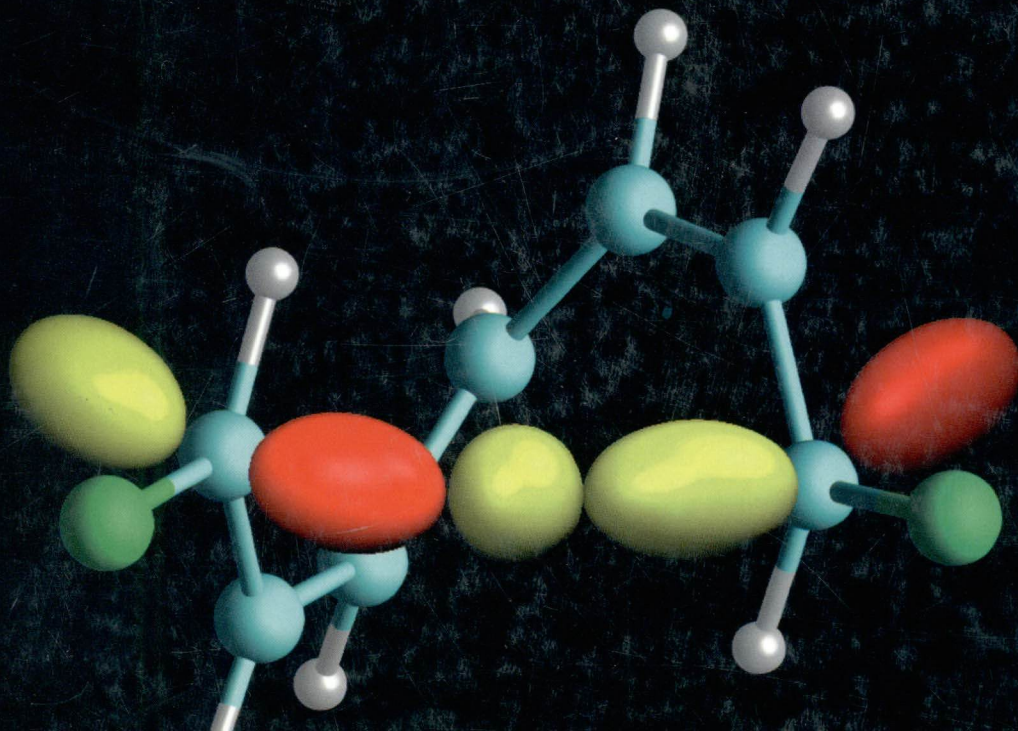


CHIMIE ORGANIQUE

MÉTHODES ET MODÈLES

• Pierre VOGEL •

Préface de Jean-Marie Lehn



CHIMIE ORGANIQUE

MÉTHODES ET MODÈLES

• Pierre VOGEL •

Préface de Jean-Marie Lehn



جامعة أمحمد بوقرة - بومرداس
Université M'hamed Bougara - Boumerdes
المكتبة الجامعية
رقم الجرد: 0102635

جامعة أمحمد بوقرة - بومرداس
Université M'hamed Bougara - Boumerdes
المكتبة الجامعية
رقم: 547-1/Vog
364

TABLES DES MATIERES

Préface de Jean-Marie Lehn	XV
Remerciements	XIX
Introduction	1
Chapitre 1. Les systèmes chimiques en équilibre stable	7
1.1 L'enthalpie et l'entropie de réaction	9
1.2 La thermostatique	12
1.3 Les chaleurs standard de formation	19
1.4 La détermination des incréments de groupes pour les chaleurs standard de formation	30
1.5 La détermination des incréments de groupes pour les entropies standard	34
1.6 Une synthèse de l'essence à haut indice d'octane	36
1.7 La sélectivité thermodynamique	40
1.8 Des exemples de réactions simples: l'effet de l'électronégativité	41
1.9 L'électronégativité et la dureté absolue	46
Résumé du Chapitre 1	54
Bibliographie du Chapitre 1	55
Chapitre 2. Les déviations aux règles d'additivité des incréments de groupes	57
2.1 Les interactions gauches dans les alcanes et dérivés	58
2.1.1 Les effets conformationnels gauches	62
2.1.2 L'isomérisme (E)/(Z) des alcènes	64
2.2 Les tensions de cycle	65
2.2.1 Les cycloalcanes	66
2.2.2 Les systèmes polycycliques	72
2.2.3 Les cycloalcènes	74
2.2.4 Les oléfines "anti-Bredt"	77
2.3 Les énergies de conjugaison π	78
2.4 La stabilisation par aromaticité	81
2.5 Des exemples de déstabilisation électronique	87
2.5.1 Le barrélène	87
2.5.2 Le cyclobutadiène	87
2.5.3 Le bicyclo[2.1.0]pent-2-ène	90
2.5.4 Les endoperoxydes (1,2-dioxacyclohex-4-ènes)	92
2.6 Les stabilisations par conjugaison d'alcènes et d'hétéroéléments	94
2.6.1 Les équilibres céto/énol	96

2.6.2	L'aromaticité des composés hétérocycliques	97
2.7	Les effets anomères	104
2.7.1	Les effets de disubstitution géminale	104
2.7.2	Les effets anomères conformationnels	106
2.8	La déstabilisation électrostatique	113
2.9	L'entropie de cyclisation	118
2.10	Le rôle décisif de l'entropie de translation sur les équilibres	122
2.10.1	L'aldolisation	123
2.10.2	L'élimination d'eau des aldols	127
2.11	Le vieillissement du vin	129
2.11.1	Les colorants et les tannins du vin	129
2.11.2	L'oligomérisation des polyphénols du vin	133
2.12	Les fragmentations thermiques comme méthode de synthèse	137
2.12.1	La synthèse des alcènes par la pyrolyse des esters	137
2.12.2	La pyrolyse des xanthates (<i>Tschugaeff</i>)	139
2.12.3	La fragmentation selon <i>Eschenmoser</i> et <i>Tanabe</i>	140
2.12.4	La fragmentation selon <i>Eschenmoser</i>	142
2.12.5	Les éliminations-1,4 thermiques	144
2.12.6	La synthèse d'alcènes par cycloréversion thermique	149
2.12.7	Le furane protecteur d'alcènes	152
2.13	La synthèse d'hydrocarbures en C_8H_8	157
	Résumé du Chapitre 2	162
	Bibliographie du Chapitre 2	164

Chapitre 3. La vitesse de réaction; cinétique chimique 173

3.1	La molécularité, l'ordre d'une réaction	174
3.2	Les réactions consécutives	179
3.3	Les paramètres d'activation	183
3.4	Les réactions parallèles. Sélectivité cinétique	186
3.5	La relation entre entropie d'activation et le mécanisme réactionnel	188
3.5.1	Les homolyses	188
3.5.2	Les isomérisations	189
3.5.3	Les réactions rétro-ènes	194
3.5.4	Les réarrangements sigmatropiques d'ordre [3,3]	195
3.5.5	Les migrations sigmatropiques d'hydrogène	197
3.5.6	Les cycloréversions rétro- <i>Diels-Alder</i>	198
3.5.7	Des exemples de réactions de radicaux	199
3.5.8	Les cycloadditions selon <i>Diels-Alder</i>	200
3.5.9	Le contrôle latéral par formation de pont-hydrogène	201
3.6	La désymétrisation des composés difonctionnels	202
3.6.1	L'emploi de polymères	204
3.6.2	L'entropie de solvation	206
3.6.3	Les réactions en cascade	211
3.6.4	La désymétrisation basée sur le principe de <i>Dimroth</i>	214
3.6.5	La synthèse multicible des anthracyclines	221

3.7	La désymétrisation par la chiralité	230
3.7.1	La désymétrisation par la réaction-ène asymétrique	231
3.7.2	La désymétrisation par l'époxydation selon Sharpless et Katsuki	237
3.7.3	La désymétrisation à l'aide d'un groupe protecteur énantiomériquement pur	238
3.7.4	La désymétrisation à l'aide de groupes activateurs énantiomériquement purs	241
3.7.5	La synthèse d'un 1,3-polyol	243
3.7.6	La désymétrisation par lactonisation diastéréosélective	246
3.7.7	La synthèse de la lactone de Prelog-Djerassi	248
3.7.8	La synthèse de la streptovaricine A	249
3.8	La concurrence entre cyclisation et condensation intermoléculaire	251
3.9	L'effet de Thorpe-Ingold	254
3.10	Des exemples de synthèse de composés aliphatiques macrocycliques	261
3.10.1	La cyclisation de systèmes acycliques	261
3.10.2	Les agrandissements de cycles	285
3.10.3	Les cyclopolycondensations induites par le nickel	286
3.11	Les polycyclisations électrophiles de polyènes	288
3.11.1	Des synthèses "biomimétiques" de stéroïdes	289
3.11.2	Les enthalpies et entropies de polycyclisations ioniques	292
3.11.3	Des états de transition dont la charge est délocalisée	294
	Résumé du Chapitre 3	302
	Bibliographie du Chapitre 3	305
Chapitre 4.	Les intermédiaires réactifs	311
4.1	Les enthalpies de dissociation homolytique	312
4.2	Les effets de substituants sur la stabilité des radicaux	317
4.3	Les enthalpies de dissociation hétérolytique	323
4.4	La thermochimie des ions en phase gazeuse	329
4.5	Les enthalpies de formation d'intermédiaires réactifs neutres	347
4.6	Les effets de substituants sur la stabilité des molécules chargées	350
4.7	Le modèle de l'électrostatique pour les effets de substituants	355
4.8	Les effets des substituants halogénures sur la stabilité des ions	362
4.9	Les réactions des radicaux	365
4.9.1	Les méthodes de formation de radicaux	367
4.9.2	Les réactions des radicaux	372
4.9.3	Les additions intramoléculaires de radicaux	385
4.9.4	Les macrocyclisations radicalaires	392
4.9.5	Les polycyclisations radicalaires	394
4.9.6	Un exemple de polycondensation chimiosélective par carbonylation radicalaire	401
4.10	Les carbocations comme intermédiaires réactifs	402
4.10.1	Les mécanismes des solvolyses et des substitutions nucléophiles	406
4.10.2	Les mécanismes des éliminations	408

4.10.3	Les constantes de substituants	410
4.10.4	La demande électronique	414
4.10.5	Les effets stériques de géométrie	419
4.10.6	Les effets de tensions cycliques	421
4.10.7	Les cations μ -hydrido bicycliques	426
4.10.8	Les effets stéréoelectroniques	427
4.10.9	Les additions électrophiles	428
4.11	La stabilisation verticale et non-verticale	433
4.11.1	L'homoconjugaison: participation des groupes insaturés	434
4.11.2	La participation des groupes aryles	438
4.11.3	L'effet anchimère comme test mécanistique	441
4.11.4	La participation des cycles à trois chaînons	444
4.11.5	La participation des groupements alkyles	445
4.11.6	La participation des hétéroéléments	448
4.11.7	L'hyperconjugaison et la participation par les métaux	456
4.12	La fragmentation de <i>Grob</i> , l'effet frangomère	460
4.12.1	Le groupe carbonyle électro-donneur	462
4.12.2	L'homo-hyperconjugaison et la double hyperconjugaison	465
4.13	Les carbènes	467
4.13.1	Les réactions du méthylène	467
4.13.2	Les réactions des carbènes substitués	471
4.13.3	Les oxycarbènes	477
4.13.4	Les carbènes stables	479
4.14	La synthèse de composés tendus <i>via</i> les carbènes	482
4.15	Les diradicaux	485
4.15.1	Le diradical triméthylène et ses dérivés	485
4.15.2	Le triméthylidèneméthane et ses dérivés	496
4.15.3	Les diradicaux-1,4	500
4.15.4	Le tétraméthylidèneéthane et ses dérivés	510
4.15.5	Le 1,2,4,5-tétraméthylidènebenzène	513
4.15.6	Les diradicaux par électrocyclisations	514
4.15.7	La photochimie des cétones et aldéhydes	524
4.15.8	Le réarrangement di- π -méthane	530
4.15.9	Les cycloadditions [2+2] photochimiques	533
4.15.10	Les états singulet et triplet	540
4.16	Les états électroniques de l'oxygène	543
4.16.1	Les méthodes de production de l'oxygène singulet	546
4.16.2	Les réactions de l'oxygène singulet	553
4.16.3	Des exemples d'applications synthétiques de l'oxygène singulet	560
4.17	Les paires d'ions-radicaux	563
4.17.1	Les substitutions nucléophiles radicalaires $S_{RN}1$	565
4.17.2	Les transferts monoélectroniques dans certaines additions nucléophiles	570
4.17.3	La réduction de <i>Birch</i>	572
4.17.4	Les anions-radicaux cétyles	573
4.17.5	L'umpolung des cétones <i>via</i> les cations-radicaux de leurs énols	582
4.17.6	La catalyse par trou électronique	586
4.17.7	La catalyse par capture monoélectronique	590

4.17.8	Des exemples de photoenzymes	591
Résumé du Chapitre 4		597
Bibliographie du Chapitre 4		602
Chapitre 5.	La solvation, les paires d'ions et leur agrégation	619
5.1	La classification des solvants	622
5.1.1	Les solvants aprotiques apolaires	625
5.1.2	Les solvants aprotiques polaires	627
5.1.3	Les solvants protiques, les ponts-hydrogène	630
5.1.4	La solvatochromie	636
5.2	Les effets de solvant sur la position des équilibres chimiques	639
5.2.1	Les équilibres céto-énols	639
5.2.2	Les équilibres conformationnels	641
5.3	Les effets de solvant sur les hétérolyses	642
5.3.1	Thermochimie des carbocations en solutions super-ionisantes	642
5.3.2	L'effet de " <i>Baker-Nathan</i> "	644
5.3.3	L'acidité et la basicité en phase gazeuse et en solution	646
5.3.4	Les effets de solvant sur les solvolyses	650
5.3.5	Les effets de solvant sur les additions nucléophiles	654
5.4	Les effets de solvant sur les réactions radicalaires	655
5.4.1	La chloration du méthane	656
5.4.2	La sélectivité des chlорations des alcanes	658
5.5	Les effets de solvant sur les réactions péricycliques concertées	661
5.5.1	Les effets hydrophobes	663
5.6	Les effets de sels	665
5.6.1	Les effets de sels sur les substitutions S_N1 et les éliminations E_1	665
5.6.2	Les effets de sels sur les substitutions bimoléculaires	668
5.7	L'appariement des ions en solution	671
5.7.1	Les alcoolates alcalins et leur réactivité	673
5.7.2	Les solvants et les agents de coordination	676
5.7.3	Les éthers couronnes, les cryptands et les sphérands	677
5.8	L'agrégation des bases fortes et leur réactivité	682
5.8.1	Les échanges hydrogène/métal	685
5.8.2	Les super-bases	686
5.8.3	Les bases complexes	687
5.8.4	Les effets de sels sur l'agrégation	689
5.8.5	L'effet du contre-ion sur la réactivité des énolates	692
5.9	La solvation spécifique intramoléculaire: la chélation	696
5.9.1	L'orthométallation des systèmes aromatiques	696
5.9.2	La participation d'un groupe voisin dans la métallation directe	698
5.9.3	La métallation énantiosélective	699
5.10	Les énolates	704
5.10.1	La stéréosélectivité de l'énolisation	704
5.10.2	La régiosélectivité de l'énolisation	707

5.10.3	La diastéréosélectivité de l'aldolisation croisée	708
5.10.4	Les modèles de <i>Zimmerman-Traxler</i> et d' <i>Evans</i>	709
5.10.5	Le modèle de <i>Noyori</i>	712
5.10.6	Les réactions asymétriques des énolates agrégés	713
Résumé du Chapitre 5		715
Bibliographie du Chapitre 5		718
Chapitre 6. La théorie des perturbations des orbitales moléculaires		725
6.1	L'approche de <i>Coulson</i> et de <i>Longuet-Higgins</i>	729
6.1.1	Le modèle des molécules hydrogénoides	730
6.1.2	La répulsion électronique	731
6.1.3	Le transfert électronique	732
6.1.4	Les orbitales moléculaires liantes et anti-liantes	733
6.2	La méthode de <i>Hückel</i> pour les systèmes π	735
6.2.1	L'éthylène et les hétéroéthylènes	735
6.2.2	Le butadiène	737
6.2.3	Le cyclobutadiène et sa déstabilisation électronique	742
6.2.4	Le benzène	744
6.2.5	Le 3,4-diméthylidèncyclobutène et sa non-aromaticité	746
6.3	L'aromaticité, l'homoaromaticité et la bishomo-aromaticité	747
6.3.1	Le cation cyclopropényle	747
6.3.2	Les cations homocyclopropényles	749
6.3.3	Le cation tropylium	752
6.3.4	Les cations bishomotropyliums	756
6.3.5	Les cations homotropyliums	757
6.3.6	Les cations bishomocyclopropényles	759
6.3.7	Les anions cyclopentadiényles	762
6.3.8	L'aromaticité des composés hétérocycliques	766
6.3.9	Les [10]annulènes	767
6.3.10	Les [14] et [18]annulènes	771
6.4	L'effet "barrélène"	774
6.5	Les systèmes de <i>Hückel</i> à 4N électrons	775
6.5.1	Le cation cyclopentadiényle et ses analogues	775
6.5.2	Le cyclooctatétrène et ses dérivés	777
6.5.3	Les [12] et [16]annulènes	780
6.6	La théorie PMO appliquée aux effets de substituants	781
6.6.1	La résonance π dans les cations allyles	782
6.6.2	La résonance π dans le radical allyle	785
6.6.3	La résonance π dans l'anion allyle	787
6.6.4	Le substituant méthyle	788
6.6.5	Les substituants alkyles électrodonneurs et électroattracteurs	792
6.6.6	Le substituant β -triméthylsilyle	794
6.6.7	Les substituants β -alkylmétalliques	797
6.6.8	Les ponts μ -hydrido et les ions carboniums	799
6.6.9	Les effets des substituants sur la stabilité des radicaux et leur réactivité	803

6.7	Le substituant cyclopropyle	806
6.7.1	Les cations cyclopropylméthyles	807
6.7.2	Les modèles de <i>Förster-Coulson-Moffit</i> et de <i>Walsh-Sugden</i>	813
6.7.3	Les ions trishomocyclopropényles	818
6.7.4	La participation homoconjugative des cyclopropanes	819
6.7.5	La comparaison des substituants cyclopropyle et cyclobutyle	821
6.8	L'aromaticité des états de transition des réactions péricycliques et les règles de <i>Woodward-Hoffmann</i>	823
6.8.1	Les cycloadditions	823
6.8.2	Le réarrangement de <i>Cope</i>	833
6.8.3	Le réarrangement de <i>Cope</i> acétylénique	839
6.8.4	Le réarrangement de <i>Claisen</i> et ses variantes	847
6.8.5	Les réarrangements sigmatropiques d'ordre [1,j]	850
6.8.6	Les ouvertures électrocycliques	866
6.8.7	Les additions et éliminations chélétropiques	876
6.8.8	Les réarrangements et transferts dyotropiques	885
6.8.9	La réaction ène et ses variantes	891
6.8.10	Les cycloréversions homo-rétro- <i>Diels-Alder</i>	900
6.8.11	Les additions homo- <i>Diels-Alder</i> et homo-chélétropiques	902
6.8.12	Les cycloréversions et les additions dipolaires	904
6.9.	La théorie PMO appliquée aux effets de substituants sur les réactions péricycliques	908
6.9.1	Les effets des substituants sur les vitesses des additions selon <i>Diels-Alder</i>	908
6.9.2	La réactivité des dipôles-1,3	914
6.9.3	La réactivité des carbènes	920
6.9.4	Les effets des substituants sur la stéréo- et régiosélectivité des cycloadditions	923
Résumé du Chapitre 6		929
Bibliographie du Chapitre 6		931
Chapitre 7.	Modélisation des états de transition des réactions concertées	943
7.1	La théorie de <i>Bell-Evans-Polanyi</i>: effet de la polarisabilité des réactants	944
7.2	La théorie de <i>Bell-Evans-Polanyi</i>: effet de l'exothermicité	951
7.2.1	Le postulat de <i>Hammond</i>	952
7.2.2	La sélectivité cinétique fonction de l'exothermicité	953
7.3	Les modèles des états de transition des substitutions nucléophiles concertées	956
7.3.1	La réaction de <i>Menschutkin</i>	956
7.3.2	Les substitutions avec des nucléophiles anioniques	958
7.3.3	Les effets de solvant et de contre-ions	963
7.3.4	Les nucléophiles ambidents	965
7.3.5	La théorie des acides et des bases durs et mous appliquée aux états de transition	968

7.4	Les modèles des états de transition des éliminations et additions concertées	969
7.4.1	Les éliminations bimoléculaires	969
7.4.2	Les éliminations monomoléculaires	970
7.4.3	Les électrophiles ambidents	973
7.4.4	Les additions selon <i>Michael</i>	978
7.5	Les effets de substituants sur la vitesse des réarrangements sigmatropiques	985
7.5.1	Le réarrangement de <i>Cope</i>	985
7.5.2	Le modèle des diradicaloïdes	988
7.5.3	Le réarrangement oxy- <i>Cope</i>	989
7.5.4	L'accélération par les ions carbéniums	992
7.5.5	Les effets de substituants sur les réarrangements sigmatropiques d'ordre [1,3]	992
7.5.6	Le réarrangement de <i>Claisen</i> et ses variantes	996
7.5.7	Les réarrangements sigmatropiques d'ordre [1,5]	1005
7.5.8	La chimiosélectivité des réarrangements sigmatropiques	1008
7.5.9	Les réarrangements sigmatropiques d'ordre [2,3]	1014
7.6	Les effets de substituants sur les additions selon <i>Diels-Alder</i>	1016
7.6.1	La concurrence entre formation de diradicaux et processus concerté	1018
7.6.2	Le modèle des diradicaloïdes	1019
7.6.3	L'effet de l'exothermicité sur les vitesses des cycloadditions	1023
7.6.4	La régiosélectivité des cycloadditions	1024
7.6.5	La stéréosélectivité selon <i>Alder</i>	1048
7.6.6	La catalyse des cycloadditions [4+2] par les acides	1049
7.7	Les effets de substituants sur les cycloadditions [2+2]	1055
7.7.1	Le modèle de <i>Longuet-Higgins</i> et d' <i>Abrahamson</i>	1055
7.7.2	La chimiosélectivité des cycloadditions thermiques	1060
7.7.3	La régiosélectivité des cycloadditions [2+2] thermiques	1070
7.7.4	L'oléfination selon <i>Wittig</i>	1074
7.7.5	L'osmylation des alcènes	1080
7.7.6	La chemiluminescence et la bioluminescence	1084
7.8	Les additions de radicaux sur les alcènes	1091
7.8.1	Les effets de l'exothermicité et de polarisabilité sur les additions radicalaires	1092
7.8.2	La sélectivité faciale des additions de radicaux sur les alcènes	1095
7.9	La sélectivité faciale des additions nucléophiles et électrophiles sur les systèmes π	1098
7.9.1	Les additions des nucléophiles sur les cétones	1099
7.9.2	Des exemples d'aldolisations croisées doublement stéréosélectives	1103
7.9.3	Les additions des électrophiles sur les alcènes	1106
7.9.4	La non-planéité des systèmes π dissymétriques	1113
7.10	La torquosélectivité	1117
7.10.1	Les effets des substituants β -silylés sur la cyclisation de <i>Nazarov</i>	1120
7.10.2	Les hétérolyses des dérivés cyclopropyles	1122

7.11	L'effet par compression des réactants	1125
7.11.1	Les relations entre volume d'activation et mécanismes réactionnels	1125
7.11.2	Préorientation des réactants vers l'état de transition	1127
Résumé du Chapitre 7		1130
Bibliographie du Chapitre 7		1137
Chapitre 8.	Les réactions des complexes des éléments de transition	1149
8.1	Quelques découvertes fondamentales	1151
8.1.1	Les premiers carbonylmétaux	1151
8.1.2	Les alkylmétaux de transition	1152
8.1.3	Vers les premiers complexes sandwich	1153
8.1.4	L'essence à partir du charbon et les complexes du fer	1154
8.1.5	L'hydrogénation et l'hydroformylation avec les catalyseurs homogènes	1155
8.1.6	L'effet de matrice	1158
8.1.7	Le ferrocène et ses analogues	1160
8.1.8	La polymérisation stéréosélective des alcènes	1162
8.1.9	Les complexes des cyclobutadiènes	1164
8.1.10	Les complexes des carbènes et des carbynes	1165
8.2	Les éléments de transition dans les organismes vivants	1169
8.2.1	La méthylcobalamine: un alkylmétal naturel	1171
8.2.2	Les oxydations dépendantes de cytochromes	1179
8.3	La représentation des structures et des liaisons des complexes des éléments de transition	1185
8.3.1	La théorie des complexes π	1185
8.3.2	La représentation des complexes octaédriques des éléments de transition	1192
8.3.3	La représentation des orbitales frontières de $\text{Cr}(\text{CO})_5$	1200
8.3.4	La théorie de l'isolobisme	1201
8.3.5	Les complexes σ	1202
8.3.6	Les complexes et les carbocations pyramidaux	1219
8.4	Les réactions fondamentales des complexes d'éléments de transition	1226
8.4.1	Les échanges de ligands	1226
8.4.2	Les additions oxydantes	1233
8.4.3	Les éliminations réductives	1237
8.4.4	Les insertions- α , les éliminations- α	1239
8.4.5	Les insertions- β , les éliminations- β	1247
8.4.6	Les cycloinsertions- α , les cycloéliminations- α	1252
8.4.7	La métathèse des alcynes	1259
8.4.8	Les cyclisations oxydantes (cycloinsertions- β) et les fragmentations réductives (cycloéliminations- β)	1261
8.4.9	Les réactions des ligands coordonnés	1266
8.4.10	Les règles de <i>Davies, Green</i> et <i>Mingos</i>	1278

8.5	Des exemples de processus industriels catalysés par des complexes de métaux de transition	1284
8.5.1	Le procédé <i>Fischer-Tropsch</i>	1285
8.5.2	Le procédé oxo (hydroformylation)	1287
8.5.3	L'acide acétique selon le procédé <i>Monsanto</i>	1288
8.5.4	Le procédé <i>Wacker</i> (oxydation des alcènes)	1289
8.5.5	L'hydrogénation des alcènes et des alcynes	1290
8.5.6	L'hydrogénation asymétrique	1291
8.5.7	La cyclooligomérisation des alcynes	1296
8.5.8	L'oligomérisation des alcènes et des diènes	1299
8.5.9	L'hydrocyanation des alcènes et des alcynes	1302
8.5.10	La carbonylation selon <i>Reppe</i>	1304
8.5.11	La synthèse industrielle du (-)-menthol	1304
8.6	Les éléments de transition dans la synthèse organique fine	1308
8.6.1	Les complexes de métaux protecteurs et contrôleurs de la stéréochimie	1308
8.6.2	Les applications des complexes carbéniques	1312
8.6.3	Les organocuprates	1319
8.6.4	Les transmétaillations	1322
8.6.5	La réaction de <i>Heck</i>	1328
8.6.6	La réaction de <i>Sonogashira</i>	1336
8.6.7	Des exemples de carbonylations	1337
8.6.8	La réaction de <i>Pauson-Khand</i>	1343
8.6.9	Le couplage de <i>Stille</i> carbonylant	1346
8.6.10	La télomérisation des diènes	1348
8.6.11	Les allylations catalysées par le palladium	1350
8.6.12	Les cycloadditions des complexes triméthylèneméthanés	1355
8.6.13	Les cycloisomérisations des énynes	1359
	Résumé du Chapitre 8	1362
	Bibliographie du Chapitre 8	1367
	INDEX	1381
	INDEX des Tableaux	

CHIMIE ORGANIQUE

MÉTHODES ET MODÈLES
• Pierre Vogel •

Ce traité présente les **grandes réactions** de la **chimie organique** et **organométallique** moderne en recherchant de façon critique les analogies et les principes fondamentaux qui régissent les propriétés moléculaires et la dynamique des ensembles moléculaires.

En démystifiant le calcul thermochimique, la thermostatique, la cinétique et la théorie des perturbations des orbitales moléculaires, cet ouvrage permet d'aborder, dans une langue simple, l'étude quasi-quantitative de la **réactivité chimique** et de sa **modélisation**. De la sorte, prédire la position des équilibres de composés en phase gazeuse ou en solution et les vitesses des réactions organiques sous des conditions données devient possible et rend ce traité unique.

La chimie organique et organométallique obéit à des lois d'additivité, ce qui facilite son étude. Les déviations à ces règles sont quantifiables et rationalisables. Chaleurs de réaction, entropies de réaction, enthalpies d'activation, entropies d'activation, énergies de liaisons, affinités électroniques, enthalpies d'ionisation, effets de substituants sur la stabilité des espèces neutres ou chargées et les effets de solvants deviennent des outils pour décrire la réactivité chimique au même titre que la stéréochimie ou la stoechiométrie.

Le très grand nombre d'**exemples** présentés fait de ce traité une base de travail et de référence pour tout étudiant chimiste ou biochimiste, pour tout chercheur ou ingénieur s'intéressant aux molécules du monde vivant ou non.

Pierre Vogel

Docteur es sciences (1969), il est professeur ordinaire à l'Institut de chimie organique de l'Université de Lausanne depuis 1977. Après un stage post-doctoral à l'Université de Yale, USA, puis chez Syntex, Mexico, il oriente ses recherches en chimie physique organique, en chimie organométallique et dans la synthèse asymétrique de composés d'intérêt biologique. Il a enseigné également aux Universités de Rouen, Caen, Paris-Sud, à l'ENSCP, l'ESPCI et à l'École Polytechnique de Palaiseau.

ISBN 2-8041-2620-X



9 782804 126209

VOGEL A388