	Introduction	323
11.2	Diacides carboxyliques	323
11.3	Le comportement des diacides carboxyliques par chauffage	325
11.4	Esters des diacides carboxyliques	326
11.5	Acides non saturés	329
11.6	Hydroxy-acides	330
11.7	Acides phénoliques. L'aspirine	332
11.8	Céto-acides	333
11.9	Condensation de Claisen. Synthèse des β -céto-esters	334
11.10	Huiles et graisses. Triesters du glycérol	336
11.11	Hydrogénation des huiles végétales	339
11.12	Saponification des huiles et des graisses	340
	A propos des savons et de leur mode d'action	341

11.13 Détergents synthétiques	343
A propos du métabolisme des graisses	346
11.14 Autres lipides	348
11.15 Phospholipides	348
11.16 Cires	349
11.17 Stéroïdes	350
A propos des prostaglandines	352
Résumé du chapitre	352
Problèmes supplémentaires	354
CHAPITRE 12	
Amines et dérivés azotés	
12.1 Introduction	357
12.2 Classification et structure des amines	357
12.3 Nomenclature des amines	358
12.4 Propriétés physiques des amines	359
12.5 Préparation des amines. Alkylation de l'ammoniac et des amines	361
12.6 Préparation des amines. Réduction des composés azotés	362
12.7 Basicité des amines	364
12.8 Comparaison des amines et des amides	365
12.9 Réaction des amines avec les acides forts. Sels d'amines	367
12.10 Passage des amines aux amides au moyen des dérivés des acides	369
A propos de l'isocyanate de méthyle et de Bhopal	370
12.11 Sels d'ammonium quaternaires. Elimination de Hofmann	373
12.12 Réaction des amines avec l'acide nitreux	375
12.13 Sels de diazonium aromatiques	377
12.14 Couplage des diazoïques. Colorants azoïques	378
12.15 Diamines et polyamides. Le nylon	379
A propos des aramides, les plus récents des polyamides	381
12.16 Les amines hétérocycliques, produits naturels	381
12.17 Cycles monoazotés pentaatomiques	382
12.18 Cycles monoazotés hexaatomiques	384
12.19 Cycles polyazotés	386
A propos de la morphine, d'autres médicaments azotés et des alcaloïdes en général	387
Résumé du chapitre	390
Problèmes supplémentaires	391
CHAPITRE 13	
Hydrates de carbone	
13.1 Introduction	395
13.2 Définition et classification	395
13.3 Monosaccharides (ou oses)	396
13.4 La chiralité dans les monosaccharides. Projections de Fischer	397

13.5	Structure cyclique des monosaccharides. Anomères	401
13.6	Mutarotation	402
13.7	Conventions d'écriture des structures cycliques des monosaccharides	403
13.8	Structures "pyrannoses" et "furannoses"	405
13.9	Oxydation des monosaccharides	406
13.10	Réduction des monosaccharides	407
13.11	Esters et éthers des monosaccharides	407
13.12	Formation des glucosides à partir des monosaccharides	408
13.13	Disaccharides	411
	13.13a Maltose	411
	13.13b Cellobiose	411
	13.13c Lactose	412
	13.13d Saccharose	412
A propos du pouvoir sucrant et d'édulcorants		414
13.14	Polysaccharides	415
	13.14a Amidon et glycogène	415
	13.14b Cellulose	417
	13.14c Autres polysaccharides	418
13.15	Phosphates de sucres	419
13.16	Désoxy-sucres	419
13.17	Amino-sucres	420
13.18	Acide ascorbique (vitamine C)	420
	Résumé du chapitre	421
	Problèmes supplémentaires	422
CHAPITRE 14		
Amino-acides, peptides, protéines		
14.1	Introduction	426
14.2	Amino-acides naturels	426
A propos de la datation des amino-acides		427
14.3	Propriétés acide-base des amino-acides	428
14.4	Propriétés acide-base des amino-acides comportant plus d'un groupe acide ou basique	433
14.5	Réactions des amino-acides	435
14.6	Réaction avec la ninhydrine	436
14.7	Peptides	436
14.8	Liaison disulfure	438
A propos de peptides naturels		438
14.9	Structure primaire des peptides et des protéines	439
	14.9a Détermination de la composition en amino-acides	440
	14.9b Détermination de la séquence d'acides aminés	441
	14.9c Coupure sélective des liaisons peptidiques	442
14.10	Détermination raisonnée des séquences d'acides aminés	443
A propos des protéines et de l'évolution des espèces		445
14.11	Synthèse des peptides	447
14.12	Structure secondaire des protéines	451
	14.12a Géométrie de la liaison peptidique	451

14.12b Liaisons hydrogène	452
14.12c L'hélice α et le feuillet plissé	452
14.13 Protéines fibreuses et protéines globulaires. Structure tertiaire	453
14.13a Protéines fibreuses	453
14.13b Protéines globulaires	455
14.13c Myoglobine	457
14.14 Structure quaternaire	459
Résumé du chapitre	459
Problèmes supplémentaires	461

CHAPITRE 15

Nucléotides et acides nucléiques

15.1 Introduction	465
15.2 Structure générale des acides nucléiques	465
15.3 Composants de l'acide désoxyribonucléique (ADN)	466
15.4 Nucléosides	467
15.5 Nucléotides	468
15.6 Structure primaire de l'ADN	470
15.7 Détermination de la séquence des bases des acides nucléiques	471
15.8 Synthèse en laboratoire de segments d'acide nucléique	472
15.9 Structure secondaire de l'ADN. La double hélice	473
15.10 Réplication de l'ADN	476
15.11 Acides ribonucléiques. L'ARN	477
15.12 Le code génétique	480
15.13 Biosynthèse des protéines	481
15.14 Autres nucléotides d'importance biologique	483
A propos du futur	486
Résumé du chapitre	487
Problèmes supplémentaires	488

CHAPITRE 16

Polymères, produits pharmaceutiques et spectroscopie

16.1 Introduction	491
A. Polymères	
16.2 Définitions et classification	492
16.3 Polymères formés par polyaddition (ou par croissance en chaîne)	493
16.3a Polymérisation radicalaire	493
16.3b Polystyrène	496
16.3c Polymérisation cationique par croissance en chaîne	497
16.3d Polymérisation anionique par croissance en chaîne	498
16.4 Polymères stéréoréguliers par catalyse de Ziegler-Natta	499
16.5 Polymères formés par polycondensation (ou par croissance par étapes)	500
16.6 Polyuréthanes et autres polymères de croissance par étapes	502

B. Produits pharmaceutiques

16.7	Propriétés des médicaments	504
16.8	Antibiotiques	505
16.8a	Sulfamides	505
16.8b	β -lactames (Pénicillines et Céphalosporines)	506
16.8c	Tétracyclines et autres antibiotiques	507
16.9	Médicaments agissant au niveau du système nerveux central	509
16.10	Médicaments cardiovasculaires	510
16.11	Produits pharmaceutiques divers	513

C. Structure et spectroscopie

16.12	Introduction	515
16.13	Théorie	515
16.14	Spectroscopie infrarouge	517
16.15	Spectroscopie visible et spectroscopie ultraviolette	521
16.16	Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN)	523
16.16a	Théorie	523
16.16b	Mesure des spectres de RMN	525
16.16c	Déplacements chimiques et aires des pics	525
16.16d	Couplage spin-spin	528
16.16e	Spectroscopie de RMN du ^{13}C	532
16.17	Spectroscopie de masse	533
	Résumé du chapitre	536
	Problèmes supplémentaires	538

<i>Index</i>	543
--------------	-----