

# Table des matières

Remerciements	V
Sommaire	VII
Glossaire	IX
Table des matières	XIX
Introduction	XXXV
<b>Avertissement à l'attention de l'étudiant</b> : comment tirer le meilleur profit de cet ouvrage	XXXVII
<b>Chapitre 1 Modèles de représentation de la liaison chimique</b>	1
1. Introduction	1
2. Rappel sur la classification périodique des éléments	1
2.1 Electrons de cœur et électrons de valence	2
2.2 Propriétés des atomes	2
2.3 Echelles d'électronégativités	4
3. Modèle de Lewis de la liaison chimique	6
3.1 Conséquences stéréochimiques du diagramme de Lewis	7
3.2 Théorie VSEPR, dite de Gillespie	7
3.3 Modèle de Lewis et réactivité chimique	8
4. Modèles quantiques de la liaison chimique	10
4.1 Orbitales atomiques	11
4.2 Orbitales moléculaires	12
4.3 Modèle des orbitales atomiques hybrides : liaison chimique <i>localisée</i> entre deux atomes	16
4.4 Modèles des orbitales moléculaires : liaison chimique <i>délocalisée</i> ; théorie des orbitales moléculaires	22
4.5 Modèle de Hückel des orbitales moléculaires $\pi$ des molécules insaturées	26
4.6 Conclusions sur les modèles d'orbitales moléculaires	31
4.7 Liaisons faibles autres que covalentes	32
4.8 Table d'énergies et de longueurs de liaisons	36
5. Modèles moléculaires	37
6. Représentations informatiques	38
7. Conventions de représentations sur le papier	39
Bibliographie	41
<b>Chapitre 2 Nomenclature des composés organiques</b>	43
1. Structures dont les noms triviaux demeurent en usage	44
1.1 Hydrocarbures	44
1.2 Hétérocycles	45
1.3 Alcools, éther-oxydes (communément appelés <i>éthers</i> ) et amines	45
1.4 Dérivés halogénés	46
1.5 Composés carbonylés	46
1.6 Acides carboxyliques et fonctions dérivées	46
2. Règles pour l'élaboration d'un nom en nomenclature systématique	46
2.1 Nomenclature des alcanes, alcènes et alcynes	46
2.2 Composés hétérocycliques oxygénés	48
2.3 Composés silylés	49
2.4 Composés organométalliques	49
2.5 Sels, ions et radicaux	49
2.6 Structures multifonctionnelles	51
2.6.1 Recherche de la fonction principale	51
2.6.2 Recherche du nom de l'hydrocarbure auquel le suffixe de la fonction principale doit être accolé	52
Bibliographie	54

<b>Chapitre 3 Analyse conformationnelle</b>	55
1. Introduction	55
2. Cas de l'éthane	55
3. Cas du propane	56
4. Cas du butane	56
5. Polyéthylènes et composés apparentés	57
6. Autres composés de la forme X-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -X	57
7. Composés de la forme X-CH <sub>2</sub> -Y : effet anomère	58
8. Cas du cyclohexane	59
9. Cas des cyclohexanes substitués	61
10. Cas des 1,3-dioxanes substitués	62
11. Rôle de l'effet anomère dans l'équilibre <i>configurationnel</i> de l'hydroxyle acétalique des hexoses	62
12. Cas du cyclobutane	63
13. Cas du cyclopentane	63
14. Cas du buta-1,3-diène	63
15. Cas des amides	64
16. Cas des polypeptides	64
Bibliographie	66
<b>Chapitre 4 L'isomérisme stérique ou stéréoisomérisme</b>	67
1. Introduction	67
2. L'énantiomérisme	67
2.1 Condition nécessaire à l'existence d'énantiomères	67
2.2 Eléments de symétrie, opérations de symétrie et groupes de symétrie	68
2.3 Eléments de symétrie qui ne s'opposent pas à l'énantiomérisme	71
3. Principales sources de chiralité au niveau moléculaire	71
3.1 Centre de chiralité	71
3.2 Axe de chiralité	72
3.3 Plan de chiralité	74
3.4 Hélicité	75
4. Nomenclature descriptive de la chiralité	75
4.1 Descripteurs D et L de Fisher	75
4.2 Descripteurs R et S de Cahn, Ingold et Prelog	76
4.3 Nomenclature de la chiralité axiale	77
4.4 Nomenclature de la chiralité planaire et de l'hélicité	77
4.5 Configuration absolue	77
5. Molécules présentant plusieurs éléments de chiralité	77
5.1 Molécules présentant deux centres de chiralité	77
5.2 Molécules présentant un centre <i>stéréogénique</i> dit <i>pseudoasymétrique</i>	78
6. Diastéréoisomérisme en l'absence d'élément de chiralité	79
6.1 Dans les composés monocycliques	79
6.2 Dans les composés polycycliques	79
6.3 Autour d'une double liaison	80
7. Compléments de terminologie	80
7.1 Descripteurs utilisés pour qualifier un énantiomère	80
7.2 Descripteurs utilisés pour qualifier un mélange racémique	81
8. Propriétés des stéréoisomères	81
8.1 Diastéréoisomères	81
8.2 Enantiomères	83
8.2.1 Propriétés physiques	83
8.2.2 Propriétés spectroscopiques	83
8.2.3 Propriétés chimiques et biochimiques	84
8.2.4 Méthodes de séparation des énantiomères : procédés de dédoublement	86
Bibliographie	96
<b>Chapitre 5 La détermination des structures</b>	97
1. Travaux préalables	97
2. Recherche de la formule brute	97
2.1 Analyse élémentaire	97

2.2	Cryométrie	98
2.3	Spectrométrie de masse	98
3.	Calcul du « degré d'insaturation d'une molécule »	99
4.	Recherche des fonctions	100
4.1	Spectrométrie infrarouge	100
4.2	Spectrométrie Raman	102
5.	Analyse structurale fine	110
5.1	Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire	110
5.2	Spectrométrie de masse	120
5.3	Spectrométrie de rayons X	121
5.4	Méthodes optiques en relation avec la chiralité	123
5.5	Résonance magnétique nucléaire en relation avec la chiralité	125
	Bibliographie	126
<b>Chapitre 6 Réactions et réactivité chimique</b>		127
1.	Transformations spontanées	127
2.	La réaction chimique	127
2.1	Exemples	127
2.2	Critères de faisabilité d'une transformation ou d'une réaction : évolution des énergies de Helmholtz ou de Gibbs	128
2.3	Critères de faisabilité d'une transformation ou d'une réaction : énergie d'activation	128
2.4	Théorie du complexe activé	129
2.5	Contributions des enthalpies et entropies d'activation aux vitesses de réaction	131
2.6	Position de l'état de transition sur le chemin réactionnel : postulat de Hammond	132
2.7	Réactions compétitives	135
2.7.1	Réactions sous contrôle cinétique	135
2.7.2	Réactions sous contrôle thermodynamique	136
2.8	Sélectivité et spécificité	138
3.	Origines de la réactivité chimique	145
3.1	La formulation mathématique et son interprétation	145
3.2	Couples acide de Brønsted / base conjuguée	147
3.3	Acides et bases au sens de Lewis	149
3.4	Intermédiaires réactionnels : carbocations, carbanions, carboradicaux, carbènes, nitrènes	152
3.5	Réactions sans intermédiaire réactionnel	159
4.	Modulation de la réactivité chimique : le rôle du solvant	159
4.1	Paramètres de classification des solvants	161
4.2	Exemples de paramètres thermodynamiques ou empiriques associés à quelques solvants	168
	Bibliographie	169
<b>Chapitre 7 Alcanes, cyclanes</b>		171
1.	Nomenclature	171
2.	Propriétés physiques	171
3.	Spectroscopie	172
4.	Etat naturel et usages	172
4.1	Etat naturel	172
4.2	Usages	173
4.2.1	Source d'énergie	173
4.2.2	Précurseurs du gaz de synthèse	173
4.2.3	Précurseurs d'alcènes	173
4.3	Ecotoxicologie des alcanes	173
5.	Propriétés chimiques : Origines de la réactivité	173
6.	Oxydations	173
6.1	Oxydations incomplètes	173
6.2	Combustion	175
7.	Fragmentations thermiques	176
7.1	Considérations thermodynamiques	176
7.2	Préparation d'alcènes par « craquage » d'alcanes	177
8.	Réactions d'isomérisation	178
8.1	Isomérisation du butane en isobutane	179

8.2	Préparation d'alcane ramifiés en C <sub>5</sub> à C <sub>17</sub>	179
9.	Réactions d'alkylation	179
10.	Réactions de déshydrogénation	180
10.1	Préparation de l'isobutène	180
10.2	Préparation d'hydrocarbures aromatiques	180
11.	Réactions de substitution	180
11.1	Chloration du méthane	180
11.2	Comportement des autres dihalogènes avec le méthane	181
11.3	Halogénéation des alcanes autre que le méthane	182
11.4	Sélectivités comparées des halogénations	183
11.5	Les halogénations d'alcane au laboratoire	184
	Bibliographie	184
<b>Chapitre 8</b>	<b>Alcènes, cyclènes</b>	<b>185</b>
1.	Nomenclature	185
2.	Propriétés physiques	185
3.	Spectroscopie	185
4.	Etat naturel et usages	186
4.1	Etat naturel	186
4.2	Usages	186
4.3	Ecotoxicologie des alcènes	186
5.	Propriétés chimiques : Origines de la réactivité	186
5.1	Relation entre structure et stabilité thermodynamique	186
5.2	Relation entre structure et stabilité cinétique	187
6.	Réactions avec le dihydrogène	187
6.1	Mise à l'équilibre thermodynamique des alcènes en présence de catalyseurs d'hydrogénation	190
7.	Réactions avec les halogénures d'hydrogène	191
7.1	Additions ioniques	191
7.2	Additions radicalaires	193
8.	Réaction avec l'eau sous catalyse acide	195
8.1	Hydratation catalysée par les acides de Brønsted	195
8.2	Hydratations catalysées par les acides de Lewis	196
9.	Réactions avec les halogènes (difluor excepté)	197
9.1	Réactions d'additions ioniques avec le dichlore et le dibrome à basse température	197
9.2	Réactions du dichlore et du dibrome en présence de nucléophiles autres que les halogénures	200
9.3	Réactions du diiode sur certains alcènes porteurs d'un groupement fonctionnel nucléophile	200
9.4	Réactions de substitution radicalaire du dichlore et du dibrome à haute température : substitution d'un hydrogène allylique	201
10.	Réactions d'addition des oxydants oxygénés	204
10.1	Action des peracides (époxydation)	204
10.2	Epoxydations énantio- ou dia- stéréosélectives catalysées par certains complexes de métaux du bloc d	205
10.3	Syn-dihydroxylations	208
11.	Réactions de coupure de la double liaison éthylénique	212
11.1	Par les oxydant dérivés des métaux du bloc d	212
11.2	Par l'ozone	212
12.	Réactions du diborane et des alkylboranes	215
12.1	Préparation de mono- et dialkyl- boranes	217
12.2	Préparation d'alcools par oxydation d'alkylboranes	217
12.3	Préparation de carbures par action des acides carboxyliques	219
12.4	Chimiosélectivité de l'hydroboration des alcènes	220
13.	Réactions de polymérisation	220
13.1	Quelques généralités sur les polymères	220
13.2	Les modes de polymérisation	221
13.2.1	Polymérisations radicalaires	222
13.2.2	Polymérisations cationiques	223
13.2.3	Polymérisations anioniques	224
13.2.4	Polymérisations coordonnées	225

Table des matières

14. Réactions de polymérisation radicalaires mixte : copolymérisation alternée du styrène et de l'acrylonitrile	227
15. Réactions d'oligomérisation de l'éthène	229
16. Métathèse d'alcènes	229
Bibliographie	231
<b>Chapitre 9 Diènes, polyènes</b>	<b>233</b>
1. Nomenclature	233
2. Propriétés physiques	233
3. Spectroscopie	233
3.1 Ultra-violet et visible	234
3.2 Infra-rouge	235
3.3 Résonance magnétique nucléaire	235
4. Etat naturel et usages	235
4.1 Etat naturel	235
4.2 Usages	236
5. Propriétés chimiques : Origines de la réactivité	237
5.1 Relation entre structure et stabilité thermodynamique	237
5.2 Relation entre structure et stabilité cinétique	237
6. Additions électrophiles d'halogénures d'hydrogène	237
7. Additions électrophiles de dibrome	238
8. Réactions de cycloaddition [4+2]	238
8.1 Justification de la stéréosélectivité <i>syn</i> de la cycloaddition [4+2] à l'aide de la théorie des orbitales frontières et des règles de symétrie	241
8.2 Justification de la stéréosélectivité <i>endo</i> ou <i>cis</i> des cycloadditions [4+2] donnant respectivement des adduits bicycliques ou monocycliques	242
8.3 Régiosélectivité des cycloadditions [4+2]	243
8.4 Vitesse de cycloaddition [4+2]	245
8.4.1 Accélération des cycloadditions [4+2] à l'aide d'une catalyse par les acides de Lewis	245
8.5 Amélioration des régio- et stéréo- sélectivités des cycloadditions [4+2] catalysées par les acides de Lewis	246
8.6 Réactions de cycloaddition [4+2] énantiosélectives	247
9. Réactions de polymérisation des diènes-1,3 et applications	249
9.1 L'exemple d'un polymère d'origine naturelle : le <i>cis</i> -1,4-polyisoprène	249
9.2 Les caoutchoucs synthétiques	251
9.3 Copolymérisation radicalaire du buta-1,3-diène, du styrène et de l'acrylonitrile : ABS	252
10. Transposition sigmatropique [3,3], dite de Cope, des diènes-1,5	253
10.1 Transposition de Cope	253
10.2 Transposition sigmatropique [3,3] des 1,5-diénols, dite <i>oxyCope</i> , et diénolates, ou <i>oxyCope</i> anionique	255
10.3 Transposition sigmatropique [3,3] des éthers d'allyle et de vinyle, dite de Claisen	256
11. Polycyclisations acido-catalysées de polyènes : <i>biosynthèse du cholestérol</i> et polycyclisations biomimétiques	258
Bibliographie	259
<b>Chapitre 10 Alcynes, polyynes</b>	<b>261</b>
1. Nomenclature	261
2. Propriétés physiques	261
3. Spectroscopie	261
4. Etat naturel et usages	262
4.1 Etat naturel	262
4.2 Usages	262
4.3 Ecotoxicologie des alcynes et des polyynes	263
5. Propriétés chimiques : Origines de la réactivité	263
5.1 Relation entre structure et stabilité thermodynamique	263
5.2 Relation entre structure et réactivité	263
6. Réactions avec le dihydrogène	264
6.1 Hydrogénation totale	264

6.2	Hydrogénation ménagée	264
7.	Réactions d'additions ioniques des halogénures d'hydrogène, des acides carboxyliques, de l'eau et des dihalogènes	265
7.1	Hydracides	266
7.2	Acides carboxyliques	267
7.3	Eau	267
7.4	Dihalogènes	267
8.	Réaction des boranes : hydroboration	268
8.1	Traitement par l'eau oxygénée : hydratation <i>anti</i> -Markovnikov des alcynes	269
8.2	Traitement par les acides carboxyliques : <i>syn</i> -hydrogénation des alcynes	269
8.3	Hydrohalogénéation <i>anti</i> -Markovnikov des alcynes	270
8.3.1	Préparation de bromures et d'iodures vinyliques <i>Z</i>	270
8.3.2	Préparation d'iodures vinyliques <i>E</i>	270
9.	Réactions des alanes : hydroalumination	270
10.	Réactions des silanes : hydrosilation ou hydrosilylation	271
11.	Réactions des stannanes : hydrostannation ou hydrostannylation	272
12.	Réactions d'additions ioniques de réactifs nucléophiles	272
12.1	Amines et amides	272
12.2	Organométaux : carbométallation	272
12.2.1	Carbolithiation	273
12.2.2	Carbocupration	274
12.3	Action des alanes et du tétrahydruroaluminate de lithium sur les alcynes et les alcools propargyliques	275
13.	Réactions des métaux dissous dans l'ammoniac liquide ou les amines	276
14.	Réactivité particulière des alcynes terminaux liée à la présence de l'hydrogène acétylénique	277
14.1	Action des bases très fortes sur les alcynes terminaux	277
14.2	Action des bases faibles ou moyennes sur les alcynes terminaux	278
14.3	Réactions de couplage radicalaire des alcynes terminaux	278
15.	Réactivité liée à l'acidité des hydrogènes propargyliques	280
16.	Réactions d'oligomérisation et de polymérisation d'alcynes	282
16.1	Préparation de composés aromatiques	282
16.2	Polyacétylènes	282
	Bibliographie	283
<b>Chapitre 11</b>	<b>Arènes</b>	285
1.	Nomenclature	285
2.	Propriétés physiques	285
3.	Spectroscopie	286
4.	Etat naturel et usages	286
4.1	Etat naturel	286
4.2	Usages	287
4.3	Ecotoxicologie des arènes	287
5.	Propriétés chimiques : Origines de la réactivité	288
5.1	Relation entre structure et stabilité thermodynamique	288
5.2	Relation entre structure et stabilité cinétique	288
5.2.1	Etude comparative des chemins réactionnels d'une substitution électrophile et d'une addition électrophile sur le benzène	288
5.2.2	Réactivité du noyau aromatique en relation avec la nature des substituants	290
5.2.3	Réactivité du noyau aromatique en relation avec l'acidité des protons aromatiques	290
5.2.4	Réactivité des protons en $\alpha$ du noyau aromatique pour les composés alkylaromatiques	291
5.3	Aromaticité, non aromaticité et antiaromaticité : origine de ces phénomènes et moyens de les appréhender	291
5.3.1	Energie des électrons $\pi$ dans quelques polyènes et critères d'aromaticité	291
5.3.2	RMN et aromaticité : le courant de cycle en tant que critère d'aromaticité	294
6.	Substitutions électrophiles aromatiques impliquant des atomes électrodéficients autres que le carbone	295
6.1	Halogénations (fluor exclu)	295
6.1.1	Conditions opératoires et exemples	295
6.1.2	Régiosélectivité de la substitution en relation avec la nature du substituant déjà présent dans le substrat	297

Table des matières

6.1.3	Vitesses relatives de substitution électrophile et sélectivité de la monosubstitution relativement à la polysubstitution	299
6.1.4	Régiosélectivité de la substitution en relation avec la nature de l'électrophile	299
6.2	Nitration	301
6.3	Sulfonation et chlorosulfonation	303
6.4	Diazotation	306
7.	Substitutions électrophiles aromatiques impliquant des atomes de carbone électrophiles	307
7.1	L'alkylation de Friedel et Crafts	308
7.1.1	A l'aide des halogénoalcanes	308
7.1.2	A l'aide des alcènes	309
7.2	Alkylations à l'aide des aldéhydes et des cétones	310
7.2.1	Hydroxyalkylation	311
7.2.2	Haloalkylation	311
7.2.3	Aminoalkylation	311
7.2.4	Polyréactions de l'agent alkylant	312
7.3	L'acylation de Friedel et Crafts	314
7.4	Réactions de formylation des arènes	317
7.4.1	Réaction de Vilsmeier-Haack	318
7.4.2	Réaction de Gatterman-Koch	318
7.5	Réactions de carboxylation d'arènes	319
8.	Réactions d'interconversions fonctionnelles	319
8.1	Oxydation ménagée de l'isopropylbenzène (cumène) : préparation industrielle du phénol	321
8.2	Substitutions électrophiles <i>ipso</i> , exemples d'applications	322
8.2.1	Réactions de transalkylation	322
8.2.2	Le groupement <i>tert</i> -butyle en tant que groupement protecteur des positions <i>ortho</i> ou <i>para</i>	322
8.2.3	Le groupement triméthylsilyle en tant que groupe partant dans les substitutions électrophiles	323
8.3	Réduction des nitroarènes : préparation des amines aromatiques	324
8.4	Action de l'acide nitreux sur les amines aromatiques : préparation de sels de diazoniums	325
8.5	Substitutions nucléophiles aromatiques	326
8.5.1	Substitutions nucléophiles par addition / élimination, notées $S_NAr$	326
8.5.2	Substitutions nucléophiles par élimination / addition ou substitutions <i>cine</i>	328
8.5.3	Substitutions nucléophiles via un cation arylum, notées $S_N1Ar$	329
8.5.4	Substitutions nucléophiles radicalaires	330
9.	Réactions d'additions sur le noyau aromatique	333
9.1	Réduction par le dihydrogène	333
9.2	Réduction ménagée par les métaux dissous dans l'ammoniac liquide : réduction de Birch	334
9.3	Oxydation ménagée par l'oxygène : préparation d'anhydrides d'acides	335
9.4	Oxydation enzymatique par <i>Pseudomonas putida</i> : <i>syn</i> -dihydroxylation	336
	Bibliographie	337
<b>Chapitre 12</b>	<b>Dérivés halogénés</b>	<b>339</b>
1.	Nomenclature	339
2.	Propriétés physiques	339
3.	Spectroscopie	340
4.	Etat naturel et usages	340
4.1	Etat naturel	340
4.2	Usages	340
4.2.1	Monomères pour l'industrie des matières plastiques	341
4.2.2	Solvants	341
4.2.3	Fluides caloporteurs pour l'industrie du froid	342
4.2.4	Agents moussants pour les matériaux organiques expansés	342
4.2.5	Produits phytosanitaires ou médicaux	342
4.2.6	Retardateurs de combustion et agents d'extinction	342
4.3	Ecotoxicologie des dérivés halogénés	343
5.	Propriétés chimiques : Origines de la réactivité	344
5.1	Description de la liaison carbone-halogène	344
5.1.1	Energies de liaison	345

5.1.2	Polarisabilités	345
5.1.3	Réactivités comparées	345
5.2	Propriétés rédox de la liaison carbone-halogène	346
5.3	Charges induites dans les dérivés halogénés par la présence de l'halogène	346
5.4	Influences du reste de la molécule et du milieu sur la réactivité de la liaison carbone-halogène	346
6.	Réactions de substitution nucléophile	347
6.1	Substitutions nucléophiles bimoléculaires	347
6.1.1	Aspects cinétiques et stéréochimiques	347
6.1.2	Relation entre réactivité et structure du substrat	349
6.1.3	Influence du solvant sur les réactions de substitution nucléophile bimoléculaire	349
6.1.4	Une application de la non solvatation des nucléophiles : réactions par transfert de phase	350
6.2	Substitutions nucléophiles monomoléculaires	351
6.3	Quelques exemples de substitutions nucléophiles	352
6.3.1	Le centre nucléophile est un atome d'azote	353
6.3.2	Le centre nucléophile est l'atome de carbone de l'anion cyanure	354
6.3.3	Le centre nucléophile est un atome d'oxygène	354
6.3.4	Le nucléophile est un ion halogénure	355
6.3.5	Le centre nucléophile est un atome de phosphore	356
6.3.6	Le centre nucléophile est un atome d'oxygène	356
6.3.7	Le centre nucléophile est un atome de soufre	356
7.	Réactions d'élimination	356
7.1	Réactions d' $\alpha$ -élimination : formation de carbènes	357
7.1.1	Action de la soude concentrée ou des alcoolates sur le chloroforme ou le bromoforme : dichloro- et dibromo- carbènes	357
7.1.2	Action des organométaux et des amidures non nucléophiles sur les dérivés monohalogénés et dihalogénés géminés	358
7.1.3	$\alpha$ -Élimination thermique	358
7.2	Réactions de $\beta$ -élimination d'hydracides : formation d'alcènes	359
7.2.1	Préambule	359
7.2.2	Nature de l'état de transition de la $\beta$ -élimination en fonction des conditions expérimentales	360
7.2.3	Stéréosélectivité de la $\beta$ -élimination	361
7.2.4	Régiosélectivité de la $\beta$ -élimination	362
7.2.5	Intérêt passé et présent de la formation d'alcènes par $\beta$ -élimination d'hydracides (ou d'ammoniums)	363
8.	Réduction des dérivés monohalogénés par les métaux : organométaux et halogénures d'organométaux	365
8.1	Caractères généraux de l'addition oxydante d'un dérivé halogéné sur un métal	366
8.1.1	Nature du métal	366
8.1.2	Etat de surface du métal	366
8.1.3	Nature de l'halogène de l'halogénure organique	367
8.1.4	Nature du squelette carboné de l'halogénure organique	367
8.1.5	Nature du solvant	367
8.2	Quelques exemples d'application de l'addition oxydante	368
8.3	Mécanisme de l'addition oxydante et conséquences pratiques	369
9.	Réduction des composés dihalogénés par les métaux	372
9.1	Réduction des composés <i>gem</i> -dihalogénés par les métaux	372
9.2	Déshalogénation des composés dihalogénés vicinaux	372
9.3	Déshalogénation des composés 1,4-dihalogénés	373
10.	Réduction des composés halogénés par les hydrures	373
10.1	Réduction des composés <i>gem</i> -dihalogénés par les alkylstannanes (hydrures de trialkylétains)	373
10.2	Réduction des composés halogénés par le tétrahydruroborate de sodium et les silanes	374
10.3	Réduction des composés halogénés par les hydrures nucléophiles	375
	Bibliographie	375
<b>Chapitre 13</b>	<b>Alcools, polyols, phénols, polyphénols et thiols</b>	377
1.	Nomenclature	377
2.	Propriétés physiques	378
3.	Spectroscopie	379

## Table des matières

4.	Etat naturel et usages	380
4.1	Etat naturel	380
4.2	Usages	382
4.3	Toxicologie des alcools et phénols	383
5.	Propriétés chimiques : Origines de la réactivité	384
5.1	Acidité des alcools, phénols et thiols	384
5.2	Basicité des alcools et des thiols	385
6.	Applications des propriétés acides des alcools, phénols et thiols	385
6.1	Préparation d'alcoolates, de phénates et de thiolates	385
6.2	Utilisation des alcools comme agents protonants	387
6.2.1	Réaction de Birch	387
6.2.2	Aldolisations baso-catalysées	388
6.2.3	Réaction de Wittig	388
6.3	Propriétés réductrices des anions thiolates, phénates et alcoolates	389
6.3.1	Oxydation des thiols en disulfures	389
6.3.2	Oxydation des phénols en radicaux phénoxyles	391
6.3.3	Oxydation des phénols en quinones	392
6.3.4	Oxydation des alcoolates en radicaux alkoxyles	393
7.	Applications des propriétés basiques des alcools, phénols et thiols	394
7.1	Préparation des dérivés halogénés par action des hydracides sur les alcools	394
7.2	Réactions de condensation et de déshydratation des alcools : préparation d'éthers et d'alcènes	395
7.2.1	Application à la préparation d'éthers	396
7.2.2	Application à la préparation d'alcènes	396
7.3	Cas particulier des 1,2-diols bitertiaires et des diols apparentés : transposition pinacolique	397
8.	Applications des propriétés nucléophiles	398
8.1	Addition des alcools, phénols et thiols sur les alcènes : préparation d'éthers et de thioéthers	398
8.2	Réactions avec les halogénures d'acide soufrés et phosphorés et les sels d'alkoxyphosphoniums	399
8.2.1	Réaction avec les chlorures d'acides alkyl- et aryl- sulfoniques : préparation de sulfonates	401
8.2.2	Réaction avec le chlorure de thionyle et l'oxychlorure de phosphore : préparation de dérivés chlorés	403
8.2.3	Réactions avec les tribromure et triiodure de phosphore : préparation de dérivés bromés et iodés	404
8.2.4	Réactions avec les ions phosphoniums et alkoxyphosphoniums : préparation de dérivés chlorés, bromés et iodés	405
8.2.5	Inversion de la configuration d'un alcool via les ions alkoxyarylp phosphoniums : réaction de Mitsunobu	406
8.2.6	Application de la réaction de Mitsunobu à la conversion d'alcools en dérivés halogénés	407
8.2.7	Application de la réaction de Mitsunobu à la conversion d'alcools en amines	408
8.3	Réaction des alcools avec l'acide nitrique	408
8.4	Réactions des alcools avec les électrophiles oxydants : préparation d'aldéhydes et de cétones	408
8.4.1	Oxydants à base de chrome(VI)	408
8.4.2	Oxydants à base de diméthylsulfoxyde : réactif de Swern	412
8.4.3	Dioxyde de manganèse fraîchement précipité : oxydant sélectif des alcools allyliques	414
8.4.4	Periodate de sodium/acide periodique : oxydant sélectif des $\alpha$ -diols (diols vicinaux)	415
8.5	Réactions de substitutions des alcoolates, phénolates et thiolates	415
8.5.1	Réactions de substitutions nucléophiles aliphatiques : synthèse des éthers selon la méthode de Williamson	415
8.5.2	Réactions de substitutions nucléophiles aromatiques	417
	Bibliographie	417
<b>Chapitre 14</b>	<b>Ethers, polyéthers, alkyl silyl éthers et thioéthers</b>	419
1.	Nomenclature	419
2.	Propriétés physiques	420
3.	Spectroscopie	420
4.	Etat naturel et usages	421
4.1	Etat naturel	421

4.2	Usages	422
4.2.1	Additif pour carburants	423
4.2.2	Précurseurs pour matériaux macromoléculaires	423
4.2.3	Solvants et précurseurs de solvants	423
4.2.4	Surfactants non ioniques	424
4.2.5	Aromes et parfums	424
4.2.6	Transport de cations dans les phases lipophiles : antibiotiques	425
4.3	Ecotoxicologie des éthers	425
5.	Propriétés chimiques : Origines de la réactivité	426
6.	Réactions des éthers et thioéthers sous catalyse acide	427
6.1	Ouverture des éthers cycliques : hydrolyse, oligomérisation et réactions apparentées	427
6.2	Hydrolyse des acétals	429
6.3	Alcoolyse des acétals : réactions de transacétalisation	431
6.3.1	Préparation d'acétonides	431
6.3.2	Méthanolyse des éthers tétrahydropyraniliques	432
6.3.3	Un exemple de processus biologique proche de la transacétalisation : la détoxification par formation de glucuronosides	432
6.4	Hydrolyse et alcoolyse des éthers d'énols	432
6.5	Hydrolyse et alcoolyse des éthers silyliques	433
6.6	Hydrolyse des dithioacétals	434
6.7	Action des halosilanes et des composés apparentés sur les éthers	435
6.8	Isomérisation des oxyranes en présence de certains acides de Lewis	437
6.9	Isomérisation des éthers d'énols silyliques par le diiode	438
6.10	Réaction des éthers d'énols silyliques sur certains dérivés halogénés en présence d'acide de Lewis	438
7.	Réactions des éthers et thioéthers avec les bases et les nucléophiles	439
7.1	Ouverture des oxyranes par les alcoolates	439
7.2	Action des amines et des phosphines sur les oxyranes	440
7.3	Action des organométaux sur les oxyranes	440
7.4	Isomérisation des oxyranes en alcools allyliques	441
7.5	Action des bases et des nucléophiles sur les siloxyalcanes et siloxyalcènes	442
7.5.1	Action des alcoolates et des fluorures	442
7.5.2	Action des organométaux sur les éthers d'énols triméthylsilyliques : préparation régiosélective d'énolates de lithium	444
7.6	Déprotonation des éthers par les bases fortes	445
7.6.1	Isomérisation des éthers allyliques : préparation d'éthers d'énols	445
7.6.2	Transposition de Wittig	445
7.6.3	Déprotonation des éthers d'énols : équivalents d'anions acylures	446
7.7	Déprotonation des thioéthers par les bases fortes : équivalents d'anions acylures	446
8.	Propriétés nucléophiles des éthers	447
8.1	Formation de sels de trialkyloxoniums et de trialkylsulfoniums	447
8.2	Complexation des cations métalliques par les polyéthers	447
8.2.1	Propriétés comparées de l'éther, du tétrahydrofurane et du 1,2-diméthoxyéthane	447
8.2.2	Propriétés complexantes des polyéthers cycliques	448
8.3	Applications des propriétés complexantes des polyéthers à la synthèse organique	449
8.3.1	Transport d'ions d'une phase solide ou aqueuse vers une phase lipophile	449
8.3.2	Inhibition de la catalyse acide due à la présence d'un cation métallique	450
8.3.3	Amélioration de la diastéréosélectivité d'une réaction par chélation d'ions métalliques	450
8.3.4	Synthèse sur gabarit (en anglais : template)	451
9.	Autoxydation des éthers	453
	Bibliographie	454
<b>Chapitre 15</b>	<b>Amines, silylamines, imines, énamines, composés hétérocycliques azotés et phosphines</b>	<b>455</b>
1.	Nomenclature	455
2.	Propriétés physiques	457
3.	Spectroscopie	458
4.	Etat naturel et usages	458
4.1	Etat naturel	458
4.2	Usages	459

*Table des matières*

4.2.1	Molécules à visées thérapeutiques	460
4.2.2	Monomères pour matériaux macromoléculaires	461
4.2.3	Précurseurs de colorants	463
4.2.4	Ancrage de colorants	464
4.2.5	Aromes et parfums	465
4.2.6	Agents de dédoublement (voir aussi parag. 6.3.2)	465
4.2.7	Agents complexants et ligands	465
4.3	Ecotoxicologie des amines	466
5.	Propriétés chimiques : Origines de la réactivité	467
5.1	Relation structure / basicité pour les différentes classes d'amines	468
5.2	Acidité des amines	469
6.	Application des propriétés basiques des amines	470
6.1	Réactifs à base de pyridine	471
6.2	Réactions de déshydrohalogénéation et réactions apparentées	471
6.3	Réactions de déprotonation	472
6.3.1	Préparation d'éthers d'énols silyliques	472
6.3.2	Dédoublement d'acides chiraux	474
6.4	Les amines en tant que piège à proton	475
7.	Applications des propriétés acides des amines	475
7.1	Enolisation régiosélective des cétones : formation d'énolates de lithium	476
7.2	Enolisation énantio- ou chimio- sélective des cétones ou dicétones symétriques	477
7.3	Dédoublement cinétique de cétones chirales	477
7.4	Enolisation d'autres classes de composés carbonylés	478
7.5	Déprotonations isomérisantes	478
7.6	Déshydrohalogénations	478
8.	Applications des propriétés nucléophiles des amines et des phosphines	479
8.1	Réactions avec les dérivés halogénés à liaison C(sp <sup>3</sup> )-X ou Si(sp <sup>3</sup> )-X	479
8.2	Réaction avec les sels d'alkoxytriphénylphosphoniums	481
8.3	Réaction avec les oxyranes et l'aziridine	482
8.4	Réactions avec l'acide nitreux	485
8.5	Réactions avec les chlorures d'alkyl- et d'aryl- sulfonyles et avec le phosgène	486
8.6	Oxydation des amines et des phosphines	487
8.6.1	Applications des propriétés réductrices des phosphines	488
8.6.2	Applications des propriétés réductrices des amines	488
8.7	Usages des composés azotés et phosphorés en tant que ligands	492
8.7.1	Réactifs de titrage	492
8.7.2	Ligands pour la stabilisation de réactifs électrophiles	492
8.7.3	Ligands en chimie organométallique	493
8.7.4	Ligands en catalyse homogène	494
Bibliographie		497
<b>Chapitre 16 Organométaux et halogénures d'organométaux</b>		<b>499</b>
<i>Préambule</i>		499
1.	Nomenclature	499
2.	Propriétés physiques	500
3.	Spectroscopie	500
4.	Etat naturel et usages	500
4.1	Etat naturel	500
4.2	Usages	500
4.2.1	Additif pour carburants	501
4.2.2	Produits pharmaceutiques et phytothérapeutiques	501
4.2.3	Initiateurs de polymérisation	502
4.2.4	Plastifiants des matériaux macromoléculaires	502
4.2.5	Réactifs basiques, réducteurs et nucléophiles	502
4.2.6	Précurseurs de dépôts métalliques ou d'oxydes métalliques	503
4.3	Ecotoxicologie des organométaux	503
4.3.1	Composés inflammables	503
4.3.2	Composés toxiques	503

5.	Propriétés chimiques : Origines de la réactivité	504
5.1	Les liaisons carbone-métal	504
5.2	Relation structure / basicité	506
5.2.1	En fonction de la nature de la partie organique de l'organométal	506
5.2.2	En fonction de la nature du métal	506
5.2.3	En fonction de la structure en solution de l'organométal	506
5.3	Caractère réducteur des organométaux	507
5.4	Réactions de transmétallation	508
6.	Applications des propriétés basiques des organométaux	508
6.1	Préparation d'alcoolates et d'énolates	508
6.2	Préparation d'amidures	509
6.3	Préparation de carbanions stabilisés et d'ylures de phosphore	509
6.3.1	Dianion de l'acide diphenylacétique : dosage du méthyllithium	509
6.3.2	Ylures de phosphore et carbanions $\alpha$ -phosphorés	509
6.4	Préparations d'organométaux à partir d'hydrocarbures en l'absence d'agent chélatant ou d'alcoolate	510
6.4.1	Alcynures	510
6.4.2	$\alpha$ -Alkoxyalcényllithiums et $\alpha$ -thioalcényllithiums	511
6.4.3	$\alpha$ -Haloorganolithiums	511
6.4.4	$\alpha,\alpha'$ -Dithioorganolithiums	511
6.4.5	Allyl-, benzyl- et propargyl- lithiums	511
6.4.6	Aryllithiums	511
6.5	Préparations d'organométaux à partir d'hydrocarbures en présence d'agent chélatant ou d'alcoolate	512
6.5.1	En présence de <i>N,N,N',N'</i> -tétraméthyléthylènediamine	512
6.5.2	En présence de tertiobutylate de potassium ou de sodium	513
7.	Réactions d'échange métal/métal avec les sels métalliques : transmétallations	514
7.1	Sels de cuivre(I)	514
7.1.1	Organolithiums et sels de cuivre(I)	514
7.1.2	Halogénures d'organomagnésiums et sels de cuivre(I)	515
7.1.3	Halogénures d'organozincs et sels de cuivre(I)	515
7.2	Tétrachlorure de titane	515
7.2.1	Alanes et tétrachlorure de titane	515
7.2.2	Organozincs et tétrachlorure de titane	515
7.3	Sels de manganèse(II)	516
7.4	Sels de cérium(III)	516
7.5	Sels de tungstène	516
8.	Réactions d'échange halogène/métal avec les dérivés halogénés	517
8.1	Avec les organolithiums	518
8.1.1	Entre organolithiums et halogénures vinyliques	518
8.1.2	Entre organolithiums et halogénures aryliques ou apparentés	518
8.2	Avec les halogénures d'organomagnésiums	519
8.3	Entre le diéthylzinc et les dérivés bromés	519
8.4	Avec les polyhalogénures	519
9.	Réactions des organométaux avec d'autres organométaux	520
9.1	Préparation d'organométaux difficilement accessibles autrement	520
9.2	Préparation de cuprates de lithium ou de magnésium	520
9.3	Réactions de couplage entre les halogénures d'organopalladium(II) et les autres organométaux	522
10.	Applications des propriétés réductrices des organométaux et halogénures d'organométaux	525
10.1	Addition sur les alcènes	525
10.1.1	Des organolithiums	525
10.1.2	Des halogénures d'organopalladiums : couplages de Heck	525
10.1.3	Des carbénoïdes zinciques : formation de cyclopropanes	528
10.1.4	Des carbénoïdes aluminiques : formation de cyclopropanes	530
10.1.5	Des carbénoïdes samariques : formation de cyclopropanes	531
10.1.6	Sélectivités relatives des carbénoïdes de zinc, d'aluminium et de samarium	531
10.2	Additions sur les alcynes	531
10.2.1	Quelques rappels	531

*Table des matières*

10.2.2	Cyclisations (réactions intramoléculaires) d'halogénures d'alcynylpalladiums	532
10.3	Réactions de couplage avec les dérivés halogénés, les sulfonates et les acétates	532
10.3.1	Réactions de couplage des organoalcalins	533
10.3.2	Réactions de couplage non catalysées des halogénures d'organomagnésiums	534
10.3.3	Réactions de couplage non catalysées des cuprates et organocuvres stœchiométriques	534
10.3.4	Réactions de couplage des halogénures d'organomagnésiums en présence de quantités catalytiques de sels de métaux de transition	536
10.4	Réactions avec les oxyranes : préparations d'alcools	539
	Bibliographie	542
<b>Chapitre 17</b>	<b>Aldéhydes et cétones</b>	<b>545</b>
1.	Nomenclature	545
2.	Propriétés physiques	545
3.	Spectroscopie	546
4.	Etat naturel et usages	547
4.1	Etat naturel	547
4.2	Usages	549
4.2.1	Précurseurs de matériaux macromoléculaires	549
4.2.2	Solvants	549
4.2.3	Précurseurs de produits alimentaires, ou à activité pharmacodynamique	550
4.2.4	Arômes et parfums	550
4.2.5	Précurseurs d'autres produits chimiques	551
4.3	Ecotoxicologie des aldéhydes et des cétones	552
5.	Propriétés chimiques : Origines de la réactivité	552
5.1	Rôle des électrons $n$	552
5.2	Propriétés de la double liaison C=O	553
5.3	Effet du groupement carbonyle sur les hydrogènes vicinaux	554
5.4	La tautomérie céto-énolique	555
5.4.1	Fraction énolisée des composés carbonylés	555
5.4.2	Influence de la nature, acide ou basique, du catalyseur sur la vitesse d'énolisation des aldéhydes et des cétones	556
5.4.3	Réactivité des énols	556
5.5	Réactivité particulière des aldéhydes associée à la fragilité de la liaison C-H aldéhydique	557
6.	Réactions des nucléophiles hétéroatomiques (alcools, thiols, amines et composés apparentés)	557
6.1	Réactions des alcools et des diols : acétalisations	557
6.1.1	Commentaires sur la catalyse acide de l'hydratation et de l'acétalisation des aldéhydes et des cétones	562
6.2	Réactions des thiols et des dithiols : thioacétalisations	562
6.3	Réactions de l'ammoniac, des amines et des composés apparentés	563
6.3.1	Ammoniac et amines primaires : formation d'imines	564
6.3.2	Amines secondaires : formation d'énamines et d'iminiums	566
6.3.3	Réactions avec l'hydroxylamine : préparation d'oximes	567
6.3.4	Réactions avec les hydrazines et les composés apparentés : préparation d'hydrazones	568
6.3.5	Quelques exemples d'applications des réactions des amines et des composés apparentés avec les aldéhydes et les cétones	569
7.	Réduction en alcools des aldéhydes et des cétones par le dihydrogène	578
8.	Réduction en alcools des aldéhydes et des cétones par les métaux	579
9.	Réduction en alcools des aldéhydes et des cétones par les hydrures métalliques et les réactifs apparentés	581
9.1	Mécanisme des réductions par les hydruro- borates et aluminates	582
9.2	Réductions diastéréosélectives des cyclanones par les hydrures	582
9.3	Réductions diastéréosélectives de cétones non cycliques à carbone de carbonyle prochiral	584
9.4	Quelques exemples de réductions chimio- ou régio- sélectives de cétones en alcools par les hydrures	585
9.5	Quelques exemples de réductions énantiosélectives de cétones en alcools	586
9.5.1	Réductions à l'aide d'hydrures chiraux énantio purs	587
9.5.2	Réductions énantiosélectives catalysées	588
10.	Réduction en alcools des aldéhydes et des cétones par les ions hydrures provenant de la rupture d'une liaison C-H	590

10.1	La réduction de Meerwein-Ponndorf-Verley	590
10.2	La réaction de Cannizzaro	591
10.3	Un exemple de processus rédox intramoléculaire : l'oxo-ène réaction	592
10.4	Réductions catalysées par les enzymes de type réductase	594
10.4.1	La levure de boulanger ( <i>Saccharomyces cerevisiae</i> ) : si simple d'emploi ... en apparence	595
11.	Réduction en alcools des aldéhydes et des cétones par les nucléophiles carbanioniques	597
11.1	Exemples d'applications de l'addition-1,2 des organométaux sur les aldéhydes et les cétones	598
11.2	Stéréosélectivité de l'addition des organométaux sur les aldéhydes et les cétones	599
11.2.1	Stéréosélectivité de l'addition sur les cyclohexanones	599
11.2.2	Stéréosélectivité de l'addition sur les faces prochirales des cétones	600
11.2.3	Additions énantiosélectives	600
11.2.4	Mécanisme proposé pour l'addition-1,2 des organométaux sur les aldéhydes et les cétones	601
12.	Additions-1,4 non réversibles de carbanions sur les aldéhydes et les cétones : additions de Michael-Kharasch	603
12.1	Réactions des organocuvres et des organocuprates sur les $\alpha,\beta$ -énals et énones	604
12.1.1	Exemples d'applications	604
12.1.2	Mécanisme de l'addition-1,4 des organocuvres sur les $\alpha,\beta$ -énones	607
12.1.3	Mécanisme de l'addition-1,4 des cuprates de lithium sur les $\alpha,\beta$ -énones	608
13.	Réactions des ylures de soufre et d'oxosulfoniums	608
14.	Réductions désoxygénantes	610
14.1	Dihydro-désoxy-bisubstitution	611
14.1.1	Réduction de Clemmensen	611
14.1.2	Réductions d'hydrazones et de tosylhydrazones	611
14.1.3	Réductions de cétones par les silanes et hydrogénolyses de dithianes	612
14.2	Diméthyl-désoxy-bisubstitution	614
14.3	Alkyldène-désoxy-bisubstitutions : préparation d'alcènes	614
14.3.1	La réaction de Wittig	615
14.3.2	La réaction de Wadsworth-Emmons	619
14.3.3	La réaction de Peterson	620
14.3.4	Méthylénations non énoles à l'aide d'un carbénoïde de titane	622
14.4	Réactions de couplage désoxygénant dit de Mac Murry	622
15.	Réactions liées à la mobilité des hydrogènes en $\alpha$ du carbonyle	623
15.1	Additions aldoliques et réactions de Michael	623
15.1.1	Additions aldoliques sous catalyse acide ou basique avec production simultanée du nucléophile	623
15.1.2	Additions aldoliques suivies d'une déshydratation des aldols : réactions de crotonisation	626
15.1.3	Aldolisations stéréosélectives à l'aide de nucléophiles préformés	628
15.1.4	Action des énols et des énoles sur les $\alpha,\beta$ -énals et énones : réaction de Michael et annelation de Robinson	631
15.2	Action des énoles et des éthers d'énols sur les ions iminiums : réaction de Mannich	634
15.3	Alkylation des énoles métalliques	635
16.	Réactions d'oxydation des aldéhydes et des cétones	637
16.1	Oxydation des aldéhydes en acides	637
16.1.1	Par l'oxygène de l'air	637
16.1.2	Par le chrome(VI)	638
16.2	Oxydation des aldéhydes et des cétones par les peroxydes et les peracides	638
16.2.1	Action des peracides : réaction de Baeyer-Villiger	638
16.2.2	Action des hydroperoxydes et du perborate de sodium sur les $\alpha,\beta$ -énones	641
16.3	Halogénéation des aldéhydes et des cétones	642
16.3.1	Perhalogénéation des méthylcétones et des $\beta$ -dicétones en milieu basique : réaction haloforme	642
16.3.2	Halogénations en milieu acide	643
16.3.3	Monohalogénéation et monohalogénéation régiosélective des cétones	644
16.3.4	Halogénations chimiosélectives d'arylcétones	644
	Bibliographie	645

<b>Chapitre 18 Acides carboxyliques et composés apparentés : halogénures et anhydrides d'acides, esters, amides, imides et nitriles</b>	647
1. Nomenclature	647
2. Propriétés physiques	649
3. Spectroscopie	650
4. Etat naturel et usages	651
4.1 Etat naturel	651
4.2 Usages	657
4.2.1 Précurseurs de matériaux macromoléculaires	657
4.2.2 Solvants	659
4.2.3 Produits alimentaires ou à activité pharmacodynamique	659
4.2.4 Pesticides, insecticides et produits pour la lutte biologique contre les insectes prédateurs des cultures	661
4.2.5 Arômes et parfums	662
4.2.6 Détergents	662
4.3 Ecotoxicologie des acides et des composés apparentés	663
5. Propriétés chimiques : Origines de la réactivité	664
5.1 Rôle des électrons $n$	664
5.2 Mobilité du proton lié à l'hétéroatome dans les acides carboxyliques et les amides	665
5.3 Propriétés de la double liaison C=O	666
5.3.1 Conséquences structurales de la résonance des amides	668
5.3.2 Conséquences physico-chimiques des distributions de charges	668
5.3.3 Conséquences chimiques de la polarisation du carbone de carbonyle	668
5.4 Rôle du substituant hétéroatomique sur le cours des attaques nucléophiles	668
5.5 Propriétés de la triple liaison C≡N	669
5.6 Effet du groupement insaturé sur les hydrogènes vicinaux	669
5.6.1 Cas particulier des composés $\beta$ -dicarbonylés	670
6. Applications des propriétés acides des acides carboxyliques, des amides et des imides (labilité du OH ou du NH)	670
6.1 Exemples de réactions liées à la mobilité du proton de la fonction acide carboxylique	670
6.1.1 Réactions de formation de carboxylates métalliques	670
6.1.2 Réactions de formation de carboxylates d'ammoniums ou de phosphoniums	673
6.1.3 Estérification des acides carboxyliques par le diazométhane	673
6.1.4 Réactions acido-catalysées	674
6.2 Exemples de réactions liées à la mobilité du proton des fonctions amide et imide	674
6.2.1 Réactions d'alkylation et d'acylation	674
6.2.2 Oxydation des amides par les hypochlorites : transposition d'Hofmann	675
7. Réactions des nucléophiles hétéroatomiques (amines, alcools, eau et composés apparentés)	678
7.1 Amines et composés apparentés	678
7.1.1 Réactions avec les acides	678
7.1.2 Réactions avec les esters	678
7.1.3 Réactions avec les chlorures et les anhydrides d'acides	680
7.1.4 Réactions avec les amides	687
7.1.5 Réactions avec les nitriles	687
7.2 Eau	688
7.2.1 Réaction avec les esters : hydrolyse et saponification	688
7.2.2 Réaction avec les amides	692
7.2.3 Réaction avec les nitriles	695
7.3 Alcools : estérifications, transestérifications	696
7.3.1 Réactions avec les acides	696
7.3.2 Réactions avec les esters	698
7.3.3 Réactions avec les chlorures et les anhydrides d'acides	700
7.3.4 Réactions avec les amides	702
7.3.5 Réactions avec les nitriles	702
8. Réductions par le dihydrogène	703
9. Réductions par les métaux	704
9.1 Réduction ménagée des acides carboxyliques en présence d'une amine : préparation d'aldéhydes	704

9.2	Réduction des esters	704
9.2.1	Réduction par le sodium en présence d'éthanol : préparation d'alcools	704
9.2.2	Réduction par le sodium en l'absence d'un bon donneur de proton : condensation acyloïne	705
10.	Réductions par les hydrures métalliques	707
10.1	Exemples et sélectivité	707
10.2	Mécanismes de réaction	709
10.2.1	Réduction des acides par le diborane	709
10.2.2	Réductions partielles par les hydruroaluminates et le diisobutylalane	710
11.	Réductions par les organométaux	711
11.1	Additions sur le carbonyle	711
11.2	Additions-1,4 sur les acides et les esters $\alpha,\beta$ -éthyléniques	713
11.3	Réactions de substitution de l'oxygène : alkyldène-désoxo-bisubstitution	714
12.	Réactions de décarboxylation des sels d'acides	715
12.1	Hydro-dé-carboxylation	715
12.2	Décarboxylation électrochimique : réaction de Kolbe	716
12.3	Décarboxylation des sels d'argent en présence de dihalogènes : réaction de Hunsdiecker	716
12.4	Décarboxylation d'acides carboxyliques $\beta$ -substitués par un groupement nucléofuge	716
12.5	Exemples de réactions de décarboxylation	717
13.	Réactions liées à la mobilité des hydrogènes en $\alpha$ du carbonyle	718
13.1	Cyclisation des sels de baryum ou de calcium de certains diacides	718
13.2	Réactions impliquant des énolates d'esters	718
13.2.1	Réactions avec production simultanée du nucléophile	718
13.2.2	Réactions avec préformation stœchiométrique du nucléophile	722
13.3	Réactions impliquant les énols ou les énolates de composés $\beta$ -dicarbonylés	724
13.3.1	Substitutions nucléophiles sur les dérivés halogénés : synthèses maloniques et apparentées	724
13.3.2	Réactions de condensation avec les aldéhydes, les cétones et les imines : condensations de Knoevenagel	728
13.3.3	Réactions de condensation avec les composés carbonylés $\alpha,\beta$ -éthyléniques	731
13.4	Réactions de énolates d'anhydrides et d'imides	732
13.5	Réactions des énolates de nitriles	734
13.5.1	Avec les composés dont le centre électrophile est un atome de carbone	734
13.5.2	Réaction avec l'oxygène : décyanation oxydante	734
14.	Réactions liées aux propriétés nucléophiles des hétéroatomes	735
14.1	Réactions des amides	735
14.2	Réactions des nitriles	736
	Bibliographie	738
	Noms des scientifiques cités, ayant donné leur nom à une réaction, un réactif ou une découverte importante	741
	Compilation des méthodes de préparation des principales fonctions apparaissant dans les différents chapitres	743
	Index	753