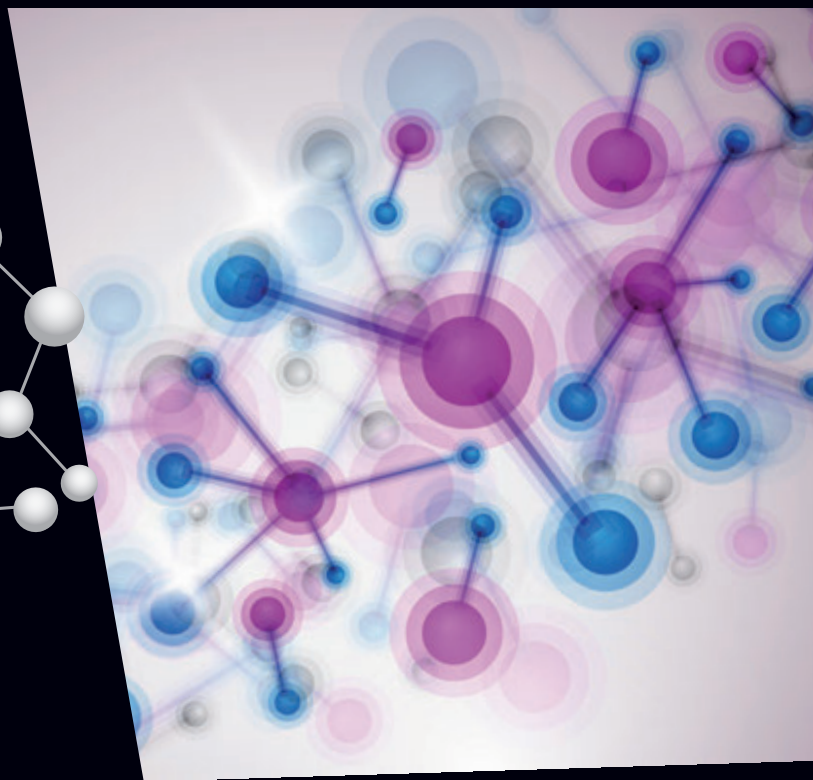
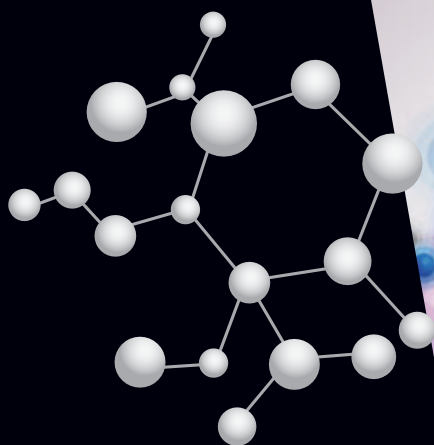


Clayden | Greeves | Warren

# Chimie organique

2<sup>e</sup> édition

Traduction d'André Pousse



de boeck



# Chimie organique

### **Chez le même éditeur**

ATKINS & DE PAULA, Chimie Physique, 4<sup>e</sup> édition

ATKINS & JONES, Principes de chimie, 2<sup>e</sup> édition

BURROWS, HOLMAN, PARSONS, PILLING, PRICE, Chimie<sup>3</sup>

HOUSECROFT, SHARPE, Chimie inorganique

KETTLE, Physico-Chimie inorganique

PRESCOTT, WILLEY, SHERWOOD, WOOLVERTON, Microbiologie, 4<sup>e</sup> édition

MCQUARRIE & ROCK, Chimie générale, 3<sup>e</sup> édition

MURRAY, BENDER, BOTHAM, KENNELLY, RODWELL, WEIL, Biochimie de Harper, 5<sup>e</sup> édition

SILVERSTEIN, WEBSTER, KIEMLE, Identification spectrométrique de composés organiques, 2<sup>e</sup> édition

SKOOG, WEST, HOLLER, CROUCH, Chimie analytique, 2<sup>e</sup> édition

VOET & VOET, Biochimie, 2<sup>e</sup> édition

VOLLHARDT & SCHORE, Traité de chimie organique, 5<sup>e</sup> édition

Clayden I Greeves I Warren

# Chimie organique

2<sup>e</sup> édition

Traduction d'André Pousse

## Ouvrage original

*Organic Chemistry*, Second Edition © Jonathan Clayden, Nick Greeves and Stuart Warren, 2012.  
*Organic Chemistry*, Second Edition was originally published in English in 2012. This translation is published by arrangement with Oxford University Press.

Pour toute information sur notre fonds et les nouveautés dans votre domaine de spécialisation, consultez notre site web: **[www.deboeck.com](http://www.deboeck.com)**

© De Boeck Supérieur s.a., 2013  
Rue des Minimes, 39 B-1000 Bruxelles  
Pour la traduction et l'adaptation française

2<sup>e</sup> édition

Tous droits réservés pour tous pays.

Il est interdit, sauf accord préalable et écrit de l'éditeur, de reproduire (notamment par photocopie) partiellement ou totalement le présent ouvrage, de le stocker dans une banque de données ou de le communiquer au public, sous quelque forme et de quelque manière que ce soit.

*Imprimé en Italie*

Dépôt légal:  
Bibliothèque nationale, Paris: septembre 2013  
Bibliothèque royale de Belgique, Bruxelles: 2013/0074/166

ISBN 978-2-8041-7441-5

# Sommaire

---

Abréviations xv

Préface de la deuxième édition xvii

La chimie organique et ce livre xix

- 1** Qu'est-ce que la chimie organique ? 1
- 2** Structures organiques 15
- 3** Détermination des structures organiques 43
- 4** Structure des molécules 80
- 5** Réactions organiques 107
- 6** Addition nucléophile sur le groupement carbonyle 125
- 7** Délocalisation et conjugaison 141
- 8** Acidité, basicité et  $pK_a$  163
- 9** Utilisation des réactifs organométalliques pour faire des liaisons C–C 182
- 10** Substitution nucléophile sur le groupement carbonyle 197
- 11** Substitution nucléophile sur C=O avec perte de l'oxygène du carbonyle 222
- 12** Équilibres, vitesses et mécanismes 240
- 13** RMN- $^1\text{H}$  : résonance magnétique nucléaire du proton 269
- 14** Stéréochimie 302
- 15** Substitution nucléophile sur le carbone saturé 328
- 16** Analyse conformationnelle 360
- 17** Réactions d'élimination 382
- 18** Révision des méthodes spectroscopiques 407
- 19** Addition électrophile sur les alcènes 427
- 20** Formation et réactions des énols et des énolates 449
- 21** Substitution électrophile aromatique 471
- 22** Addition conjuguée et substitution nucléophile aromatique 498
- 23** Chimiosélectivité et groupes protecteurs 528
- 24** Régiosélectivité 562
- 25** Alkylation des énolates 584
- 26** Réactions des énolates avec les composés carbonylés : les réactions d'aldolisation et de Claisen 614
- 27** Soufre, silicium et phosphore en chimie organique 656
- 28** Analyse rétrosynthétique 694
- 29** Hétérocycles aromatiques 1 : réactions 723
- 30** Hétérocycles aromatiques 2 : synthèse 757
- 31** Hétérocycles saturés et électronique 789
- 32** Stéréosélectivité dans les molécules cycliques 825

<b>33</b>	Diastéréosélectivité	<b>852</b>
<b>34</b>	Réactions péricycliques 1 : cycloadditions	<b>877</b>
<b>35</b>	Réactions péricycliques 2 : réactions sigmatropiques et électrocycliques	<b>909</b>
<b>36</b>	Participation, réarrangement et fragmentation	<b>931</b>
<b>37</b>	Réactions radicalaires	<b>970</b>
<b>38</b>	Synthèse et réactions des carbènes	<b>1003</b>
<b>39</b>	Détermination des mécanismes de réaction	<b>1029</b>
<b>40</b>	Chimie organométallique	<b>1069</b>
<b>41</b>	Synthèse asymétrique	<b>1102</b>
<b>42</b>	La chimie organique de la vie	<b>1134</b>
<b>43</b>	La chimie organique aujourd'hui	<b>1169</b>
	Remerciements pour les illustrations	<b>1182</b>
	Tableau périodique des éléments	<b>1184</b>
	Index	<b>1187</b>



# Table des matières

Sommaire	v		
Table des matières	vii		
Abréviations	xv		
Préface de la deuxième édition	xvii		
<b>1 Qu'est-ce que la chimie organique ?</b>	<b>1</b>	<b>4 Structure des molécules</b>	<b>80</b>
La chimie organique et vous	1	Introduction	80
Composés organiques	2	Les électrons occupent des orbitales atomiques	83
Chimie organique et industrie	6	Orbitales moléculaires — molécules diatomiques	88
La chimie organique et le tableau périodique	11	Liaisons entre des atomes différents	95
La chimie organique et ce livre	13	Hybridation des orbitales atomiques	99
Pour en savoir plus	13	Rotation et rigidité	105
		Conclusion	106
		Pour aller vers...	106
		Pour en savoir plus	106
<b>2 Structures organiques</b>	<b>15</b>	<b>5 Réactions organiques</b>	<b>107</b>
Les squelettes hydrocarbonés et les groupements fonctionnels	16	Réactions chimiques	107
Le dessin des molécules	17	Nucléophiles et électrophiles	111
Les squelettes hydrocarbonés	22	Les flèches courbes représentent les mécanismes de réaction	116
Les groupements fonctionnels	27	Écrivez vos propres mécanismes avec des flèches courbes	120
On peut classer par degré d'oxydation les atomes de carbone qui portent des groupements fonctionnels	32	Pour en savoir plus	124
Nommer les composés	33		
Comment les chimistes nomment-ils réellement les composés ?	36	<b>6 Addition nucléophile sur le groupement carbonyle</b>	<b>125</b>
Comment devez-vous nommer les composés ?	40	Les orbitales moléculaires expliquent la réactivité du groupement carbonyle	125
Pour en savoir plus	42	Attaque du cyanure sur les aldéhydes et les cétones	127
		L'angle de l'attaque nucléophile sur les aldéhydes et les cétones	129
<b>3 Détermination des structures organiques</b>	<b>43</b>	Attaque nucléophile par un « hydrure » des aldéhydes et des cétones	130
Introduction	43	Addition de réactifs organométalliques sur les aldéhydes et les cétones	132
Spectrométrie de masse	46	Addition de l'eau aux aldéhydes et aux cétones	133
La spectrométrie de masse détecte les isotopes	48	Hémiacétals : réaction des alcools avec les aldéhydes et les cétones	135
On peut déterminer la composition atomique par la spectrométrie de masse à haute résolution	50	Les cétones forment aussi des hémiacétals	137
Résonance magnétique nucléaire	52	Catalyse acide et basique de la formation des hémiacétals et des hydrates	137
Régions du spectre de RMN- <sup>13</sup> C	56	Les composés d'addition du bisulfite	138
Différentes façons de décrire le déplacement chimique	57	Pour en savoir plus	140
Une visite guidée des spectres de RMN- <sup>13</sup> C de quelques molécules simples	57		
Le spectre de RMN- <sup>1</sup> H	59	<b>7 Délocalisation et conjugaison</b>	<b>141</b>
Spectres infrarouges	63	Introduction	141
La combinaison du spectre de masse, de la RMN et de l'IR rend possible une identification rapide	72	La structure de l'éthène (éthylène, CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub> )	142
Les équivalents de doubles liaisons sont une aide dans la recherche des structures	74	Molécules ayant plus d'une double liaison C=C	143
Un composé inconnu provenant d'une réaction chimique	76	La conjugaison de deux liaisons π	146
En attendant les chapitres 13 et 18	78		
Pour en savoir plus	79		

Spectres dans l'UV et le visible	148	Et pour conclure...	220
Le système allylique	150	Pour en savoir plus	221
La délocalisation sur trois atomes est une caractéristique structurelle courante	154		
Aromaticité	156		
Pour en savoir plus	162		
<b>8 Acidité, basicité et <math>pK_a</math></b>	<b>163</b>	<b>11 Substitution nucléophile sur C=O avec perte de l'oxygène du carbonyle</b>	<b>222</b>
Les composés organiques sont plus solubles dans l'eau sous forme d'ions	163	Introduction	222
Acides, bases et $pK_a$	165	Les aldéhydes peuvent réagir avec les alcools pour donner des hémiacétals	223
Acidité	165	Les acétals se forment à partir des aldéhydes ou des cétones et des alcools en présence d'acide	224
Les composés azotés comme acides et comme bases	174	Les amines réagissent avec les composés carbonylés	229
Les substituants affectent le $pK_a$	175	Les imines sont les analogues azotés des composés carbonylés	230
Acides carbonés	176	Résumé	238
Le $pK_a$ en action — le développement d'un médicament, la cimetidine	178	Pour en savoir plus	239
Acides et bases de Lewis	180		
Pour en savoir plus	181	<b>12 Équilibres, vitesses et mécanismes</b>	<b>240</b>
<b>9 Utilisation des réactifs organométalliques pour faire des liaisons C–C</b>	<b>182</b>	Jusqu'où et à quelle vitesse ?	240
Introduction	182	Comment faire pour que l'équilibre favorise le produit que vous voulez	244
Les composés organométalliques contiennent une liaison carbone–métal	183	L'entropie est importante pour déterminer les constantes d'équilibre	246
La préparation des organométalliques	184	Les constantes d'équilibre varient avec la température	248
Utilisation des organométalliques pour préparer des molécules organiques	189	Présentation de la cinétique : comment rendre les réactions plus rapides et plus propres	250
Oxydation des alcools	194	Équations de vitesse	257
Perspectives	196	La catalyse des réactions de substitution sur le carbonyle	262
Pour en savoir plus	196	Produit cinétique et produit thermodynamique	264
		Résumé des mécanismes des chapitres 6 à 12	266
		Pour en savoir plus	267
<b>10 Substitution nucléophile sur le groupement carbonyle</b>	<b>197</b>	<b>13 RMN-<math>^1\text{H}</math> : résonance magnétique nucléaire du proton</b>	<b>269</b>
Le produit de l'addition nucléophile sur le groupement carbonyle n'est pas toujours un composé stable	197	Les différences entre les RMN du carbone et du proton	269
Dérivés des acides carboxyliques	198	L'intégration nous donne le nombre d'atomes d'hydrogène de chaque pic	270
Pourquoi les intermédiaires tétraédriques sont-ils instables ?	200	Régions du spectre de RMN du proton	272
Tous les dérivés d'acides carboxyliques n'ont pas la même réactivité	205	Les protons sur les atomes de carbone saturés	272
Les catalyseurs acides augmentent la réactivité du groupement carbonyle	207	La région des alcènes et la région des benzènes	277
On peut préparer les chlorures d'acide à partir des acides carboxyliques avec $\text{SOCl}_2$ ou $\text{PCl}_5$	214	La région des aldéhydes : carbone insaturé lié à l'oxygène	281
Préparation d'autres composés par des réactions de substitution des dérivés d'acide	216	Les protons sur les hétéroatomes ont des déplacements plus variables que les protons sur le carbone	282
Préparation de cétones à partir des esters : la solution	218	Le couplage dans le spectre de RMN du proton	285
Pour résumer...	220	Pour conclure	301
		Pour en savoir plus	301
		<b>14 Stéréochimie</b>	<b>302</b>
		Certains composés peuvent exister sous forme d'un couple d'images spéculaires	302

Les diastéréoisomères sont des stéréoisomères qui ne sont pas des énantiomères	311	Les groupements qui stabilisent les anions permettent un autre mécanisme — E1bc	399
Composés chiraux sans centre stéréogène	319	Pour conclure	404
Axes et centres de symétrie	320	Pour en savoir plus	406
La séparation des énantiomères est appelée résolution	322		
Pour en savoir plus	327		
<b>15 Substitution nucléophile sur le carbone saturé</b>	<b>328</b>	<b>18 Révision des méthodes spectroscopiques</b>	<b>407</b>
Mécanismes de la substitution nucléophile	328	Il y a trois raisons à ce chapitre	407
Comment pouvons-nous décider du mécanisme ( $S_N1$ ou $S_N2$ ) qui s'appliquera à un composé organique donné ?	332	Spectroscopie et chimie du carbonyle	408
Un examen plus approfondi de la réaction $S_N1$	333	Les dérivés d'acide sont mieux différenciés par l'infrarouge	411
Un examen plus approfondi de la réaction $S_N2$	340	Les petits cycles introduisent une tension à l'intérieur du cycle et plus de caractère s à l'extérieur	412
Différences entre $S_N1$ et $S_N2$	342	Calculs simples des fréquences d'élongation de C=O dans les spectres IR	413
Le groupe partant dans les réactions $S_N1$ et $S_N2$	347	Spectres de RMN des alcynes et des petits cycles	414
Le nucléophile dans les réactions $S_N1$	352	La RMN du proton distingue les protons axiaux et équatoriaux des cyclohexanes	415
Le nucléophile dans la réaction $S_N2$	353	Les interactions entre des noyaux différents donnent d'énormes constantes de couplage	415
Comparaison des nucléophiles et des groupes partants	357	Identification spectroscopique des produits	418
En attendant : réactions d'élimination et de transposition	358	Tableaux	422
Pour en savoir plus	359	Les déplacements de la RMN du proton sont plus faciles à calculer et plus informatifs que ceux de la RMN du carbone	425
		Pour en savoir plus	426
<b>16 Analyse conformationnelle</b>	<b>360</b>	<b>19 Addition électrophile sur les alcènes</b>	<b>427</b>
La rotation des liaisons permet aux chaînes d'atomes d'adopter un grand nombre de conformations	360	Les alcènes réagissent avec le brome	427
Conformation et configuration	361	Oxydation des alcènes pour donner des époxydes	429
Barrières de rotation	362	L'addition électrophile sur les alcènes dissymétriques est régiosélective	433
Conformations de l'éthane	363	Additions électrophiles sur les diènes	435
Conformations du propane	365	Les ions bromonium dissymétriques s'ouvrent de façon régiosélective	436
Conformations du butane	365	Les additions électrophiles sur les alcènes peuvent être stéréospécifiques	439
Tension de cycle	366	Addition de deux groupements hydroxyle : dihydroxylation	442
Un examen plus minutieux du cyclohexane	370	Rupture complète des doubles liaisons : coupure par le periodate et ozonolyse	443
Cyclohexanes substitués	374	Addition d'un seul groupement hydroxyle : comment additionner l'eau sur une double liaison	444
Pour conclure...	381	Pour conclure... un synopsis des réactions d'addition électrophile	447
Pour en savoir plus	381	Pour en savoir plus	447
<b>17 Réactions d'élimination</b>	<b>382</b>		
Substitution et élimination	382	<b>20 Formation et réactions des énols et des énolates</b>	<b>449</b>
Comment le nucléophile intervient dans la compétition élimination/substitution	384	Admettriez-vous qu'un mélange de composés est une substance pure ?	449
Mécanismes E1 et E2	386	Tautométrie : formation d'énols par transfert de proton	450
La structure du substrat peut permettre E1	388	Pourquoi les aldéhydes et les cétones simples ne se trouvent pas sous forme d'énols ?	451
Le rôle du groupe partant	390		
Les réactions E1 peuvent être stéréosélectives	391		
Les éliminations E2 ont des états de transition antipériplanaires	395		
La régiosélectivité des éliminations E2	398		

Preuves de l'équilibre des composés carbonylés avec les énols	451	<b>23 Chimiosélectivité et groupes protecteurs</b>	<b>528</b>
L'énolisation est catalysée par les acides et les bases	452	Sélectivité	528
Dans la réaction baso-catalysée, l'intermédiaire est un ion énolate	452	Réducteurs	530
Résumé des types d'énols et d'énolates	454	Réduction des groupements carbonyle	530
Énols stables	456	L'hydrogène comme réducteur : hydrogénation catalytique	534
Conséquences de l'énolisation	459	Se débarrasser des groupements fonctionnels	539
Réactions ayant des énols ou des énolates comme intermédiaires	460	Réductions par dissolution d'un métal	541
Équivalents stables des ions énolates	465	Sélectivité des réactions d'oxydation	544
Réactions des énols et des énolates sur l'oxygène : préparation des éthers d'énol	467	Réactivités concurrentes : le choix du groupe qui réagit	546
Réactions des éthers d'énol	468	Une vue d'ensemble des groupes protecteurs	549
Pour conclure	470	Pour en savoir plus	561
Pour en savoir plus	470	<b>24 Régiosélectivité</b>	<b>562</b>
<b>21 Substitution électrophile aromatique</b>	<b>471</b>	Introduction	562
Introduction : énols et phénols	471	La régiosélectivité de la substitution électrophile aromatique	563
Le benzène et ses réactions avec les électrophiles	473	Attaque électrophile sur les alcènes	570
Substitution électrophile sur les phénols	479	Régiosélectivité des réactions radicalaires	571
Le doublet libre de l'azote active encore plus fortement	482	Attaque nucléophile sur les composés allyliques	574
Les alkylbenzènes réagissent aussi sur les positions <i>ortho</i> et <i>para</i>	484	Attaque électrophile sur les diènes conjugués	579
Les substituants électro-attracteurs donnent des produits <i>méa</i>	486	Addition conjuguée	581
Les halogènes prouvent la donation et le retrait d'électrons	489	La régiosélectivité en action	582
Plusieurs substituants peuvent coopérer ou rivaliser	491	Pour en savoir plus	583
Des problèmes et des possibilités	492	<b>25 Alkylation des énolates</b>	<b>584</b>
Un examen plus détaillé de la chimie de Friedel et Crafts	492	Les groupements carbonyle présentent une réactivité variée	584
Exploitation de la chimie du groupement nitro	494	Quelques considérations importantes qui intéressent toutes les alkylations	584
Résumé	495	Les nitriles et les nitroalcane peuvent être alkylés	585
Pour en savoir plus	497	Choix de l'électrophile pour l'alkylation	587
<b>22 Addition conjuguée et substitution nucléophile aromatique</b>	<b>498</b>	Énolates de lithium des composés carbonylés	587
Alcènes conjugués avec des groupements carbonyle	498	Alkylations des énolates de lithium	588
Les alcènes conjugués peuvent être électrophiles	499	Utilisation d'équivalents d'énol spécifiques pour alkyler les aldéhydes et les cétones	591
Résumé : les facteurs qui contrôlent l'addition conjuguée	509	Alkylation des composés $\beta$ -dicarbonylés	595
Extension de la réaction à d'autres alcènes pauvres en électrons	510	L'alkylation des cétones pose un problème de régiosélectivité	598
Réactions de substitution conjuguée	511	Les énones apportent une solution aux problèmes de régiosélectivité	601
Époxydation nucléophile	513	Utilisation des accepteurs de Michael comme électrophiles	605
Substitution nucléophile aromatique	514	Pour conclure...	612
Le mécanisme d'addition-élimination	515	Pour en savoir plus	613
Le mécanisme $S_N1$ de substitution nucléophile aromatique : les composés diazonium	520	<b>26 Réactions des énolates avec les composés carbonylés : les réactions d'aldolisation et de Claisen</b>	<b>614</b>
Le mécanisme benzyne	523	Introduction	614
Pour conclure...	526	La réaction d'aldolisation	615
Pour en savoir plus	527	Condensations croisées	618

On peut utiliser des équivalents d'énol spécifiques pour contrôler les aldolisations	624	Les déconnexions de deux groupements sont meilleures que les déconnexions d'un seul groupement	702
Comment contrôler les aldolisations des esters	631	Déconnexions C—C	706
Comment contrôler les aldolisations des aldéhydes	632	Produits de départ disponibles	711
Comment contrôler les aldolisations des cétones	634	Synthons donneurs et accepteurs	712
Aldolisations intramoléculaires	636	Déconnexions C—C de deux groupements	712
Acylation sur le carbone	640	Groupements fonctionnels ayant une relation 1,5	719
Condensations croisées d'esters	643	« Réactivité naturelle » et « umpolung »	719
Résumé de la préparation des cétoesters par la réaction de Claisen	647	Pour conclure...	722
Contrôle de l'acylation avec des équivalents spécifiques d'énol	648	Pour en savoir plus	722
Condensations de Claisen croisées intramoléculaires	652		
Chimie du carbonyle — où ensuite ?	654	<b>29 Hétérocycles aromatiques 1 : réactions</b>	<b>723</b>
Pour en savoir plus	655	Introduction	723
<b>27 Soufre, silicium et phosphore en chimie organique</b>	<b>656</b>	L'aromaticité subsiste quand des parties du cycle benzénique sont remplacées par des atomes d'azote	724
Éléments utiles des groupes principaux	656	La pyridine est une imine aromatique très inerte	725
Le soufre : un ensemble de contradictions	656	Les hétérocycles à six chaînons peuvent avoir de l'oxygène dans le cycle	732
Anions stabilisés par le soufre	660	Les hétérocycles aromatiques à cinq chaînons sont bons pour la substitution électrophile	733
Sels de sulfonium	664	Le furanne et le thiophène sont des analogues oxygéné et soufré du pyrrole	735
Ylures de sulfonium	665	D'autres réactions des hétérocycles à cinq chaînons	738
Comparaison du silicium et du carbone	668	Cycles à cinq chaînons ayant au moins deux atomes d'azote	740
Les allylsilanes comme nucléophiles	675	Hétérocycles benzocondensés	745
La synthèse sélective des alcènes	677	En plaçant plus d'atomes d'azote dans un cycle à six chaînons	748
Les propriétés des alcènes dépendent de leur géométrie	677	Cycles condensés : quinoléines et isoquinoléines	749
Exploitation des composés cycliques	678	Des hétérocycles aromatiques peuvent avoir plusieurs azotes mais seulement un seul oxygène ou un seul soufre dans un cycle	751
Équilibration des alcènes	679	Il existe des milliers d'autres hétérocycles là-dehors	753
On peut préparer les alcènes <i>E</i> et <i>Z</i> par addition sélective sur les alcynes	681	Quels hétérocycles devez-vous apprendre ?	754
Des alcènes essentiellement <i>E</i> peuvent se former par des réactions d'élimination stéréosélectives	684	Pour en savoir plus	755
L'oléfinatation de Julia est régiospécifique et connective	686		
Des éliminations stéréospécifiques peuvent donner des isomères purs des alcènes	688	<b>30 Hétérocycles aromatiques 2 : synthèse</b>	<b>757</b>
La méthode sans doute la plus importante de préparation des alcènes — la réaction de Wittig	689	La thermodynamique est avec nous	758
Pour conclure	693	Déconnecter d'abord les liaisons carbone-hétéroatome	758
Pour en savoir plus	693	Pyrroles, thiophènes et furannes à partir de composés 1,4-dicarbonylés	760
<b>28 Analyse rétrosynthétique</b>	<b>694</b>	Préparation des pyridines : la synthèse des pyridines de Hantzsch	763
Chimie créatrice	694	Pyrazoles et pyridazines à partir des composés dicarbonylés	767
Analyse rétrosynthétique : la synthèse à l'envers	694	On peut préparer les pyrimidines à partir de composés 1,3-dicarbonylés et d'amidines	770
Les déconnexions doivent correspondre à des réactions connues et fiables	695	Les nucléophiles dissymétriques posent des questions de sélectivité	771
Les synthons sont des réactifs idéalisés	695	Les isoxazoles sont préparés à partir d'hydroxylamine ou par cycloaddition	772
Synthèses multi-étapes : éviter les problèmes de chimiosélectivité	698	Les tétrazoles et les triazoles sont aussi préparés par des cycloadditions	774
Interconversion des groupements fonctionnels	699		

Synthèse de Fischer de l'indole	775	Régiosélectivité des réactions de Diels-Alder	889
Quinoléines et isoquinoléines	780	La description de Woodward-Hoffmann de la réaction de Diels-Alder	892
Plus il y a d'hétéroatomes dans des cycles condensés, plus il y a de choix de synthèse	784	Le piégeage d'intermédiaires réactifs par des cycloadditions	893
Résumé : les trois approches principales de la synthèse des hétérocycles aromatiques	785	Autres cycloadditions thermiques	894
Pour en savoir plus	788	Cycloadditions photochimiques [2 + 2]	896
		Cycloadditions thermiques [2 + 2]	898
		Préparation de cycles à cinq chaînons : cycloadditions 1,3-dipolaires	901
		Deux réactions de synthèse très importantes : la cycloaddition des alcènes avec le tétraoxyde d'osmium et avec l'ozone	905
		Résumé des réactions de cycloaddition	907
		Pour en savoir plus	908
<b>31 Hétérocycles saturés et électronique</b>	<b>789</b>		
Introduction	789		
Réactions des hétérocycles saturés	790		
Conformation des hétérocycles saturés	796		
Préparation des hétérocycles : les réactions de fermeture des cycles	805		
Taille des cycles et RMN	814		
Le couplage géminale ( <sup>2</sup> J)	817		
Grouperments diastérotopiques	820		
Pour résumer	824		
Pour en savoir plus	824		
<b>32 Stéréosélectivité dans les molécules cycliques</b>	<b>825</b>		
Introduction	825		
Contrôle stéréochimique dans les cycles à six chaînons	826		
Réactions des petits cycles	832		
Contrôle régiochimique dans les époxydes du cyclohexène	836		
Stéréosélectivité des composés bicycliques	839		
Composés bicycliques condensés	841		
Composés spirocycliques	846		
Réactions ayant des intermédiaires ou des états de transition cycliques	847		
Pour résumer...	851		
Pour en savoir plus	851		
<b>33 Diastéréosélectivité</b>	<b>852</b>		
Un coup d'œil en arrière	852		
Prochiralité	856		
Les additions sur les groupements carbonyle peuvent être diastéréosélectives, même en l'absence de cycles	858		
Réactions stéréosélectives des alcènes acycliques	865		
Les aldolisations peuvent être stéréosélectives	868		
Des énantiomères purs à partir de réactions diastéréosélectives	871		
En attendant	876		
Pour en savoir plus	876		
<b>34 Réactions péricycliques 1 : cycloadditions</b>	<b>877</b>		
Une nouvelle sorte de réaction	877		
Description générale de la réaction de Diels-Alder	879		
Description des cycloadditions par les orbitales frontières	886		
		<b>35 Réactions péricycliques 2 : réactions sigmatropiques et électrocycliques</b>	<b>909</b>
		Réarrangements sigmatropiques	909
		Descriptions par les orbitales des réarrangements [3,3]-sigmatropiques	912
		La direction des réarrangements [3,3]-sigmatropiques	913
		Réarrangements [2,3]-sigmatropiques	917
		Déplacements d'hydrogène [1,5]-sigmatropiques	919
		Réactions électrocycliques	922
		Pour en savoir plus	930
		<b>36 Participation, réarrangement et fragmentation</b>	<b>931</b>
		Les groupements voisins peuvent accélérer les réactions de substitution	931
		Des réarrangements se produisent quand un groupe participant se retrouve lié à un atome différent	937
		Les carbocations se réarrangent facilement	940
		Le réarrangement pinacolique	945
		Le réarrangement diénone-phénol	949
		Le réarrangement benzilique	950
		Le réarrangement de Favorskii	950
		Migration vers l'oxygène : la réaction de Baeyer-Villiger	953
		Le réarrangement de Beckmann	958
		La polarisation des liaisons C—C favorise la fragmentation	960
		Les fragmentations sont contrôlées par la stéréochimie	962
		Extension de cycle par fragmentation	963
		Le contrôle des doubles liaisons par la fragmentation	965
		La synthèse de la nootkatone : une vitrine de la fragmentation	966
		Pour attendre	969
		Pour en savoir plus	969
		<b>37 Réactions radicalaires</b>	<b>970</b>
		Les radicaux contiennent des électrons célibataires	970
		Les radicaux se forment par homolyse des liaisons faibles	971



La plupart des radicaux sont extrêmement réactifs...	974	Résumé des méthodes d'étude du mécanisme	1067
Comment analyser la structure des radicaux : la résonance de spin électronique	975	Pour en savoir plus	1068
Stabilité des radicaux	977	<b>40 Chimie organométallique</b>	<b>1069</b>
Comment les radicaux réagissent-ils ?	980	Les métaux de transition agrandissent le domaine des réactions organiques	1069
Réactions radical-radical	980	La règle des 18 électrons	1070
Réactions radicalaires en chaîne	984	Liaisons et réactions des complexes des métaux de transition	1073
Chloration des alcanes	986	Le palladium est le métal le plus utilisé en catalyse homogène	1078
Bromation allylique	989	La réaction de Heck couple un halogénure organique ou un triflate avec un alcène	1079
Inversion de la sélectivité : substitution radicalaire de Br par H	990	Couplage croisé des organométalliques et des halogénures	1082
Formation de liaisons carbone-carbone avec des radicaux	992	Les électrophiles allyliques sont activés par le palladium	1088
Le modèle de réactivité des radicaux est très différent de celui des réactifs polaires	997	Amination catalysée par le palladium de cycles aromatiques	1092
Radicaux alkyle à partir des boranes et d'oxygène	998	Les alcènes coordonnés au palladium(II) sont attaqués par les nucléophiles	1096
Les réactions radicalaires intramoléculaires sont plus efficaces que les intermoléculaires	999	La catalyse par le palladium dans la synthèse totale d'un alcaloïde naturel	1098
Pour attendre	1002	Une vue d'ensemble sur d'autres métaux de transition	1099
Pour en savoir plus	1002	Pour en savoir plus	1101
<b>38 Synthèse et réactions des carbènes</b>	<b>1003</b>	<b>41 Synthèse asymétrique</b>	<b>1102</b>
Le diazométhane fait des esters méthyliques à partir des acides carboxyliques	1003	La nature est asymétrique	1102
La photolyse du diazométhane donne un carbène	1005	Le pool chiral : les centres chiraux de la nature « prêts à l'emploi »	1104
Comment savons-nous que les carbènes existent ?	1006	On peut séparer les énantiomères par résolution	1106
Méthodes de préparation des carbènes	1006	Auxiliaires chiraux	1107
On peut diviser les carbènes en deux catégories	1010	Réactifs chiraux	1113
Comment les carbènes réagissent-ils ?	1013	Catalyse asymétrique	1114
Les carbènes réagissent avec les alcènes pour donner des cyclopropanes	1013	Formation asymétrique des liaisons carbone-carbone	1126
Insertion dans les liaisons C—H	1018	Aldolisations asymétriques	1129
Réactions de réarrangement	1020	Les enzymes comme catalyseurs	1132
Les nitrènes sont les analogues azotés des carbènes	1022	Pour en savoir plus	1133
Métathèse des alcènes	1023	<b>42 La chimie organique de la vie</b>	<b>1134</b>
Résumé	1027	Métabolisme primaire	1134
Pour en savoir plus	1027	La vie commence par les acides nucléiques	1135
<b>39 Détermination des mécanismes de réaction</b>	<b>1029</b>	Les protéines sont constituées d'acides aminés	1139
Il y a des mécanismes et des mécanismes	1029	Les sucres — seulement des sources d'énergie ?	1142
Détermination des mécanismes de réaction : la réaction de Cannizzaro	1031	Lipides	1147
Assurez-vous de la structure du produit	1035	Mécanismes en chimie biologique	1149
Variation structurelle systématique	1040	Produits naturels	1156
La relation de Hammett	1041	Les acides gras et d'autres polycétides sont faits à partir d'acétylCoA	1161
D'autres indices cinétiques pour les mécanismes de réaction	1050	Les terpènes sont des constituants volatils des plantes	1164
Catalyse acide et catalyse basique	1053	Pour en savoir plus	1167
La détection des intermédiaires	1060		
Stéréochimie et mécanisme	1063		

<b>43</b>	<b>La chimie organique aujourd’hui</b>	<b>1169</b>	Remerciements pour les illustrations	1182
	La science avance par l’interaction entre les disciplines	1169	Tableau périodique des éléments	1184
	Chimie contre virus	1170	Index	1187
	L’avenir de la chimie organique	1179		
	Pour en savoir plus	1181		



# Abréviations

---

Ac	Acétyle	DMSO	Diméthylsulfoxyde
Acac	Acétylacétonate	ADN	Acide désoxyribonucléique
DA	Dihydroxylation asymétrique	E1	Élimination unimoléculaire
ADP	Adénosine 52-diphosphate	E2	Élimination bimoléculaire
EA	Époxydation asymétrique	E <sub>a</sub>	Énergie d'activation
AIBN	Azobisisobutyronitrile	EDTA	Acide éthylènediaminetétraacétique
OA	Orbitale atomique	RPE	Résonance paramagnétique électronique
Ar	Aryle	RES	Résonance électronique de spin
ATP	Adénosine triphosphate	Et	Éthyle
9-BBN	9-borabicyclo[3.3.1]nonane	IGF	Interconversion de groupements fonctionnels
BHT	Hydroxytoluène butylé (2,6-di- <i>t</i> -butyl-4-méthylphénol)	Fmoc	Fluorénylméthoxygcarbonyle
BINAP	Bis(Diphénylphosphino)-1,1'-binaphtyle	CAG	Catalyse acide générale
Bn	Benzyle	CBG	Catalyse basique générale
Boc, BOC	<i>tert</i> -Butyloxycarbonyle	HMPA	Hexaméthylphosphoramide
Bu	Butyle	HMPT	Hexaméthylphosphorotriamide
s-Bu	<i>sec</i> -Butyle	HOBt	1-Hydroxybenzotriazole
t-Bu	<i>tert</i> -Butyle	HOMO	Plus haute orbitale moléculaire occupée
Bz	Benzoyle	HPLC	Chromatographie liquide à haute performance
Cbz	Carboxybenzyle	VIH	Virus de l'immunodéficience humaine
CDI	Carbonyldiimidazole	IR	Infrarouge
IC	Ionisation chimique	KHMDS	Hexaméthylidisilylamidure de potassium
CoA	Coenzyme A	CLOA	Combinaison linéaire d'orbitales atomiques
COT	Cyclooctatétraène	LDA	Diisopropylamidure de lithium
Cp	Cyclopentadiényle	LHMDS	Hexaméthylidisilylamidure de lithium
DABCO	1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octane	LICA	Isopropylcyclohexylamidure de lithium
EDL	Équivalent de double liaison	LTMP, LiTMP	2,2,6,6,-tétraméthypipéridide de lithium
DBN	1,5-Diazabicyclo [4.3.0]non-5-ène	LUMO	Orbitale moléculaire vide la plus basse
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undéc-7-ène	m-CPBA	Acide <i>mé</i> ta-chloroperbenzoïque
DCC	<i>N,N</i> -Dicyclohexylcarbodiimide	Me	Méthyle
DDQ	2,3-Dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone	OM	Orbitale moléculaire
DEAD	Azodicarboxylate de diéthyle	MOM	Méthoxyméthyle
DIBAL	Hydruure de diisobutylaluminium	Ms	Méthanesulfonyle (mésyle)
DMAP	4-Diméthylaminopyridine	NAD	Nicotinamide adénine dinucléotide
DME	1,2-Diméthoxyéthane	NADH	NAD réduit
DMF	<i>N,N</i> -Diméthylformamide	NBS	<i>N</i> -Bromosuccinimide
DMPU	1,3-Diméthyl-3,4,5,6-tétrahydro-2(1 <i>H</i> )-pyrimidinone	NIS	<i>N</i> -Iodosuccinimide
DMS	Sulfure de diméthyle	NMO	<i>N</i> -Méthylmorpholine
		RMN	Résonance magnétique nucléaire
		NOE	Effet Overhauser nucléaire

<b>PCC</b>	Chlorochromate de pyridinium	<b>STM</b>	Microscope électronique à balayage à effet tunnel
<b>PDC</b>	Dichromate de pyridinium	<b>TBDMS</b>	<i>Tert</i> -butyldiméthylsilyle
<b>Ph</b>	Phényle	<b>TBDPS</b>	<i>Tert</i> -butyldiphénylsilyle
<b>PPA</b>	Acide polyphosphorique	<b>Tf</b>	Trifluorométhanesulfonyle (triflyle)
<b>Pr</b>	Propyle	<b>THF</b>	Tétrahydrofuranne
<b>i-Pr</b>	Isopropyle	<b>THP</b>	Tétrahydropyranne
<b>CTP</b>	Catalyse par transfert de phase	<b>TIPS</b>	Triisopropylsilyle
<b>PTSA</b>	Acide <i>p</i> -toluènesulfonique	<b>TMEDA</b>	<i>N,N,N',N'</i> -tétraméthyl-1,2- éthylènediamine
<b>Py</b>	Pyridine	<b>TMP</b>	2,2,6,6,-Tétraméthylepipéridine
<b>Red Al</b>	<i>bis</i> (2-méthoxyéthoxy)aluminohydrure de sodium	<b>TMS</b>	Triméthylsilyle, tétraméthylsilane
<b>ARN</b>	Acide ribonucléique	<b>TMSOT</b>	Triflate de triméthylsilyle
<b>CAS</b>	Catalyse acide spécifique	<b>TPAP</b>	Perruthénate de tétra- <i>N</i> -propylammonium
<b>SAM</b>	<i>S</i> -Adénosylméthionine	<b>Tr</b>	Triphénylméthyle (trityle)
<b>CBS</b>	Catalyse basique spécifique	<b>ET</b>	État de transition
<b>S<sub>N</sub>1</b>	Substitution nucléophile unimoléculaire	<b>Ts</b>	<i>p</i> -toluènesulfonyle, tosyne
<b>S<sub>N</sub>2</b>	Substitution nucléophile bimoléculaire	<b>UV</b>	Ultraviolet
<b>SOMO</b>	Orbitale moléculaire occupée par un seul électron	<b>VSEPR</b>	Répulsion des doublets électroniques de la couche de valence

# Préface de la deuxième édition

---

Les étudiants en chimie n'ont pas de mal à trouver un texte pour soutenir leur apprentissage de la chimie organique pendant leurs années d'université. Les rayons d'une librairie universitaire en offrent en général un choix d'au moins une demi-douzaine — tous intitulés « Chimie Organique », tous ayant nettement plus de 1 000 pages. Un examen plus détaillé de ces titres déçoit rapidement les espoirs de diversité. Presque sans exception, les textes de chimie organique générale ont été écrits pour accompagner les cours traditionnels de deuxième année de licence des étudiants américains, avec leurs exigences précisément définies. Cela a laissé aux auteurs de ces livres peu de place pour revigorer leur présentation de la chimie par de nouvelles idées.

Nous souhaitons écrire un livre dont la structure naît du développement des idées plutôt que d'être dictée par la présentation séquentielle de faits. Nous croyons que les étudiants tirent les plus grands bénéfices d'un livre qui les mène de concepts familiers à des concepts inconnus, en les encourageant moins à *savoir*, qu'à *comprendre*, et à comprendre *pourquoi*. Nous y avons été incités par la nature des meilleurs cours de chimie universitaires modernes, qui suivent eux-mêmes ce modèle : c'est après tout ainsi que se développe la science elle-même. Nous savions aussi que si nous le faisons, nous pourrions, dès le début, relier la chimie dont nous parlerions aux deux types de chimie les plus importants — la chimie qu'on appelle la vie, et la chimie pratiquée par les chimistes qui résolvent des problèmes réels dans les laboratoires.

Nous visions une approche qui aurait du sens et de l'attrait pour les étudiants d'aujourd'hui. Mais tout cela nécessitait de faire passer à la trappe les racines de traditions bien établies dans les manuels. Comme la meilleure façon d'apprendre le fonctionnement de quelque chose consiste à le démonter, puis à le remonter à nouveau, nous sommes partis des outils nécessaires pour exprimer les concepts chimiques : schémas structuraux et flèches courbes. Le chimie organique est un domaine trop immense pour qu'on puisse en apprendre par cœur même une petite partie, mais avec ces outils les étudiants peuvent immédiatement comprendre en détail la chimie qui ne leur est pas familière en la reliant à ce qu'ils savent et qu'ils comprennent. L'appel aux flèches courbes et le classement de la chimie selon les mécanismes nous permet d'étudier mécanistiquement (et par les orbitales) les réactions simples (addition sur C=O, par exemple) avant des réactions plus complexes et plus difficiles (comme  $S_N1$  et  $S_N2$ ).

La complexité arrive à son heure, mais nous avons délibérément omis une étude détaillée des réactions obscures de peu de valeur, ou des variantes de réactions qui diffèrent de notre histoire principale par une simple étape de logique mécanistique. Nous avons aussi voulu éviter d'exhumer des principes et des règles (depuis Le Chatelier en passant par Markovnikov, Saytseff, moindre action, et le reste) pour expliquer des choses que l'on comprend mieux à l'aide de concepts unificateurs de thermodynamique fondamentale et de mécanistique.

Toute science doit être étayée par des preuves, et c'est la spectroscopie qui soutient les affirmations de la chimie organique. Pour cette raison, nous révélons aux étudiants les faits que la spectroscopie nous raconte (chapitre 3) avant d'essayer de les expliquer (chapitre 4), puis de les utiliser pour en déduire des mécanismes (chapitre 5). La RMN en particulier constitue une partie significative de quatre chapitres du livre, et des arguments tirés de la RMN soutiennent un grand nombre d'études à travers tout le livre. De même, les principes mécanistiques que nous exposons au chapitre 5, solidement fondés sur les théories des orbitales du chapitre 4, soutiennent toute l'étude des nouvelles réactions dans l'ensemble du livre.

Nous avons présenté la chimie comme quelque chose dont l'essence est la vérité, d'une véracité démontrable, mais qui est enjolivée d'opinions et d'implications auxquelles tous les chimistes ne souscrivent pas. Notre but est d'éviter les dogmes et de promouvoir la saine appréciation des preuves, et à l'occasion, nous sommes satisfaits de laisser les lecteurs tirer leurs propres conclusions. La science n'est pas importante pour les seuls scientifiques, elle l'est pour la société. Notre but était d'écrire un livre qui prenne lui-même un point de vue scientifique — « un pied à l'intérieur des limites du connu, l'autre à peine à l'extérieur »<sup>1</sup> — et qui encourage le lecteur à faire de même.

<sup>1</sup> McEvedy, C. The Penguin Atlas of Ancient History, Penguin Books, 1967.

Les auteurs sont redevables aux nombreux lecteurs bienveillants et critiques de la première édition du livre, qui nous ont apporté au cours des dix dernières années un flot de commentaires et de corrections, de grands encouragements et des reproches sévères. Tous ont été soigneusement notés et aucun n'a été ignoré quand nous avons écrit cette édition. Dans de nombreux cas, ces contributions nous ont aidé à corriger des erreurs ou à faire d'autres améliorations du texte. Nous aimerions aussi remercier l'équipe éditoriale de Oxford University Press pour leur aide et leur supervision, et reconnaître à nouveau la contribution fondatrice de l'homme qui a le premier encouragé la vision selon laquelle on pourrait enseigner la chimie organique avec un livre comme celui-ci, Michael Rodgers. Le temps consacré à la préparation de cette édition n'a été rendu disponible que grâce à la tolérance de nos familles, de nos amis et de nos groupes de recherche, et nous les remercions tous pour leur patience et pour leur compréhension.

## Les changements de cette édition

Au cours de la décennie écoulée depuis la publication de la première édition de ce livre, il est devenu clair que certains aspects de notre approche originelle avaient besoin d'une révision, que certains chapitres avaient besoin d'être mis à jour avec des sujets dont l'importance avait grandi au cours de ces années, et que d'autres avaient besoin d'être raccourcis. Nous avons pris en compte une critique constante des lecteurs selon laquelle les premiers chapitres de la première édition étaient trop détaillés pour les nouveaux étudiants, et nous avons fait des changements substantiels dans le texte des chapitres 4, 8 et 12, en déplaçant l'accent vers l'explication, et non sur des détails qu'on peut trouver de façon plus appropriée dans les livres spécialisés. Chaque chapitre a été réécrit pour en améliorer la clarté, et on a utilisé largement de nouvelles explications et de nouveaux exemples. Le style, l'emplacement et le contenu des chapitres sur la spectroscopie (3, 13, 18 et 31) ont été révisés pour resserrer leurs liens avec les sujets voisins dans le livre. Des concepts comme l'addition conjuguée et la régiosélectivité, qui manquaient auparavant d'une présentation cohérente, ont maintenant leur propre chapitre (22 et 24). Dans certains paragraphes de la première édition, on a utilisé des groupes de chapitres pour présenter des sujets apparentés : ces groupes de chapitres ont été maintenant condensés — ainsi, par exemple, les chapitres 25 et 26 sur la chimie des énolates remplacent quatre anciens chapitres, les chapitres 31 et 32 sur les molécules cycliques remplacent trois chapitres. Le chapitre 36 sur les réarrangements et les fragmentations remplace deux chapitres, et le chapitre 42 sur la chimie organique de la vie remplace trois chapitres (dont les versions précédentes sont disponibles en ligne). Trois chapitres placés vers la fin dans la première édition ont été déplacés vers l'avant et révisés pour souligner les liens entre leur contenu et la chimie des énolates : les chapitres 25 et 26, ainsi que le chapitre 27 concernent le stéréocontrôle des doubles liaisons dans le contexte de la chimie des dérivés organiques des groupes principaux, et les chapitres 29 et 30, qui s'intéressent aux hétérocycles aromatiques, renforcent maintenant le lien entre de nombreux mécanismes caractéristiques de ces composés et ceux des réactions d'addition sur le carbonyle et de condensation étudiées dans les chapitres précédents. Une étude précoce des hétérocycles permet également de développer un thème sur les molécules cycliques et les états de transition tout au long des chapitres 29 à 36, et s'accorde mieux à l'ordre typique des sujets des cours de premier cycle.

Certains domaines ont fatalement considérablement avancé dans les 10 dernières années : les chapitres sur la chimie organométallique (40) et sur la synthèse asymétrique (41) ont subi la révision la plus exhaustive et sont maintenant placés à la suite l'un de l'autre pour permettre de faire passer au premier plan le rôle essentiel de la catalyse organométallique en synthèse asymétrique. Tout au long du livre, de nouveaux exemples, tirés en particulier de la littérature récente sur la synthèse des médicaments, ont été utilisés pour illustrer les réactions étudiées.

# La chimie organique et ce livre

---

Vous pouvez déduire de son titre que ce livre vous parle de la chimie organique. Mais il vous en dit plus : il vous explique *comment nous connaissons* la chimie organique. Il vous parle de faits, mais il vous apprend aussi à trouver des informations sur les faits. Il vous parle de réactions, et il vous apprend à prédire celles qui se produiront ; il vous parle de molécules, et il vous apprend à déterminer les moyens de les préparer.

Nous avons dit « il parle » dans le paragraphe précédent. Peut-être aurions-nous dû dire « nous parlons » parce que nous voulons vous parler avec nos mots, pour que vous puissiez voir comment nous pensons en chimie organique et pour vous encourager à développer vos propres idées. Nous nous attendons à ce que vous remarquiez que trois personnes ont écrit ce livre, et qu'ils ne pensent ni n'écrivent tous de la même façon. C'est ainsi que cela doit être. La chimie organique est un sujet trop grand et trop important pour qu'il soit limité par des règles dogmatiques. Des chimistes différents pensent de façon différente sur de nombreux aspects de la chimie organique et dans beaucoup de cas, il n'est pas encore possible, il ne le sera peut-être jamais, de savoir avec certitude qui a raison. Dans de nombreux cas, cela n'a d'ailleurs pas d'importance.

Nous pouvons nous référer de temps en temps à l'histoire de la chimie, mais nous vous parlerons en général de la chimie organique d'aujourd'hui. Nous développerons les idées lentement, en partant des idées simples et fondamentales à l'aide de petites molécules pour arriver aux concepts complexes et aux grosses molécules. Nous vous promettons une chose : nous ne sommes pas en train de vous jeter de la poudre aux yeux en rendant les choses artificiellement simples et en évitant les questions gênantes. Notre but est d'être honnêtes et de partager aussi bien notre plaisir devant de bonnes explications complètes que notre perplexité devant des explications insuffisantes.

## Les chapitres

Comment allons-nous faire cela ? Le livre commence par une série de chapitres sur les structures et les réactions des molécules simples. Vous verrez la façon de déterminer les structures et la théorie qui explique ces structures. Il est essentiel que vous compreniez qu'on utilise la théorie pour expliquer ce qu'on connaît par l'expérience, et seulement ensuite pour prédire ce qui est inconnu. Vous verrez les mécanismes — le langage dynamique utilisé par les chimistes pour parler des réactions — et évidemment des réactions.

Le livre commence par une partie d'introduction de quatre chapitres :

1. Qu'est-ce que la chimie organique ?
2. Structures organiques
3. Détermination des structures organiques
4. Structure des molécules

Le chapitre 1 est un « guide sommaire » du sujet — il présentera les domaines principaux dans lesquels la chimie organique joue un rôle, et plantera le décor en vous montrant des aperçus de quelques points de repère. Au chapitre 2, vous examinerez la façon dont nous présentons les schémas des molécules sur une page imprimée. La chimie organique est un sujet visuel tridimensionnel et la façon dont vous dessinez les molécules montre comment vous les envisagez. Nous voulons que vous dessiniez les molécules de la meilleure façon possible. Il est tout aussi facile de bien les dessiner que de les dessiner de façon démodée ou inexacte.

Puis, au chapitre 3, avant d'en venir à la théorie qui *explique* la structure moléculaire, nous vous présenterons les techniques expérimentales qui *nous parlent de* la structure moléculaire. Cela revient à étudier les interactions entre les molécules et le rayonnement par la spectroscopie — en utilisant tout le spectre électromagnétique, des rayons X aux ondes radio. Ce n'est qu'ensuite, au chapitre 4, que nous passerons dans les coulisses pour examiner les théories qui expliquent pourquoi les atomes se combinent comme ils le font. L'expérimentation précède l'explication. Les méthodes spectroscopiques du chapitre 3 nous diront toujours la vérité dans cent ans, mais les théories du chapitre 4 sembleront très surannées d'ici là.

Nous aurions pu intituler ces trois chapitres ainsi :

2. Quelles sont les formes des molécules organiques ?
3. Comment savons-nous qu'elles ont ces formes ?
4. Pourquoi ont-elles ces formes ?

Vous avez besoin d'avoir une idée des réponses à ces trois questions avant de commencer l'étude des réactions organiques. C'est exactement ce qu'il se passe ensuite. Nous présenterons des mécanismes de réactions organiques au chapitre 5. Toutes les sortes de chimie étudient les réactions — les transformations de molécules en d'autres molécules. Le processus dynamique par lequel cela se passe est appelé *mécanisme*, et c'est la grammaire de la chimie organique — la façon dont une molécule peut se transformer en une autre. Nous voulons que vous commenciez à apprendre et à utiliser ce langage tout de suite, et au chapitre 6, nous l'appliquerons à une importante catégorie de réactions. Nous avons alors :

5. Réactions organiques
6. Addition nucléophile sur le groupement carbonyle

Le chapitre 6 révèle comment nous allons subdiviser la chimie organique. Nous utiliserons une classification mécanistique plutôt qu'une classification structurale et nous expliquerons un type de *réaction* plutôt qu'un type de *composé* dans chaque chapitre. Dans la suite du livre, la plupart des chapitres décrivent les types de réaction par leurs mécanismes. Voici une sélection de la première moitié du livre :

7. Utilisation des réactifs organométalliques pour faire des liaisons C–C
8. Substitution nucléophile sur le groupement carbonyle
9. Substitution nucléophile sur C=O avec perte de l'oxygène du carbonyle
10. Substitution nucléophile sur le carbone saturé
11. Réactions d'élimination
12. Addition électrophile sur les alcènes
13. Formation et réactions des énols et des énolates
14. Substitution électrophile aromatique
15. Addition conjuguée et substitution nucléophile aromatique

Alternant avec ceux-ci, d'autres chapitres sur les aspects physiques de la structure moléculaire et la réactivité, la stéréochimie et la détermination des structures, nous permettent de vous montrer comment nous savons que ce que nous vous disons est vrai et d'expliquer intelligemment les réactions.

16. Délocalisation et conjugaison
17. Acidité, basicité et pH
18. Équilibres, vitesses et mécanismes
19. RMN- $^1\text{H}$  : résonance magnétique nucléaire du proton
20. Stéréochimie
21. Analyse conformationnelle
22. Révision des méthodes spectroscopiques

Au moment où nous atteignons la fin du chapitre 22, vous aurez rencontré la plupart des manières importantes dont les molécules organiques réagissent entre elles, et nous revisiterons des réactions que vous avez vues auparavant dans deux chapitres sur la sélectivité : comment obtenir la réaction que vous souhaitez et éviter celle dont vous ne voulez pas.

23. Chimiosélectivité et groupes protecteurs
24. Régiosélectivité

Les éléments sont alors en place pour que nous puissions vous montrer comment on utilise les mécanismes de réaction que vous avez vus. Nous passons quatre chapitres à expliquer des moyens d'utiliser la chimie du carbonyle et la chimie de Si, S et P pour faire des liaisons C–C et C=C. Nous les

rassemblons ensuite dans un chapitre qui vous donne les outils pour déterminer comment mettre en place la meilleure façon de faire une molécule particulière.

- 25. Alkylation des énolates
- 26. Réactions des énolates avec les composés carbonylés : les réactions d'aldolisation et de Claisen
- 27. Soufre, silicium et phosphore en chimie organique
- 28. Analyse rétrosynthétique

La plupart des composés organiques contiennent des cycles, et beaucoup de structures cycliques impliquent l'un des deux aspects assez spéciaux : l'aromaticité et les conformations bien définies. Le groupe de chapitres suivant vous conduit à travers la chimie des composés contenant des cycles jusqu'au point où nous avons les outils pour expliquer pourquoi même des molécules acycliques réagissent pour donner des produits avec certaines caractéristiques spatiales.

- 29. Hétérocycles aromatiques 1 : réactions
- 30. Hétérocycles aromatiques 2 : synthèse
- 31. Hétérocycles saturés et stéréoélectronique
- 32. Stéréosélectivité dans les molécules cycliques
- 33. Diastéréosélectivité

Nous avons dit que le chapitre 22 marque le point où la plupart des manières importantes dont les molécules réagissent ensemble ont été présentées — la plupart, mais pas toutes. Dans la partie suivante du livre, nous examinons une série d'autres mécanismes assez peu courants mais extrêmement importants, en terminant par un chapitre qui nous dit comment nous pouvons déterminer le mécanisme suivi par une réaction.

- 34. Réactions péricycliques 1 : cycloadditions
- 35. Réactions péricycliques 2 : réactions sigmatropiques et électrocycliques
- 36. Participation, réarrangement et fragmentation
- 37. Réactions radicalaires
- 38. Synthèse et réactions des carbènes
- 39. Détermination des mécanismes de réaction

Les derniers chapitres du livre vous emmènent tout droit dans certains des rôles les plus riches en défis que la chimie organique a été appelée à jouer, et ils vous parlent dans de nombreux cas d'une chimie découverte seulement dans les dernières années. Les réactions de ces chapitres ont été utilisées pour préparer les molécules les plus complexes jamais synthétisées, et pour éclairer la façon dont la chimie organique sous-tend la vie même.

- 40. Chimie organométallique
- 41. Synthèse asymétrique
- 42. La chimie organique de la vie
- 43. La chimie organique aujourd'hui

## Paragraphe « connexions »

C'est une liste linéaire de 43 chapitres, mais la chimie n'est pas un sujet linéaire ! Il est impossible d'étudier l'ensemble du domaine de la chimie organique en partant du début et en allant jusqu'à la fin, en introduisant l'un après l'autre les nouveaux sujets, parce que la chimie est un réseau de concepts interconnectés. Mais malheureusement un livre est, par nature, quelque chose qui va du début à la fin. Nous avons disposé les chapitres autant que possible par ordre de difficulté croissante, mais pour vous aider à trouver votre chemin, nous avons placé au début de chaque chapitre un paragraphe « Connexions ». Il nous dit trois choses divisées en trois colonnes.

- (a) La colonne « Construit sur » : ce que vous devriez avoir assimilé avant de lire le chapitre — en d'autres termes, les chapitres précédents qui sont directement liés au contenu du chapitre.

- (b) La colonne « Pour arriver à » : un guide pour ce que vous allez trouver dans le chapitre.
- (c) La colonne « Pour aller vers » : la signalisation des chapitres ultérieurs du livre qui complètent et qui développent le contenu du chapitre.

La première fois que vous lisez un chapitre, vous devriez vraiment vous assurer que vous avez lu tous les chapitres mentionnés en (a). Quand vous serez plus familiarisé avec le livre, vous trouverez que les liens indiqués en (a) et en (c) vous aideront à voir les interconnexions de la chimie.

➡ Ce type de note marginale contiendra principalement des références croisées à d'autres parties du livre comme aide supplémentaire à la navigation. Vous en trouverez un exemple p. 10.

■ Le texte principal du livre nécessite parfois une clarification ou une extension, et ce type de note marginale contiendra ces petits suppléments pour vous aider à comprendre les points difficiles. Il vous rappellera aussi des informations provenant d'autres parties du livre, et qui éclairent ce qui est étudié. Vous feriez bien de lire ces notes la première fois que vous lisez le chapitre, même si vous pouvez choisir de les repousser à plus tard, quand les idées vous deviendront plus familières.

## Encadrés et notes marginales

Les autres choses auxquelles vous devriez faire attention dans l'ensemble du texte sont les notes marginales et les encadrés. Il y en a quatre sortes :

- **L'encadré le plus important ressemble à celui-ci. Ce qui se trouve dans cette sorte d'encadré est un concept-clé ou un résumé. C'est la sorte de chose que vous feriez bien de garder à l'esprit en lisant ou de noter en apprenant.**

Les encadrés comme celui-ci contiendront des exemples supplémentaires, des informations amusantes, et d'autres données intéressantes, mais peut-être pas essentielles. La première fois que vous lisez un chapitre, vous pouvez laisser passer ce type d'encadré, et ne le lire que plus tard pour étoffer les thèmes principaux du chapitre.

## Pour en savoir plus

À la fin de chaque chapitre, il se peut que vous ayez envie d'en savoir plus sur les questions traitées. Nous avons donné un ensemble de suggestions de choses à voir pour ce contenu — d'autres livres ou des revues de la littérature chimique, ou même des publications de recherche originales. Il y a des milliers d'exemples dans ce livre, et dans la plupart des cas, nous ne vous avons pas dirigé vers les compte-rendus du travail originel — on peut les trouver en général par une simple recherche dans les banques de données électroniques. En revanche, nous avons choisi les publications qui semblent les plus intéressantes ou les plus adéquates. Si vous souhaitez une encyclopédie de chimie organique, ce livre n'est pas pour vous. Vous devriez plutôt vous tourner vers un livre comme *March's Advanced Organic Chemistry* (M. B. Smith et J. March, 6<sup>e</sup> éd., Wiley, 2007) qui contient des milliers de références.



# Qu'est-ce que la chimie organique ?

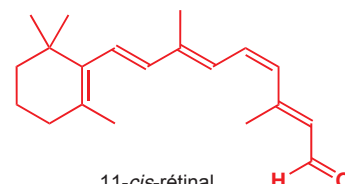
## La chimie organique et vous

Vous êtes déjà un chimiste organicien très qualifié. Lorsque vous lisez ces mots, vos yeux utilisent un composé organique (le rétinale) pour transformer la lumière visible en influx nerveux. Lorsque vous avez pris ce livre, vos muscles ont effectué des réactions chimiques sur des sucres pour vous donner l'énergie nécessaire. Lorsque vous comprenez quelque chose, les intervalles entre les neurones de votre cerveau sont comblés par des molécules organiques simples (des neurotransmetteurs aminés) pour que l'influx nerveux circule dans votre cerveau. Et vous faites tout cela sans même y penser consciemment. Vous ne comprenez pas encore ces processus de votre pensée aussi bien que vous parvenez à les effectuer dans votre esprit et dans votre corps. Vous n'êtes pas les seuls. Aucun chimiste organicien, si brillant soit-il, ne comprend vraiment bien les détails du fonctionnement chimique de l'esprit ou du corps humain.

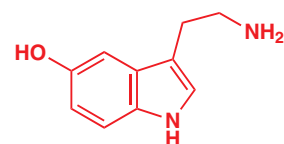
Nous, les auteurs, sommes inclus nous-mêmes dans cette généralité, mais nous allons vous montrer dans ce livre les progrès gigantesques accomplis dans la compréhension de la chimie organique depuis que la science est venue au monde dans les premières années du XIX<sup>e</sup> siècle. La chimie organique a commencé comme une tentative de compréhension de la chimie de la vie. Elle est devenue la base sûre d'activités mondiales qui nourrissent, habillent et soignent des millions de gens qui n'ont même pas conscience du rôle de la chimie dans leur vie. Les chimistes coopèrent avec des physiciens et des mathématiciens pour comprendre le comportement des molécules, et avec des biologistes pour comprendre comment les interactions entre les molécules sont à la base de la vie. Les éclaircissements apportés par la chimie au XX<sup>e</sup> siècle ont révolutionné notre compréhension du monde moléculaire, mais en ces premières décennies du XXI<sup>e</sup> siècle, la révolution est encore loin d'être complète. Nous n'avons pas pour but de vous donner les mesures du squelette d'une science morte mais de vous donner les moyens de comprendre les exigences contradictoires d'une science adolescente.

Comme toutes les sciences, la chimie a une place unique dans notre schéma de compréhension de l'univers. C'est la science des molécules. Mais la chimie organique a quelque chose de plus. Elle se crée littéralement elle-même lorsqu'elle se développe. Nous devons évidemment étudier les molécules naturelles, à la fois parce qu'elles sont intéressantes par elles-mêmes et parce que leurs activités sont importantes pour notre vie. La chimie organique a toujours été capable d'éclaircir les mécanismes de la vie en fabriquant de nouvelles molécules qui donnent des informations indisponibles à partir des molécules réellement présentes dans le vivant.

Cette création de nouvelles molécules nous a donné de nouveaux matériaux comme les matières plastiques pour fabriquer des objets, de nouveaux colorants pour teindre nos vêtements, de nouveaux parfums à porter, de nouveaux médicaments pour soigner les maladies. Certains pensent que certaines de ces activités ne sont pas naturelles et que leurs produits sont dangereux ou malsains. Mais ces nouvelles molécules sont construites par des humains, à partir d'autres molécules que l'on trouve dans la nature sur terre, en utilisant les compétences de nos cerveaux naturels. Les oiseaux construisent des nids ; les gens construisent des maisons. Qu'est-ce qui n'est pas naturel ? Pour le chimiste organicien, c'est une distinction dépourvue de sens. Il y a des composés toxiques et des composés nutritifs, des composés stables et des composés réactifs — mais il n'y a qu'une seule sorte de chimie : elle va de l'intérieur de nos cerveaux et de nos corps à nos flacons et à nos réacteurs,



absorbe la lumière et permet de voir



neurotransmetteur humain

■ Nous allons illustrer ce chapitre avec les structures des composés organiques dont nous parlons. Si vous ne comprenez pas les schémas, lisez simplement le texte. L'explication du reste est en route.

■ À la fin de ce livre (chapitre 42) vous découvrirez la chimie extraordinaire qui permet à la vie d'exister — des faits qui ne sont connus que grâce à la coopération entre les chimistes et les biologistes.

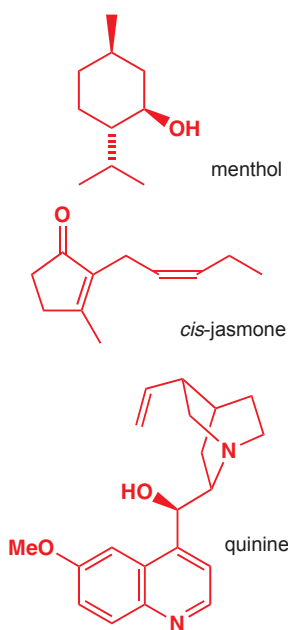
## Composés organiques

La chimie organique a débuté comme étant la chimie de la vie, lorsqu'on pensait que celle-ci était différente de la chimie de laboratoire. Elle est devenue ensuite la chimie des composés du carbone, en particulier de ceux qu'on trouve dans le charbon. Mais elle est maintenant l'une et l'autre. C'est la chimie de composés constitués de carbone et d'autres éléments comme ceux que l'on trouve dans les êtres vivants, dans les produits des êtres vivants et partout où il y a du carbone.

Les composés organiques les plus abondants sont ceux qui sont présents dans les êtres vivants et ceux qui se sont formés au cours de millions d'années à partir d'êtres morts. Autrefois, les composés organiques naturels connus étaient ceux contenus dans les « huiles essentielles » provenant de la distillation des plantes et les alcaloïdes qu'on pouvait extraire des plantes broyées avec de l'acide. Le menthol est un exemple connu de composé odoriférant de l'huile essentielle de menthe verte et la *cis*-jasmane un exemple de parfum distillé à partir des fleurs de jasmin.

Des produits naturels ont été longtemps utilisés pour soigner les maladies, et au XVI<sup>e</sup> siècle l'un d'entre eux est devenu célèbre — la quinine a été extraite de l'écorce du quinquina d'Amérique du Sud et a été utilisée pour traiter les fièvres, en particulier le paludisme. Bien sûr, les jésuites qui ont fait ce travail (le remède était appelé « écorce des jésuites ») ne connaissaient pas la structure de la quinine, mais nous la connaissons maintenant. Plus encore, la structure moléculaire de la quinine a inspiré la conception de molécules médicamenteuses modernes qui traitent le paludisme beaucoup plus efficacement que la quinine elle-même.

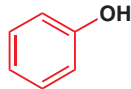
Le réservoir principal des produits chimiques disponibles pour les chimistes du XIX<sup>e</sup> siècle était le charbon. La distillation du charbon pour l'obtention du gaz destiné à l'éclairage et au chauffage (essentiellement de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone) produisait aussi un goudron brun riche en produits aromatiques comme le benzène, la pyridine, le phénol, l'aniline et le thiophène.



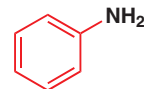
benzène



pyridine



phénol



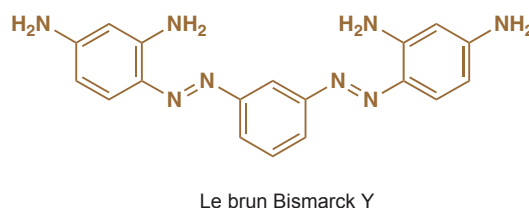
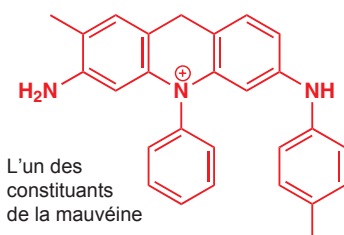
aniline



thiophène

Perkin étudiait à Londres avec le grand chimiste allemand Hofmann. La tentative de Perkin de préparer la quinine de cette façon était un défi remarquable étant donné que sa structure était encore inconnue.

Le phénol a été utilisé au XIX<sup>e</sup> siècle par Lister comme antiseptique en chirurgie, et l'aniline est devenue la base de l'industrie des colorants. C'est cela qui a déclenché en réalité la recherche de nouveaux composés organiques fabriqués par les chimistes plutôt que par la nature. En 1856, en essayant de préparer de la quinine à partir de l'aniline, un chimiste britannique de 18 ans, William Perkin, réussit à produire un résidu mauve, la mauvéine, qui révolutionna la teinture des tissus et donna naissance à l'industrie des colorants de synthèse. Un colorant apparenté de ce type — encore disponible — est le brun Bismarck : la plupart des premiers travaux sur les colorants ont été faits en Allemagne.

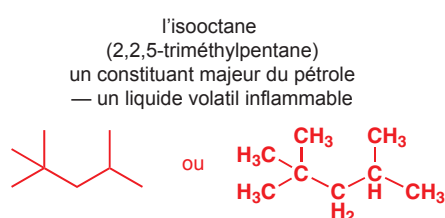
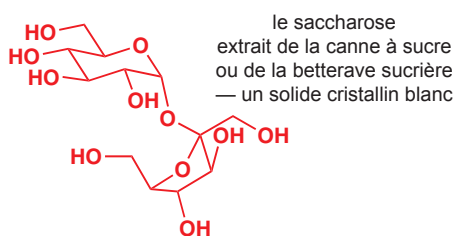


Au XX<sup>e</sup> siècle, le pétrole a devancé le charbon comme source principale de la plus grande partie des composés organiques, si bien que de simples hydrocarbures comme le méthane (CH<sub>4</sub> « le gaz naturel »), le propane et le butane (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> et CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, ou GPL) sont devenus accessibles comme combustibles. Au même moment, les chimistes ont commencé la recherche de nouvelles molécules à partir de sources nouvelles comme les moisissures, les coraux et les bactéries,

et deux industries chimiques organiques se sont développées en parallèle — la chimie « lourde » et la chimie « fine ». Les produits de la chimie lourde comme les peintures et les matières plastiques sont habituellement fondés sur des molécules simples produites en grandes quantités tandis que les produits de la chimie fine comme les médicaments, les parfums et les arômes sont produits en plus petites quantités mais sont bien plus profitables.

Au moment où nous écrivons, on connaît plus de 16 millions de composés organiques. Combien pourrait-il y en avoir de plus ? Même en ne comptant que les molécules de taille moyenne contenant moins d'environ 30 atomes de carbone (à peu près la taille de la structure de la mauvéine ci-dessus), on a calculé que quelque chose comme 1.000.000.000.000.000.000.000.000.000.000.000.000.000.000.000.000.000.000 (10<sup>63</sup>) composés stables étaient possibles. Il n'y a pas assez d'atomes de carbone dans l'univers pour les fabriquer tous.

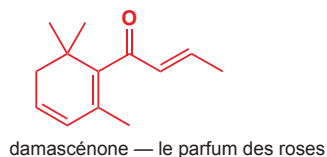
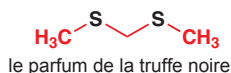
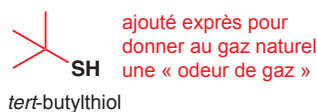
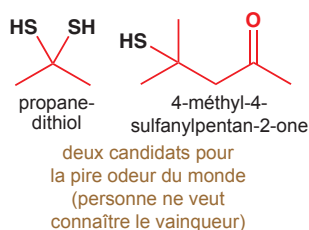
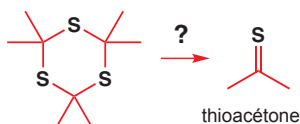
Parmi les 16 millions qui ont été faits, il y a toutes les sortes de molécules, avec des propriétés extraordinairement diverses. À quoi ressemblent-elles ? Elles peuvent être des solides cristallins, des huiles, des cires, des plastiques, des élastiques, des liquides mobiles ou volatils ou des gaz. Celles qui nous sont familières comprennent le sucre, un composé naturel bon marché extrait de plantes sous forme de cristaux blancs durs lorsqu'il est pur, et le pétrole, un mélange d'hydrocarbures incolores, volatils et inflammables. L'isooctane en est un exemple typique et il donne son nom au taux d'octane de l'essence.



Il n'est pas nécessaire que les composés n'aient pas de couleur. En fait, nous pouvons imaginer tout de suite un arc-en-ciel de composés organiques qui couvre le spectre entier, sans mentionner le brun et le noir. Dans ce tableau, nous avons évité les colorants et nous avons choisi des composés ayant des structures aussi variées que possible.

Couleur	Description	Composé	Structure
rouge	plaques hexagonales rouge foncé	3-méthoxycycloheptatriène-2-one	
orange	aiguilles ambrées	dichlorodicyanoquinone	
jaune	gaz jaune explosif toxique	diazométhane	
vert	prismes verts avec un reflet bleu acier	9-nitrosojulolidine	
bleu	liquide bleu foncé à odeur poivrée	azulène	
violet	gaz bleu foncé se condensant en solide violet	nitrosotrifluorométhane	

La sécrétion de la mouffette contient :



La couleur n'est pas la seule caractéristique qui permette de reconnaître les composés. Trop souvent, c'est leur odeur qui nous permet de déceler leur présence. Il existe des composés organiques infects : la puanteur horrible de la mouffette est un mélange de deux thiols — des composés organiques contenant des groupements SH.

Mais la pire odeur jamais enregistrée est peut-être celle qui a provoqué l'évacuation de la ville allemande de Freiburg en 1889. Des essais de fabrication de thioacétone par craquage de trithioacétone a donné naissance à « une odeur répugnante qui s'est répandue rapidement dans une grande partie de la ville en provoquant des évanouissements, des vomissements et une évacuation en panique... le travail du laboratoire a été abandonné ».

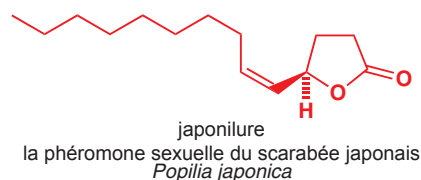
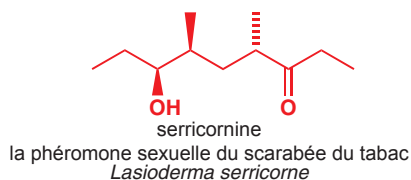
Il était peut-être téméraire pour des employés d'une unité de recherche Esso de répéter l'expérience du craquage de la trithioacétone au sud d'Oxford en 1967. Laissons-les reprendre cette histoire. « Nous avons rencontré récemment un problème d'odeur au-delà de nos pires prévisions. Au cours des premières expériences, le bouchon d'un flacon de résidus a sauté et, bien qu'il ait été remis en place immédiatement, des collègues d'un bâtiment situé à deux cents mètres se sont plaints de nausées. Deux de nos chimistes qui n'ont rien fait d'autre que d'étudier le craquage de quantités minuscules de trithioacétone ont été eux-mêmes l'objet de regards hostiles dans un restaurant et ont subi l'humiliation de voir une serveuse vaporiser un désodorisant autour d'eux. Ces odeurs défiaient les effets de dilution prévus puisque, dans le laboratoire, les employés ne trouvaient pas les odeurs intolérables — et niaient sincèrement leur responsabilité puisqu'ils travaillaient dans des systèmes clos. Pour les en convaincre, on les a répartis avec d'autres observateurs autour du laboratoire, à des distances supérieures à 400 mètres et on a placé une goutte du *gem*-dithiol de l'acétone ou des eaux-mères de recristallisation de la trithioacétone brute sur un verre de montre sous une hotte. L'odeur fut détectée en quelques secondes sous le vent. »

Il y a deux candidats pour cette odeur épouvantable — le propanedithiol (appelé plus haut *gem*-dithiol de l'acétone) ou la 4-méthyl-4-sulfanylpentan-2-one. Il est peu probable que quelqu'un soit assez courageux pour résoudre cette controverse.

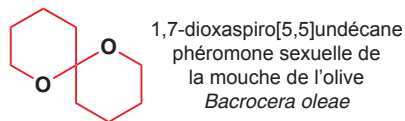
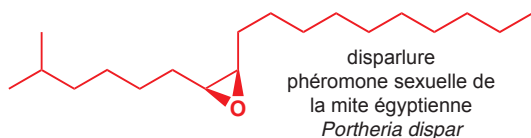
Mais les mauvaises odeurs ont leur utilité. Le gaz naturel qui alimente les maisons contient de petites quantités, ajoutées délibérément, de composés soufrés comme le thiol *tert*-butylique (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CSH. Quand nous disons petites, nous voulons dire *très* petites — les humains peuvent en détecter une partie dans 50 milliards de parties de gaz naturel.

D'autres composés ont des odeurs délicieuses. Pour rétablir l'honneur des composés soufrés, nous devons citer la truffe, que les cochons peuvent sentir à travers un mètre de sol, et dont le goût et l'odeur sont si délicieux que les truffes coûtent plus cher que leur poids d'or. Les damascénones sont responsables du parfum des roses. Si vous en sentez une goutte, vous serez déçu, parce qu'elles sentent plutôt la térébenthine ou le camphre, mais le lendemain matin vous sentirez intensément la rose, ainsi que les vêtements que vous portiez. La dilution développe la plupart des odeurs.

Les humains ne sont pas les seules créatures à avoir un odorat. Nous pouvons trouver des compagnes en utilisant tous nos sens, mais les insectes ne le peuvent pas. Ils sont petits dans un monde encombré et trouvent ceux de leur espèce et de sexe opposé par l'odorat. La plupart des insectes produisent des composés volatils qui peuvent être détectés par un compagnon potentiel à des concentrations incroyablement faibles. On ne peut isoler que 1,5 mg de serricornine, la phéromone sexuelle du scarabée du tabac (*Lasioderma serricornis*), à partir de 65.000 femelles — il n'y en a donc pas beaucoup dans chaque scarabée. Néanmoins, la plus petite bouffée provoque le rassemblement de mâles qui essaient frénétiquement de copuler. La phéromone sexuelle du scarabée *Popilia japonica*, émise aussi par les femelles, a été préparée par des chimistes. Une quantité aussi faible que 5 µg (notez : microgrammes !) a été plus efficace que quatre femelles vierges pour attirer les mâles.



La phéromone de la mite égyptienne, le disparlure, a été identifiée à partir de quelques µg extraits des mites : il suffit de 2 × 10<sup>-12</sup> g pour attirer les mâles lors d'un test sur le terrain. Les trois phéromones que nous avons mentionnées sont disponibles dans le commerce pour piéger spécifiquement ces insectes nuisibles destructeurs.



Mite égyptienne

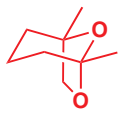
Ne pensez pas que la femelle fait toujours tout le travail ; les mouches de l'olive mâles et femelles produisent des phéromones qui attirent l'autre sexe. Ce qui est remarquable, c'est que l'une des images spéculaires attire les mâles alors que l'autre attire les femelles ! Des isomères spéculaires d'une molécule appelée frontaline sont émis par les éléphants mâles ; les éléphants peuvent déduire l'âge et l'attrait d'un compagnon potentiel à partir des quantités de chaque isomère que le mâle produit.



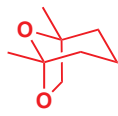
cet isomère spéculaire  
attire les mâles de la  
mouche de l'olive



cet isomère spéculaire  
attire les femelles de  
la mouche de l'olive



cet isomère spéculaire  
a l'odeur des jeunes  
éléphants mâles\*

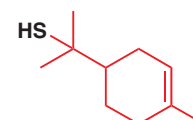
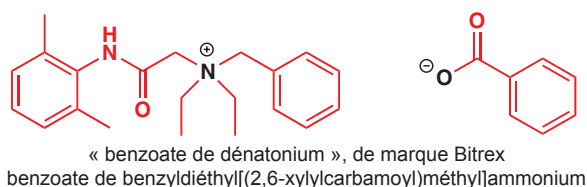


cet isomère spéculaire  
a l'odeur des vieux  
éléphants mâles\*

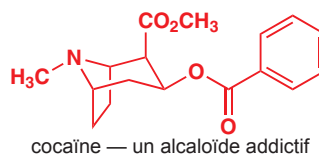
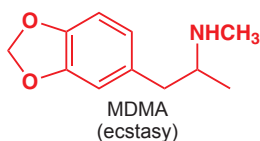
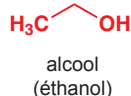
\*si vous êtes  
un éléphant  
femelle

Qu'en est-il du goût ? Prenez un pamplemousse. Le parfum principal provient d'un autre composé soufré et les êtres humains peuvent détecter  $2 \times 10^{-5}$  parties par milliard de ce composé. C'est une quantité incroyablement faible, égale à  $10^{-4}$  mg par tonne ou à une goutte, non dans un seau, mais dans un assez grand lac.

Pour les goûts désagréables, nous devons citer les « agents d'amertume » qu'on introduit dans les produits ménagers dangereux comme les produits d'entretien pour les toilettes, pour empêcher les enfants d'en boire accidentellement. Remarquez que ce produit organique complexe est en réalité un sel — il contient des atomes d'azote chargés positivement et des atomes d'oxygène chargés négativement — ce qui le rend soluble dans l'eau.

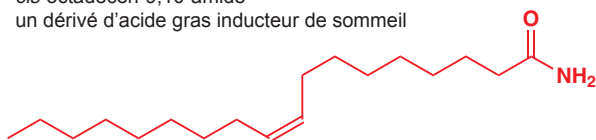
principe de la saveur  
du pamplemousse

D'autres composés organiques ont des influences bizarres sur les humains. Diverses drogues comme l'alcool ou la cocaïne sont prises en quantités variables pour rendre les gens temporairement heureux. Elles présentent des dangers. Trop d'alcool conduit à beaucoup de souffrances et toute prise de cocaïne peut vous rendre esclave pour la vie.

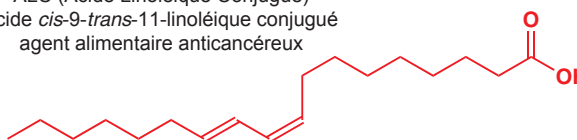


Là encore, n'oublions pas les autres créatures. Les chats semblent capables de s'endormir n'importe où, n'importe quand. Ce composé étonnamment simple, extrait du liquide cérébrospinal des chats semble prendre part à leur mécanisme de contrôle du sommeil. Il provoque leur endormissement immédiat, ainsi que celui des rats ou des humains.

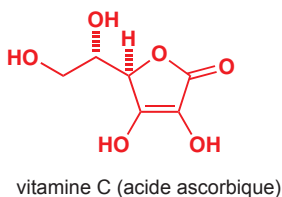
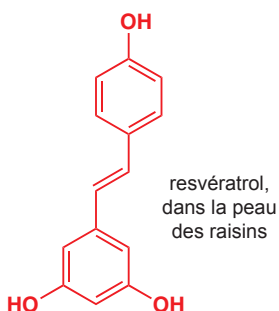
cis-octadécène-9,10-amide  
un dérivé d'acide gras inducteur de sommeil



ALC (Acide Linoléique Conjugué)  
acide cis-9-trans-11-linoléique conjugué  
agent alimentaire anticancéreux







Ce composé et le disparlure (plus haut) sont tous deux des dérivés d'acides gras. Les acides gras dans les régimes sont une préoccupation répandue, et les propriétés bonnes et mauvaises des acides saturés, monoinsaturés et polyinsaturés sont sans arrêt dans les journaux : l'une des nombreuses molécules alimentaires dont on considère qu'elle a une activité anticancéreuse démontrable est l'ACL (acide linoléique conjugué) que l'on trouve dans les produits laitiers et aussi, encore plus abondamment — cela peut vous intéresser de le savoir — dans la viande de kangourou.

Le resvératrol est un autre composé alimentaire ayant des effets bienfaisants : il est probablement responsable de l'aptitude apparente du vin rouge à empêcher la maladie cardiaque. C'est un type de composé organique très différent, avec deux cycles benzéniques.

Comme troisième molécule consommable, que dire de la vitamine C ? Elle est un facteur essentiel de votre régime alimentaire — c'est pourquoi on l'appelle vitamine — et du régime d'autres primates, des cobayes et des roussettes (les autres mammifères possèdent la machinerie biochimique pour la fabriquer eux-mêmes). Le scorbut, une dégénérescence des tissus mous dont ont souffert les marins au cours des longs voyages des siècles passés, résulte d'un défaut de vitamine C. C'est aussi un antioxydant universel qui récupère les mauvais radicaux réactifs et les empêche d'endommager l'ADN. Certaines personnes pensent qu'une grande absorption protège même du rhume commun.

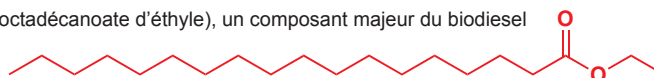
## Chimie organique et industrie

La vitamine C est fabriquée en énormes quantités par Roche, une société suisse. Il y a dans le monde entier des entreprises chimiques qui fabriquent des molécules organiques à des échelles allant de quelques kilogrammes à des milliers de tonnes par an. C'est une bonne nouvelle pour les étudiants en chimie organique : savoir comment les molécules se comportent et comment on peut les fabriquer est une compétence très demandée dans le marché du travail international.

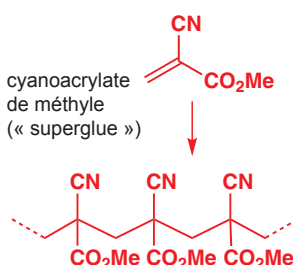
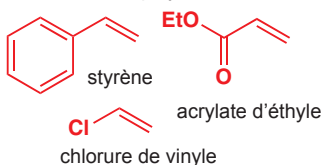
L'industrie pétrochimique consomme d'énormes quantités de pétrole brut : la plus grande raffinerie du monde, à Jannagar (Inde), traite 200 millions de litres de pétrole brut par jour. Une bien trop grande proportion de celui-ci est encore brûlée comme combustible, mais une partie est purifiée ou transformée en composés organiques utilisables dans les autres industries chimiques.

Certains composés simples sont préparés à la fois à partir du pétrole et à partir de plantes. L'éthanol utilisé comme matière première dans l'industrie pour préparer d'autres composés est surtout obtenu par hydratation catalytique de l'éthylène venant du pétrole. Mais l'éthanol est également utilisé comme carburant, en particulier au Brésil où il est obtenu par fermentation du sucre de canne. Les plantes sont des usines de produits chimiques extrêmement puissantes (la canne à sucre étant parmi les plus efficaces de toutes). La photosynthèse extrait le dioxyde de carbone directement de l'air et utilise l'énergie solaire pour le réduire en formant des composés organiques moins riches en oxygène dont l'énergie peut être extraite à nouveau par combustion. Le biodiesel est fabriqué de façon analogue à partir des acides gras des huiles végétales.

le stéarate d'éthyle (octadécanoate d'éthyle), un composant majeur du biodiesel



monomères pour la fabrication  
des polymères



Les plastiques et les polymères consomment la plus grande partie de la production de l'industrie pétrochimique sous forme de monomères comme le styrène, les acrylates et le chlorure de vinyle. Les produits de cette énorme industrie sont tout ce qui est fait en plastique, dont les plastiques solides pour les articles de ménage et les meubles, les fibres pour les vêtements (plus de 25 millions de tonnes par an), les polymères élastiques pour les pneus des voitures, les polymères légers expansés pour l'emballage, et ainsi de suite. Dans le monde entier, 100 millions de tonnes de polymères sont fabriqués annuellement et la fabrication du seul PVC emploie plus de 50.000 personnes pour produire plus de 20 millions de tonnes par an.



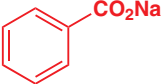
De nombreuses colles agissent par polymérisation de monomères qu'on peut appliquer sous la forme d'une simple solution. Vous pouvez coller à peu près n'importe quoi avec la « superglue », un polymère du cyanoacrylate de méthyle.

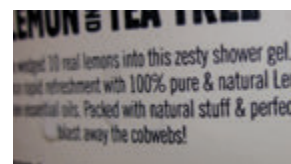
Les bassines à vaisselle sont en polyéthylène mais le détergent que vous y mettez appartient à une autre branche de l'industrie chimique — des sociétés comme Unilever et Procter and Gamble produisent des détergents, des agents de nettoyage, des eaux de javel et des cires, ainsi que des savons, des gels, des cosmétiques et des mousses à raser. Ces produits peuvent sentir le citron, la

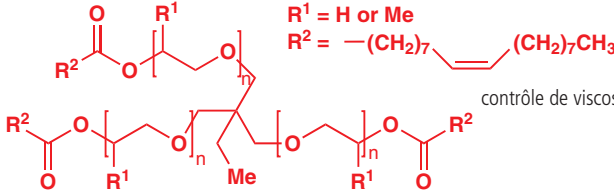
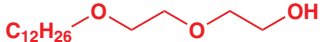
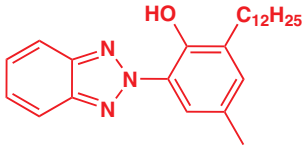
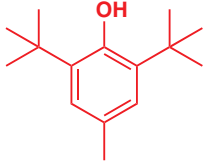
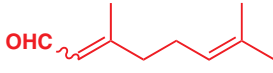
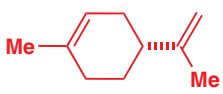
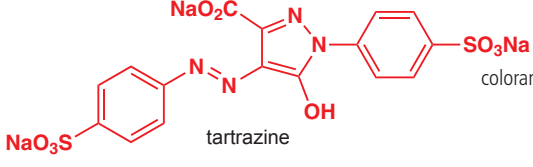
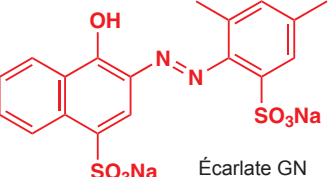
lavande ou le bois de santal, mais ces parfums proviennent aussi pour la plupart de l'industrie du pétrole.

Ces produits ont tendance à minimiser leur origine pétrochimique et à revendiquer leur parenté avec l'image de fraîcheur et de propreté du monde naturel. Ils essaient aussi de nous dire, en quelque sorte, ce qu'ils contiennent. Voyez cet exemple — la liste des ingrédients d'une marque bien connue de gel douche, dont on nous dit pour nous rassurer qu'il est « plein de produits naturels » (dont 10 « vrais citrons ») et qu'il contient « des huiles essentielles de citron naturel et de thé 100 % pures ».

Tout cela n'a guère de sens pour nous, mais voici une interprétation possible. Nous espérons évidemment que ce livre vous mettra sur la voie de la compréhension du sens (et du non-sens !) de cette sorte de choses.

Ingrédient	Signification chimique	Usages
aqua	$\text{H}-\text{O}-\text{H}$ eau	solvant
laureth sulfate de sodium	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}(\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2)_n\text{OSO}_3\text{Na}$ typiquement $n = 3$	détergent
cocamide DEA	$\text{C}_{11}\text{H}_{23}-\text{C}(=\text{O})-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$	agent moussant
huile de zeste de <i>Citrus medica limonum</i>	principalement  $\alpha$ -pinène	parfum, séduction du consommateur
huile des feuilles de <i>Melaleuca alternifolia</i>	principalement  terpinèn-4-ol	parfum, séduction du consommateur, peut-être antiseptique
glycérine	$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{OH}$ glycérol	co-solvant, agent d'hydratation, assure l'onctuosité
cocamidopropylbétaine	$\text{C}_{11}\text{H}_{24}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{COO}^-$	détergent et anti-électrostatique
chlorure de sodium	$\text{NaCl}$	contrôle la solubilité des détergents sodés
acide lactique	$\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-\text{CO}_2\text{H}$	acidifiant
copolymère styrène-acrylates	$\left[ \text{Ph}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{R}) \right]_n \left[ \text{CO}_2\text{R}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{R}) \right]_m$ $\text{R} = \text{Me ou H}$	formateur de film
glutamate diacétate de tétrasodium	$\text{NaO}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Na})_2$	agent chélatant pour éviter la formation d'une mousse insoluble dans l'eau dure
benzoate de sodium	 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{Na}$	agent de conservation



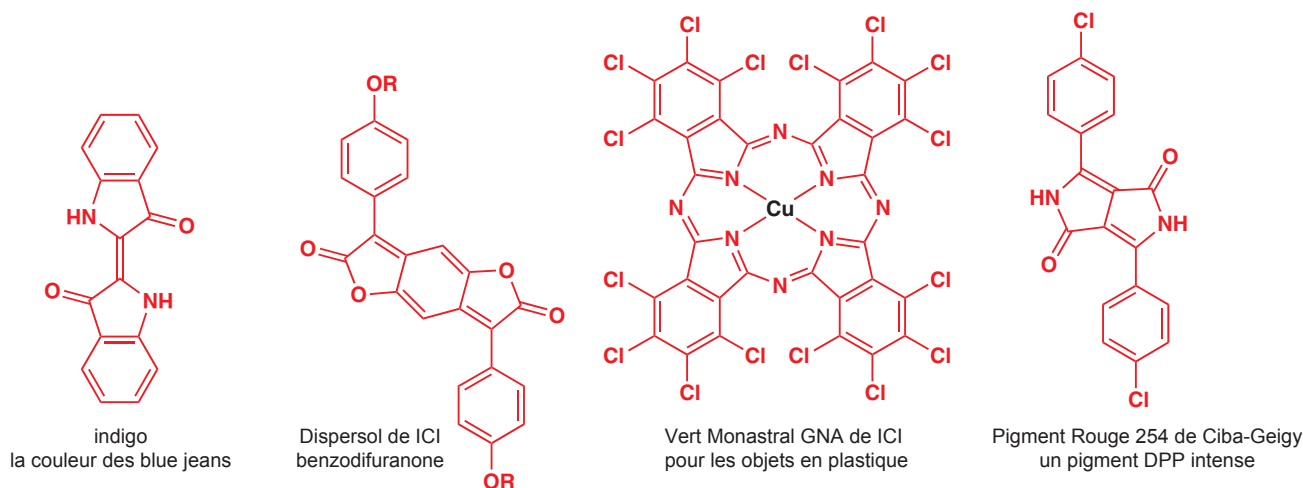
PEG/PPG - 120/10 trioléate de triméthylolpropane	 <p><math>R^1 = \text{H or Me}</math> <math>R^2 = \text{---}(\text{CH}_2)_7\text{---CH=CH---}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3</math></p>	contrôle de viscosité
laureth-2	 <p><math>\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{---O---CH}_2\text{CH}_2\text{O---CH}_2\text{CH}_2\text{OH}</math></p>	émulsifiant
benzotriazolyl dodécyl <i>p</i> -crésol	 <p><math>\text{HO---C}_6\text{H}_3(\text{C}_{12}\text{H}_{25})\text{---N}_3\text{---C}_6\text{H}_5</math></p>	absorbe le rayonnement UV
BHT	 <p><math>\text{OH---C}_6\text{H}_3(\text{C(CH}_3)_3)_2</math></p>	antioxydant
citral	 <p><math>\text{OHC---CH=CH---CH}_2\text{---CH=CH---CH}_3</math></p> <p>mélange d'isomères</p>	parfum de citron
limonène	 <p><math>\text{Me---C}_6\text{H}_9\text{---C(CH}_3)_2\text{=CH}_2</math></p>	parfum de citron
CI 19140	 <p><math>\text{NaO}_2\text{C---C}_6\text{H}_3(\text{OH})\text{---N}_3\text{---C}_6\text{H}_4\text{---SO}_3\text{Na}</math></p> <p>tartrazine</p>	colorant jaune
CI14700	 <p><math>\text{OH---C}_6\text{H}_3(\text{SO}_3\text{Na})\text{---N}_3\text{---C}_6\text{H}_3(\text{SO}_3\text{Na})\text{---CO}_2\text{Na}</math></p> <p>Écarlate GN</p>	colorant

Ces détergents, tensioactifs, acides, agents de contrôle de la viscosité, etc. sont choisis pour être mélangés en donnant un gel homogène. Le résultat doit avoir une odeur, un aspect et un toucher séduisants et se comporter comme un détergent et un shampoing efficaces (certains de ces composés sont ajoutés pour leur effet hydratant et anti-électrostatique sur les cheveux). Pour le consommateur, la couleur jaune et l'odeur de citron donnent une impression de fraîcheur et de propreté. Plusieurs de ces ingrédients sont introduits sous forme de composés purs ; ceux qui ne le sont pas sont des mélanges d'isomères ou de polymères ; les plus impurs sont les mélanges d'hydrocarbures cités comme étant des huiles essentielles « pures et naturelles ». Est-il « plein de produits naturels » ? Il l'est en effet. Tout cela provient de sources naturelles, la principale étant des forêts décomposées du carbonifère piégées sous terre depuis des millions d'années.

La coloration des produits manufacturés est un énorme marché, avec la gamme des couleurs intenses nécessaires pour teindre les vêtements, pour colorer les plastiques et le papier, pour peindre les murs, et ainsi de suite. En tête du marché, on trouve des sociétés comme Akzo Nobel, dont les ventes s'élèvent à 14,6 milliards d'euros en 2010. L'un des colorants les plus couramment utilisés est l'indigo, un colorant ancien qu'on extrayait autrefois des plantes et qu'on fabrique maintenant à partir de produits de la pétrochimie. C'est la couleur des blue jeans. On peut représenter des colorants plus modernes par les benzodifuranes développées par ICI, et que l'on utilise pour colorer



les tissus synthétiques (rouge), les complexes phtalocyanine-métal (typiquement bleu ou vert) ou la série des pigments rouges « à haute performance » DPP (1,4-dicétopyrrolo[3,4-c]pyrroles développée par Ciba-Geigy.

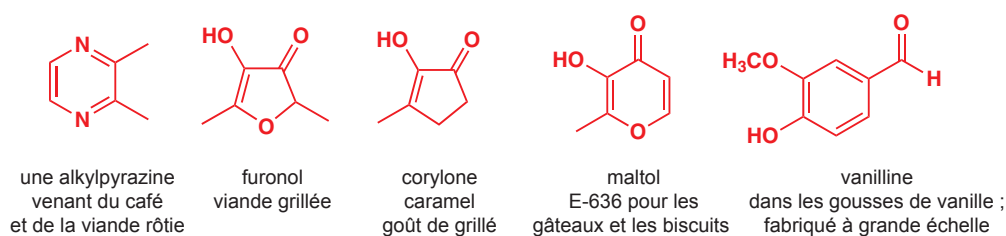


Le parfum du gel douche ci-dessus vient d'un mélange d'extraits de plantes avec un composé pur (en fait un mélange de deux isomères), le citral. Les grandes sociétés de parfums et de fragrances (comme Firmenich, International Flavors and Fragrances, et Givaudan) s'occupent aussi bien de produits naturels que de produits synthétiques — les « naturels » sont des mélanges de composés extraits des plantes — des feuilles, des graines et des fleurs. Les « synthétiques » sont de simples composés, parfois présents dans des sources dérivées de plantes et parfois des molécules nouvelles, qui sont mélangés entre eux et avec des « naturels » pour construire un parfum. Un parfum typique contient 5 à 10% de molécules de fragrance dans un mélange éthanol/eau (environ 90:10). L'industrie des parfums a donc besoin d'une très grande quantité d'éthanol et, comme vous pouvez le voir, de peu de matériau de parfumerie. En fait, les fragrances importantes comme le jasmin sont produites à une échelle > 10 000 tonnes par an. Le coût d'un ingrédient pur de parfum comme la *cis*-jasmone (p.2), l'ingrédient principal du jasmin, peut être de plusieurs centaines de livres, de dollars ou d'euros par gramme.

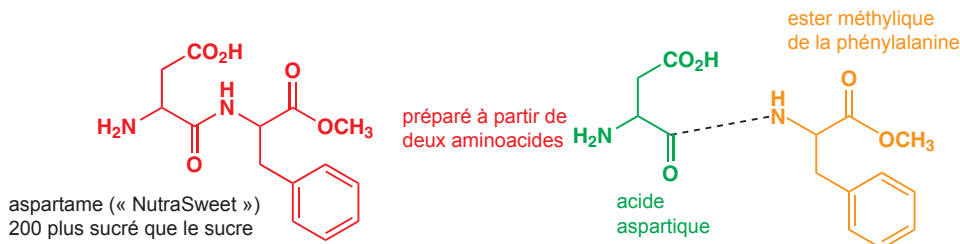
### Le monde de la parfumerie

Les chimistes du parfum utilisent un vocabulaire extraordinaire pour décrire leurs réalisations. « Paco Rabanne pour homme » a été créé pour reproduire l'effet d'une promenade d'été parmi les collines de Provence : les senteurs des herbes, la marjolaine et le thym, et la fraîcheur pétillante des froides brises marines mêlées au vent chaud et doux des Alpes. Pour réaliser l'effet cherché, le parfumeur a mélangé des huiles herbacées avec des accords boisés et avec, comme arôme synthétique, du diméthylheptanol qui a une fraîcheur pénétrante mais indéfinissable associée avec l'air libre ou le lin fraîchement lavé.

Les chimistes produisent des arômes synthétiques comme « bacon fumé » ou même « chocolat ». Les arômes de viande proviennent de simples hétérocycles comme les alkylpyrazines (présentes aussi bien dans le café que dans la viande rôtie) et le furonol, trouvé à l'origine dans les ananas. Des composés comme la corylone ou le maltol donne des arômes de caramel et de viande. On peut « accorder » des mélanges de ces composés synthétiques et d'autres pour qu'ils aient le goût de nombreux aliments grillés, du pain frais au café et à la viande passée au barbecue. Certains composés odoriférants sont également des parfums et peuvent aussi être utilisés comme intermédiaires dans la préparation d'autres composés. La vanilline est le composant principal du parfum de la vanille, mais on la fabrique sur une grande échelle pour de nombreux autres usages.

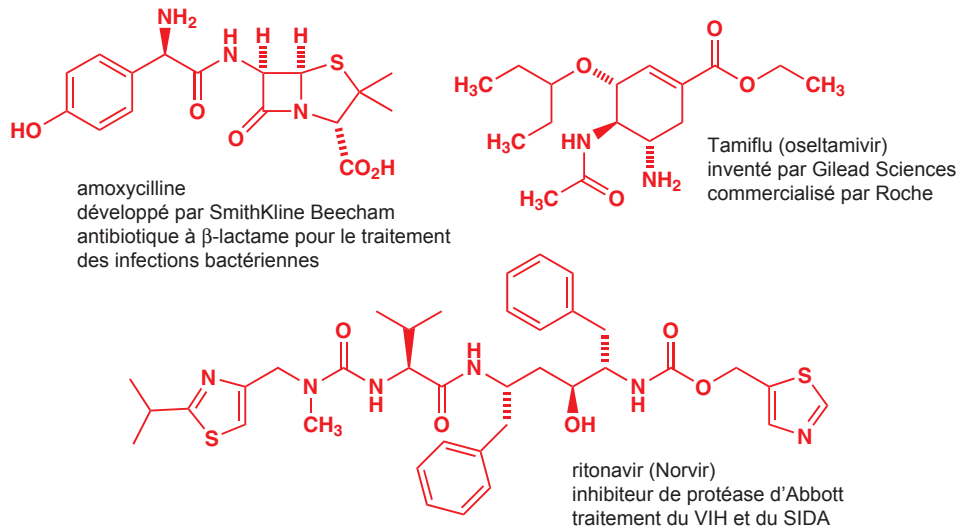


La chimie alimentaire comprend des produits préparés à beaucoup plus grande échelle que les arômes. Les édulcorants comme le sucre lui-même sont extraits des plantes à très grande échelle. Vous avez vu le sucre à la page 3, mais d'autres édulcorants comme la saccharine (découverte en 1879 !) et l'aspartame (1965) sont fabriqués à assez grande échelle. L'aspartame est un composé de deux aminoacides naturels présents dans tous les êtres vivants et la société NutraSweet en fabrique plus de 10 000 tonnes par an.

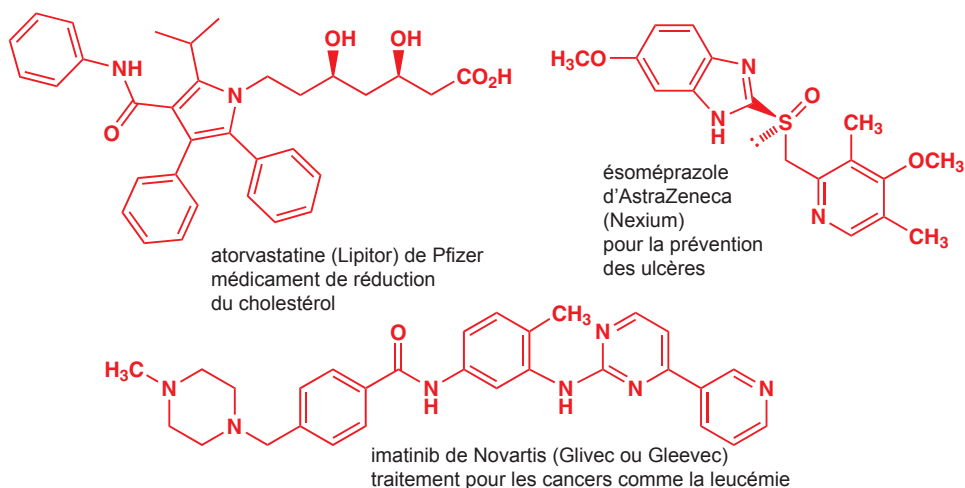


➔ L'histoire du Tamiflu et la façon dont l'ingéniosité des chimistes assure un apport constant est racontée à la fin de ce livre, au chapitre 43

L'une des grandes révolutions de la vie moderne a été l'espoir que les humains survivront aux maladies grâce à la conception de traitements spécifiques. Dans le monde développé, les gens vivent jusqu'à un âge avancé parce que les infections qui tuaient peuvent maintenant être guéries ou maintenues à distance. Les antibiotiques sont notre défense contre les bactéries, en les empêchant de se multiplier. L'un des plus efficaces est l'amoxycilline de Beecham, qui a été développée par SmithKline. Le cycle à quatre chaînons au cœur de la molécule est la  $\beta$ -lactame, qui cible les bactéries qui causent la maladie. Les chimistes des médicaments nous protègent aussi de la menace insidieuse des virus qui utilisent la biochimie du corps lui-même pour se répliquer. Le Tamiflu est une ligne de défense contre le danger toujours présent d'une épidémie de grippe, tandis que le ritonavir est l'un des médicaments les plus perfectionnés conçus pour empêcher la réplication du VIH et pour ralentir ou empêcher l'attaque du SIDA.

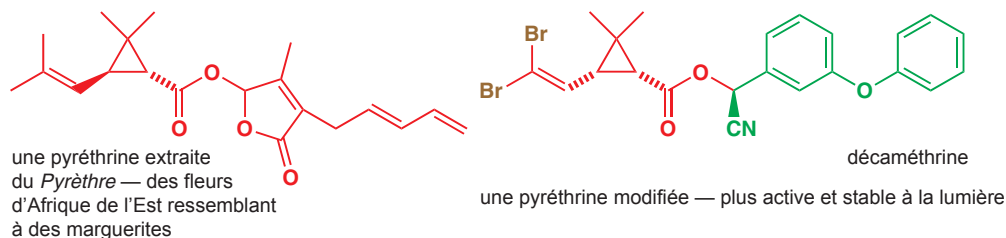


Les médicaments courants les plus vendus sont essentiellement conçus pour traiter les défaillances du corps humain. Les ventes de Lipitor et du Nexium ont culminé à 5 milliards de dollars en 2009, un chiffre qui sert à illustrer le niveau financier du développement de nouveaux traitements sûrs et efficaces. Le Lipitor appartient à la catégorie de médicaments appelés statines, largement prescrits pour contrôler le niveau du cholestérol chez les personnes âgées. Le Nexium est un inhibiteur de la pompe à protons, qui sert à réduire les ulcères de l'estomac et du duodénum. Les ventes du Gilvec (développé par Novartis et introduit en 2001) sont beaucoup plus faibles, mais pour ceux qui souffrent de certains cancers comme la leucémie, il peut être un sauveur.

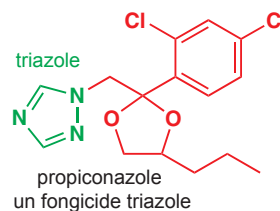


Nous ne pouvons pas conserver la forte densité de population actuelle dans le monde développé, ni nous occuper de la malnutrition dans le monde en développement sans préserver notre ravitaillement des attaques par les insectes et les champignons et de la compétition avec les mauvaises herbes. Le marché mondial des produits agrochimiques manufacturés par des multinationales comme Bayer CropScience et Syngenta est supérieur à 10 milliards de livres par an, répartis entre les herbicides, les fongicides et les insecticides.

Parmi les premiers produits agrochimiques, un grand nombre ont été supprimés parce qu'ils étaient des polluants persistants de l'environnement. Les produits agrochimiques modernes doivent passer des tests rigoureux de sécurité environnementale. Les insecticides modernes les plus célèbres sont façonnés sur le modèle des pyréthrine dérivées des plantes, stabilisées contre la dégradation par la lumière solaire par une modification chimique (les parties jaunes et brunes de la dècaméthrine) et ciblées sur des insectes spécifiques dans des cultures spécifiques. La dècaméthrine, dont le facteur de sécurité est > 10 000 pour les chrysomèles vis-à-vis des mammifères, peut être utilisée à raison de seulement 10 grammes par hectare (environ une cuillerée rase par terrain de football), sans laisser de résidu significatif dans l'environnement.

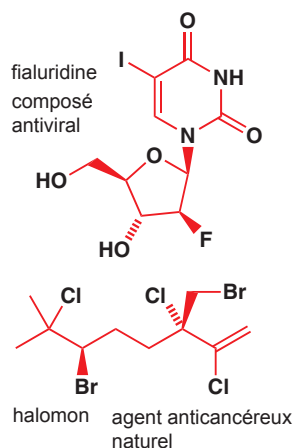


Quand vous progresserez en chimie, vous apprécierez à quel point il est étonnant que la nature produise les cycles à trois chaînons de ces composés et que les chimistes puissent les utiliser sous forme de composés à vaporiser sur les récoltes dans les champs. D'un certain point de vue, les fongicides fondés sur un cycle à cinq chaînons contenant trois atomes d'azote — le cycle triazole — sont encore plus étonnants. Ces composés inhibent une enzyme présente chez les champignons, mais pas chez les plantes ni chez les animaux. Les maladies fongiques sont une vraie menace : comme lors de la famine des pommes de terre en Irlande au XIX<sup>e</sup> siècle, les diverses maladies, plaques, pourritures, rouilles, taches et mildious fongiques peuvent anéantir toute récolte en peu de temps.



## La chimie organique et le tableau périodique

Tous les composés que nous vous avons montrés sont construits sur des squelettes hydrocarbonés (carbone et hydrogène). La plupart contiennent aussi de l'oxygène et/ou de l'azote ; certains contiennent du soufre et certains du phosphore, et peut-être des halogènes (F, Cl, Br et I). Ce sont les éléments principaux de la chimie organique.



➔ Nous consacrerons des chapitres entiers à la chimie organique de S, P et Si (chapitre 27) et aux métaux de transition, en particulier à Pd (chapitre 40).

Mais la chimie organique a aussi bénéficié de l'exploration (certains diraient de l'offre publique d'achat) du reste du tableau périodique. La chimie organique du silicium, du bore, du lithium, de l'étain, du cuivre, du zinc et du palladium a été particulièrement bien étudiée, et ces éléments sont des constituants courants de « réactifs » organiques utilisés au laboratoire. Vous en rencontrerez plusieurs au cours de ce livre. Le butyllithium, le chlorure de triméthylsilyle, l'hydruure de tributylétain, le diéthylzinc, le diméthylcuprate de lithium en sont des exemples.



Les halogènes apparaissent aussi dans beaucoup de médicaments vitaux. Des composés anti-viraux comme la fialuridine (qui contient F et I, ainsi que N et O) sont essentiels pour combattre le VIH et le SIDA. Ils sont calqués sur des composés naturels provenant d'acides nucléiques. L'halomon, un agent cytotoxique (anti-tumeur) naturel extrait des algues rouges, contient Br et Cl.

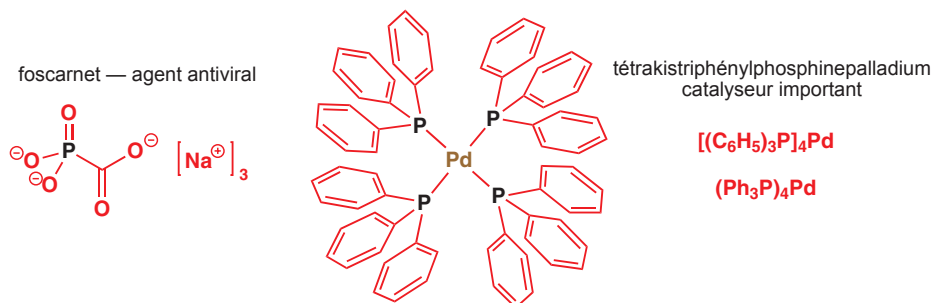
Le tableau périodique du chimiste organicien devrait insister sur tous ces éléments et d'autres — le tableau ci-dessous souligne la plupart de ces éléments d'usage courant dans les réactions organiques. De nouvelles connexions sont établies sans cesse — avant la fin du siècle dernier, la chimie organique du ruthénium, de l'or et du samarium était négligeable ; aujourd'hui, des réactifs et des catalyseurs contenant ces métaux induisent une large gamme de réactions importantes.

le tableau périodique du chimiste organicien

1	2															18
H																
Li												B	C	N	O	F
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl
K			Ti		Cr		Fe			Cu	Zn				Se	Br
							Ru			Pd	Ag					I
							Os			Au	Hg					
Sm																

■ Vos études de chimie antérieures vous ont certainement appris quelque chose sur le tableau périodique. Un tableau périodique complet est donné pp. 1184-1185 de ce livre, mais il vous sera très utile de connaître les groupes, de savoir quels éléments sont des métaux et où on trouve les éléments qui apparaissent sur ce tableau.

Alors, où finit la chimie inorganique et où commence la chimie organique ? Diriez-vous que le foscarnet, un composé antiviral, est organique ? C'est un composé du carbone de formule CPO<sub>3</sub>Na<sub>3</sub>, mais il ne présente pas de liaisons C-H. Et que dire du tétrakis(triphénylphosphine)palladium, un réactif important ? Il contient beaucoup d'hydrocarbures — 17 cycles benzéniques en fait — mais ces cycles benzéniques sont tous liés aux atomes de phosphore qui sont disposés en carré autour de l'atome de palladium central, si bien que la molécule est maintenue par des liaisons C-P et P-Pd, et non par un squelette hydrocarboné. Bien qu'il ait une formule d'apparence organique, C<sub>72</sub>H<sub>60</sub>P<sub>4</sub>Pd, beaucoup de personnes diraient qu'il est inorganique. Mais l'est-il ?



La réponse, c'est que nous ne le savons pas et que cela nous est égal. Il n'est pas souhaitable et il est inutile qu'il y ait des frontières strictes entre les disciplines. La chimie continue à travers les vieilles frontières entre la chimie organique et la chimie inorganique, entre la chimie organique et la chimie physique ou la chimie des matériaux, ou entre la chimie organique et la biochimie. Soyez heureux que les frontières soient indistinctes, car cela signifie que la chimie est d'autant plus riche. Cette magnifique molécule,  $(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Pd}$ , appartient à la *chimie*.

## La chimie organique et ce livre

Nous vous avons parlé de l'histoire de la chimie organique, des sortes de composés dont elle s'occupe, des choses qu'elle fait et des éléments qu'elle utilise. La chimie organique d'aujourd'hui est l'étude de la structure et des réactions des composés naturels, des composés des réserves fossiles comme le charbon et le pétrole, et des composés qu'on peut fabriquer à partir d'eux. Ces composés seront en général construits avec un squelette hydrocarboné, mais des atomes comme O, N, S, P, Si, B, des halogènes et des métaux y sont souvent fixés. La chimie organique est utilisée dans la fabrication des plastiques, des peintures, des colorants, des vêtements, des aliments, des médicaments humains et vétérinaires, des produits agrochimiques et de bien d'autres choses. Nous pouvons maintenant résumer tout cela d'une façon différente.

- **Les composantes principales de la chimie organique en tant que discipline sont :**
  - la détermination des structures — comment trouver les structures des composés nouveaux même s'ils ne sont disponibles qu'en quantités extrêmement faibles
  - la chimie organique théorique — comment comprendre ces structures en fonction des atomes et des électrons qui les lient
  - les mécanismes de réaction — comment apprendre la façon dont ces molécules réagissent entre elles et comment prévoir leurs réactions
  - la synthèse — comment concevoir de nouvelles molécules, et comment les préparer
  - la chimie biologique — comment apprendre ce que fait la nature et comment les structures des molécules biologiquement actives sont reliées à ce qu'elles font.

Ce livre traite de tout cela. Il traite des structures des molécules organiques et des raisons de ces structures. Il traite des formes de ces molécules et de la façon dont leurs formes sont en rapport avec leur fonction, surtout dans le contexte de la biologie. Il explique comment ces structures et ces formes ont été découvertes. Il vous parle des réactions que subissent les molécules, et surtout comment et pourquoi elles se comportent comme elles le font. Il vous parle de la nature et de l'industrie. Il vous dit comment les molécules sont fabriquées et comment vous pouvez, vous aussi, réfléchir à la préparation de molécules.

C'est le paysage à travers lequel vous allez voyager. Et, comme pour tout voyage vers quelque chose de nouveau, d'intéressant et éventuellement de difficile, la première chose à faire est de vous assurer que vous avez au moins quelques connaissances de la langue locale. Heureusement, la langue de la chimie organique ne pourrait pas être plus simple : elle est toute en dessins. Le prochain chapitre nous permettra de communiquer.

## Pour en savoir plus

Un livre intéressant et amusant qui pourrait vous intéresser est celui de B. Selinger, *Chemistry in the Marketplace*, 5<sup>e</sup> éd., Harcourt Brace, Sydney, 2001.



# Structures organiques

## Connexions

### ➡ Construit sur

- Ce chapitre ne dépend pas du **Chapitre 1**

### Pour arriver à

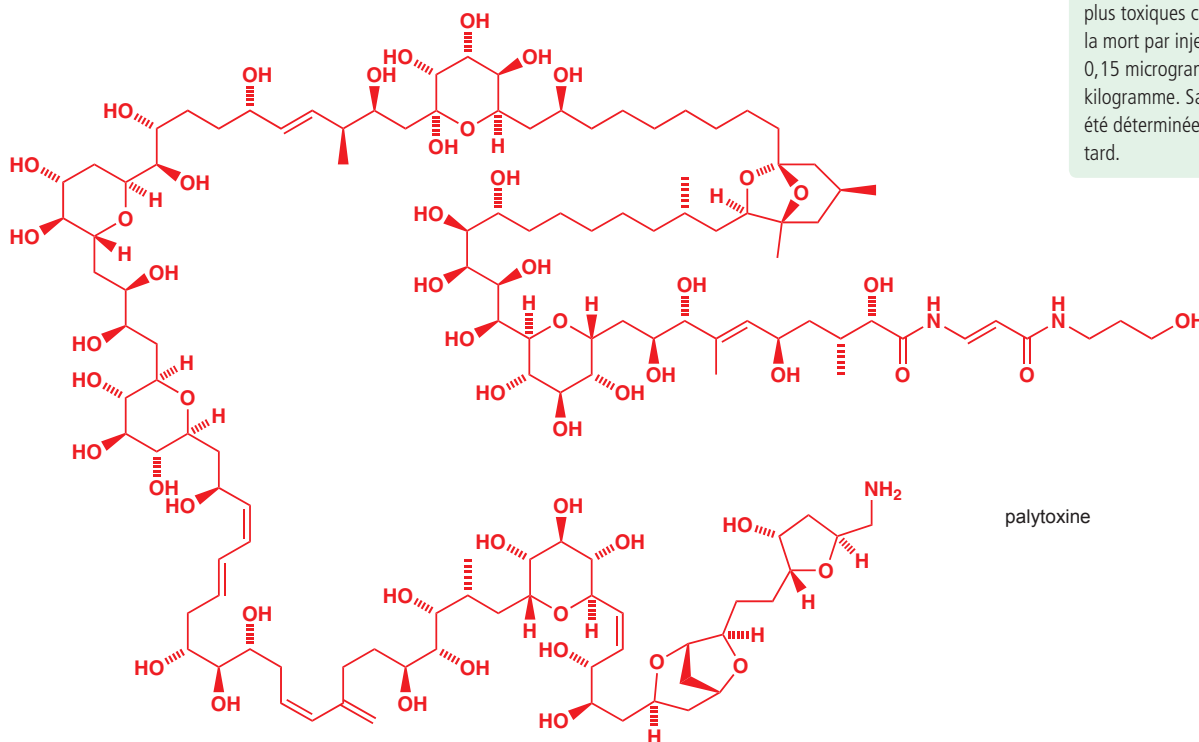
- Les schémas utilisés dans ce livre
- Pourquoi nous utilisons ces schémas particuliers
- Comment les chimistes organiciens nomment les molécules à l'écrit et à l'oral
- Qu'est-ce que le squelette d'une molécule organique ?
- Qu'est-ce qu'un groupement fonctionnel ?
- Quelques abréviations utilisées par tous les chimistes organiciens
- Dessin réaliste des molécules organiques dans un style aisément compréhensible

### ➡ Pour aller vers

- Établir par spectroscopie une structure moléculaire **ch3**
- Qu'est-ce qui détermine une structure moléculaire **ch4**

Il y a plus de 100 éléments dans le tableau périodique. De nombreuses molécules contiennent bien plus de 100 atomes — la palytoxine (un composé naturel ayant une activité anticancéreuse potentielle), par exemple, contient 129 atomes de carbone, 221 atomes d'hydrogène, 54 atomes d'oxygène et 3 atomes d'azote. Il est facile de voir que les structures chimiques peuvent présenter une énorme diversité, fournissant assez de molécules pour construire même les créatures vivantes les plus complexes.

■ La palytoxine a été isolée en 1971 à Hawaï de *Linu make o Hane* (« algue mortelle de Hana») qui a été utilisée pour empoisonner les pointes de lance. C'est l'un des composés les plus toxiques connus, qui provoque la mort par injection de seulement 0,15 microgrammes environ par kilogramme. Sa structure compliquée a été déterminée quelques années plus tard.



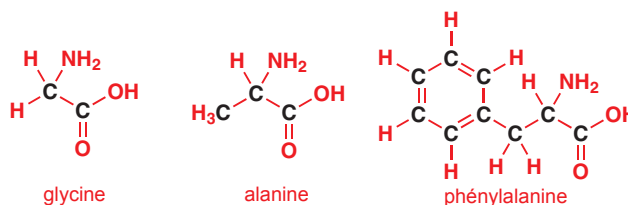
palytoxine

Mais comment pouvons-nous comprendre ce qui ressemble à une recette de désordre ? Confrontés à la collection d'atomes que nous appelons une molécule, comment pouvons-nous donner un sens à ce que nous voyons ? Ce chapitre vous enseignera à interpréter les structures organiques. Il vous apprendra aussi à dessiner les molécules organiques d'une façon qui transmette toute l'information nécessaire sans rien de superflu.

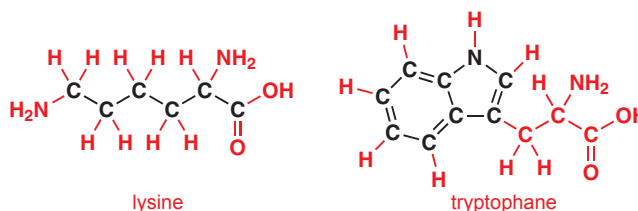
## Les squelettes hydrocarbonés et les groupements fonctionnels

Comme nous l'avons expliqué au chapitre 1, la chimie organique est l'étude des composés qui contiennent du carbone. Presque tous les composés organiques contiennent de l'hydrogène ; la plupart contiennent aussi de l'oxygène, de l'azote et d'autres éléments. La chimie organique s'occupe de la façon dont ces atomes sont liés entre eux pour former des structures moléculaires stables, et de la façon dont ces structures changent au cours des réactions chimiques.

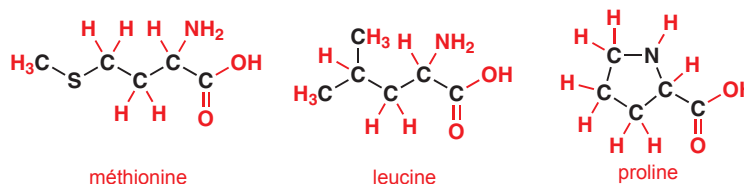
Certaines structures moléculaires sont représentées ci-dessous. Ces molécules sont toutes des aminoacides, les constituants des protéines. Regardez le nombre d'atomes de carbone de chaque molécule et la façon dont ils sont liés. Même dans cette petite catégorie de molécules on trouve une grande diversité — la *glycine* et l'*alanine* n'ont que deux ou trois atomes de carbone ; la *phénylalanine* en a neuf.



La *lysine* a une chaîne d'atomes ; le *tryptophane* a des cycles.



Dans la *méthionine*, les atomes sont disposés en une simple chaîne ; dans la *leucine*, la chaîne est ramifiée. Dans la *proline*, la chaîne se replie pour former un cycle.

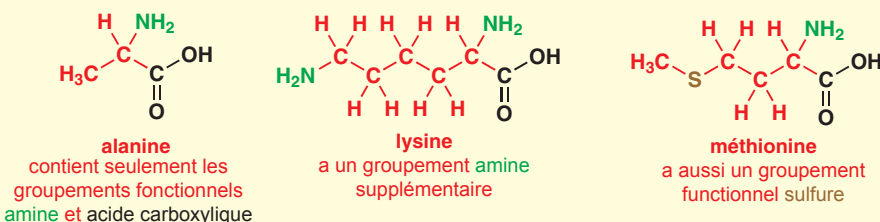


➡ Nous reviendrons sur les aminoacides comme exemples au cours de ce chapitre, mais nous repousserons l'étude détaillée de leur chimie aux chapitres 23 et 42, où nous examinerons la façon dont ils polymérisent pour donner les peptides et les protéines

Pourtant toutes ces molécules ont des propriétés semblables — elles sont toutes solubles dans l'eau, elles sont toutes à la fois acides et basiques (amphotères), on peut toutes les lier avec d'autres aminoacides pour former des protéines. C'est parce que la chimie des molécules organiques dépend beaucoup moins du nombre ou de la disposition des atomes de carbone et d'hydrogène que des autres types d'atomes (O, N, S, P, Si...) de la molécule. Nous appelons **groupements fonctionnels** les parties des molécules qui contiennent de petits ensembles de ces autres atomes, simplement parce que ces groupes d'atomes déterminent la façon dont la molécule fonctionne. Tous les aminoacides contiennent deux groupements fonctionnels : un groupement amine (NH<sub>2</sub> ou NH) et un groupement acide carboxylique (CO<sub>2</sub>H) (certains contiennent aussi d'autres groupements fonctionnels).

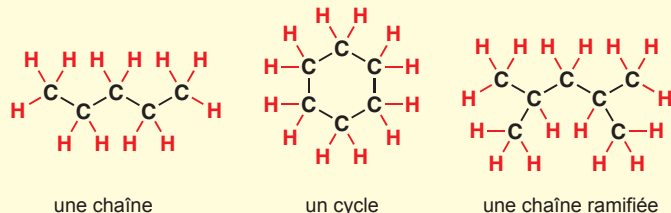


● Le groupement fonctionnel détermine le fonctionnement chimique et biologique de la molécule



Ce n'est pas pour dire que les atomes de carbone n'ont pas d'importance ; ils jouent simplement un rôle différent de ceux de l'oxygène, de l'azote et d'autres atomes qui leur sont liés. Nous pouvons considérer les chaînes et les cycles d'atomes de carbone que nous trouvons dans les molécules comme leur squelette, qui supportent les groupements fonctionnels et leur permettent de prendre part à des interactions chimiques, un peu comme votre squelette supporte vos organes internes pour qu'ils puissent interagir les uns avec les autres et fonctionner correctement.

● Le squelette hydrocarboné est fait de chaînes et de cycles d'atomes de carbone, et il sert de support aux groupements fonctionnels

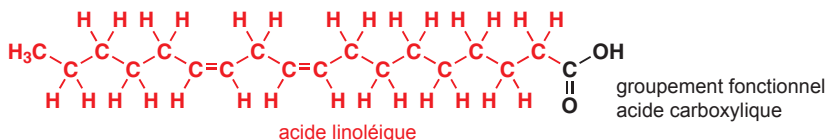


Nous verrons plus tard comment le fait d'interpréter les structures organiques comme des squelettes hydrocarbonés supportant des groupements fonctionnels nous permet de comprendre et de rationaliser les réactions des molécules organiques. Il nous aide aussi à imaginer des façons simples et claires de représenter les molécules sur le papier. Vous avez vu ces schémas structuraux au chapitre 1, et nous allons vous apprendre dans le prochain paragraphe comment dessiner (et comment ne pas dessiner) les molécules — l'écriture des chimistes. *Ce paragraphe est extrêmement important* parce qu'il vous apprendra comment communiquer la chimie, clairement et simplement, pendant toute votre vie de chimiste.

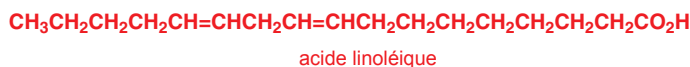
## Le dessin des molécules

### Soyez réaliste

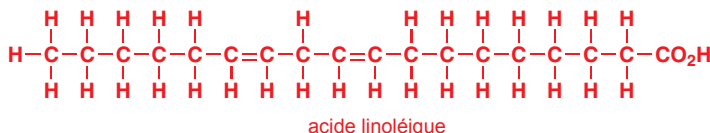
Voici une autre structure organique — là encore, vous connaissez peut-être la molécule qu'elle représente ; c'est un acide gras appelé couramment acide linoléique.



Nous pouvons aussi dessiner l'acide linoléique ainsi



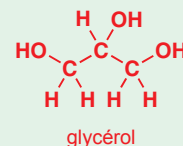
ou ainsi



### Squelettes organiques

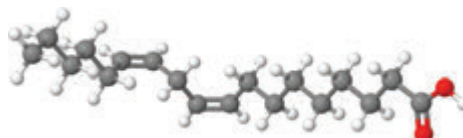
Les molécules organiques qui se décomposent pendant des millions d'années en l'absence de lumière et d'oxygène se transforment littéralement en squelettes carbonés — le pétrole brut, par exemple, est un mélange de molécules faites uniquement de carbone et d'hydrogène, alors que le charbon contient un peu d'autre chose. Bien que les molécules du charbon et du pétrole soient très différentes par leurs structures chimiques, elles ont une chose en commun : l'absence de groupements fonctionnels. Un grand nombre sont très peu réactives : à peu près la seule réaction à laquelle elles peuvent prendre part est la combustion qui, comparée à la plupart des réactions qui ont lieu dans les laboratoires de chimie, est un processus extrêmement violent. Au chapitre 5, nous commencerons à examiner la façon dont les groupements fonctionnels dirigent les réactions chimiques des molécules.

■ Trois molécules d'acides gras et une molécule de glycérol se combinent pour former les graisses qui stockent l'énergie dans notre organisme et qui sont utilisées pour construire les membranes autour de nos cellules. Cet acide gras particulier, l'acide linoléique, ne peut pas être synthétisé par l'organisme humain, mais il doit être un constituant essentiel d'un régime sain et on le trouve, par exemple, dans l'huile de tournesol. Les acides gras diffèrent par la longueur de leurs chaînes d'atomes de carbone, mais ils ont des propriétés chimiques très semblables parce qu'ils contiennent tous le groupement fonctionnel acide carboxylique. Nous reviendrons sur les acides gras au chapitre 42.



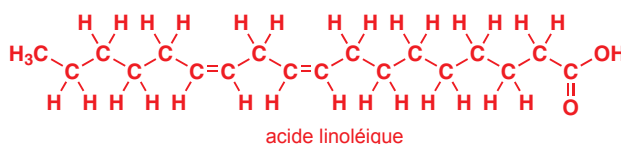
Vous avez peut-être vu des schémas comme les deux derniers dans de vieux livres — ils étaient faciles à imprimer (avant l'avènement des ordinateurs) parce que tous les atomes étaient alignés et que tous les angles étaient de  $90^\circ$ . Mais sont-ils réalistes ? Nous verrons plus en détail au chapitre 3 comment on détermine les formes et les structures des molécules, mais le dessin ci-dessous montre la structure de l'acide linoléique déterminée par la radiocristallographie.

■ La radiocristallographie découvre la structure des molécules en observant la façon dont les rayons X rebondissent sur les atomes dans les solides cristallins. Elle présente des schémas clairs où les atomes sont représentés par des cercles et les liaisons par des barres qui les joignent.



structure radiocristallographique de l'acide linoléique

Vous pouvez voir que la chaîne d'atomes de carbone n'est pas linéaire, mais en zigzag. Bien que notre schéma ne soit qu'une représentation en deux dimensions de cette structure tridimensionnelle, il semble raisonnable de la représenter également en zigzag.



Cela nous donne une première directive pour le dessin des structures organiques.

#### ● Directive 1

Dessinez en zigzag les chaînes d'atomes.

Le réalisme a évidemment ses limites — la structure radiocristallographique montre que la molécule de l'acide linoléique est en réalité un peu courbée au voisinage des doubles liaisons ; nous avons pris la liberté de la dessiner comme un « zigzag droit ». De même, une inspection minutieuse des structures cristallines comme celle-ci révèle que l'angle du zigzag est d'environ  $109^\circ$  lorsque l'atome de carbone ne fait pas partie d'une double liaison et de  $120^\circ$  lorsqu'il en fait partie. L'angle de  $109^\circ$  est « l'angle du tétraèdre », l'angle entre deux sommets d'un tétraèdre vus depuis son centre. Au chapitre 4, nous verrons pourquoi les liaisons des atomes de carbone sont disposées ainsi. Notre dessin réaliste est une projection sur une feuille de papier plane d'une structure tridimensionnelle, et nous devons donc faire un compromis.

#### Soyez concis

Lorsque nous dessinons des structures organiques, nous essayons d'être aussi réalistes que possible, mais sans détails superflus. Regardez ces trois dessins.



1



2

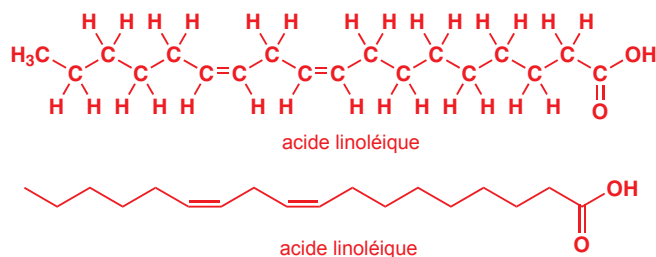


3

On reconnaît immédiatement en (1) la Joconde de Léonard de Vinci. Vous ne reconnaissez pas (2) — c'est aussi la Joconde de Léonard de Vinci — vue cette fois de dessus. Le cadre est très orné, mais le dessin nous en dit autant sur la peinture que les schémas linéaires avec des angles de  $90^\circ$  que nous

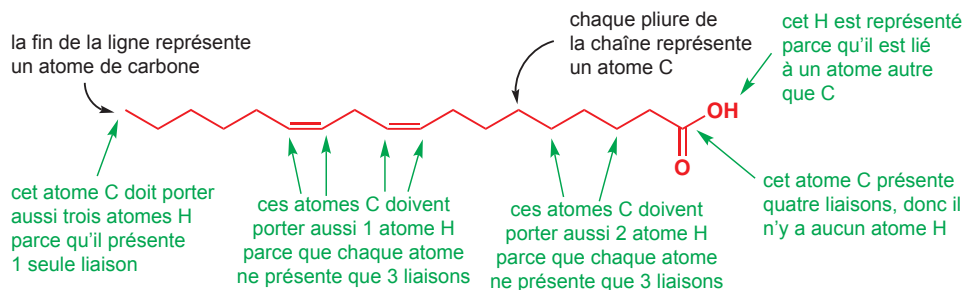
avons rejetés. Ils sont tous deux corrects — à leur façon — mais tristement inutiles. En dessinant une molécule, ce dont nous avons besoin correspond à (3). Il fait comprendre l'idée de l'original et comprend tous les détails nécessaires pour que nous reconnaissons ce qui est représenté en laissant le reste de côté. Et il était facile à dessiner — cette image a été dessinée en moins de 10 minutes : nous n'avions pas le temps de produire de grandes œuvres d'art !

Comme les groupements fonctionnels sont la clé de la chimie des molécules, un schéma clair doit souligner le groupement fonctionnel et laisser le squelette hydrocarboné disparaître à l'arrière-plan. Comparez les schémas ci-dessous :



La deuxième structure est celle qui serait adoptée par la plupart des chimistes organiciens. Remarquez que l'important groupement fonctionnel acide carboxylique ressort clairement et qu'il n'est plus encombré par tous ces C et ces H. Le motif en zigzag de la chaîne est lui aussi beaucoup plus clair. Et cette structure est plus vite dessinée que toutes les précédentes !

Pour obtenir ce schéma à partir du précédent, nous avons fait deux choses. D'abord, nous nous sommes débarrassés de tous les atomes d'hydrogène liés à des atomes de carbone, ainsi que de leurs liaisons avec les atomes de carbone. Même sans dessiner les atomes d'hydrogène, nous savons qu'ils sont là — nous supposons que tout atome de carbone dont le potentiel de quatre liaisons n'est pas atteint est également lié au nombre adéquat d'atomes d'hydrogène. Ensuite, nous avons effacé tous les C qui représentent des atomes de carbone. Il nous reste une ligne en zigzag, et nous supposons que toute pliure de cette ligne représente un atome de carbone, ainsi que la fin de la ligne.



Nous pouvons ramener ces deux simplifications à deux autres directives pour dessiner les structures organiques.

### ● Directive 2

Omettez les H liés aux atomes de carbone, ainsi que les liaisons C–H (sauf s'il y a une bonne raison de ne pas le faire).

### ● Directive 3

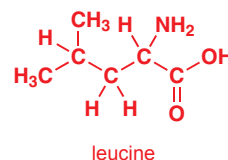
Omettez les lettres majuscules C qui représentent des atomes de carbone (sauf s'il y a une bonne raison de ne pas le faire).

■ Qu'est-ce qui est « une bonne raison de ne pas le faire » ? En voici une : si le C ou le H fait partie d'un groupement fonctionnel. Une autre : si C ou H doivent être mis en valeur d'une façon ou d'une autre, par exemple parce qu'ils prennent part à une réaction. Ne soyez pas trop rigide sur ces directives : ce ne sont pas des règles. Il vaut mieux apprendre par l'exemple (vous en trouverez beaucoup dans ce livre) : si elles rendent les choses plus claires, utilisez-les ; si elles sèment le désordre et la confusion, laissez-les de côté. Il faut cependant retenir une chose : si vous représentez un atome de carbone par C, vous devez aussi représenter tous les atomes H. Si vous ne voulez pas dessiner tous les H, n'écrivez pas C pour le carbone.

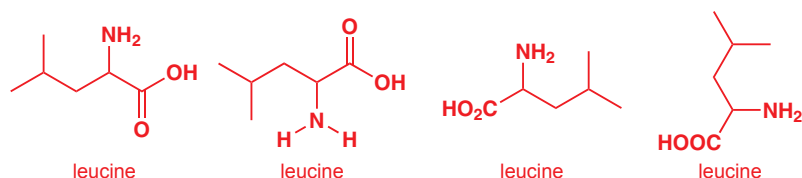
## Soyez clair

Essayez de dessiner certains des aminoacides de la page 16 de cette façon, en suivant les trois directives. Les angles de liaison des atomes de carbone tétraédriques sont d'environ 109°. Faites en sorte qu'ils ressemblent à environ 109° projeté sur un plan (120° est un bon compromis, qui donne un bon aspect aux dessins).

Commencez par la leucine que nous avons dessinée précédemment avec la structure représentée à droite. Prenez une feuille de papier et faites-le maintenant. Après l'avoir fait, tournez la page pour comparer votre dessin avec nos suggestions.

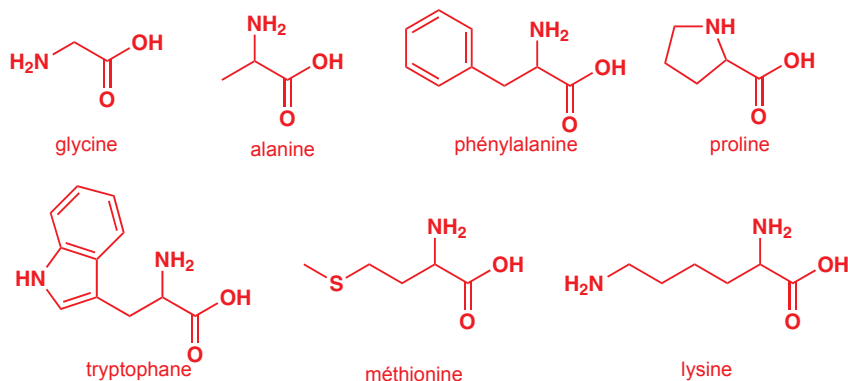


La disposition de votre schéma est sans importance, mais il doit ressembler à quelque chose comme les structures ci-dessous.

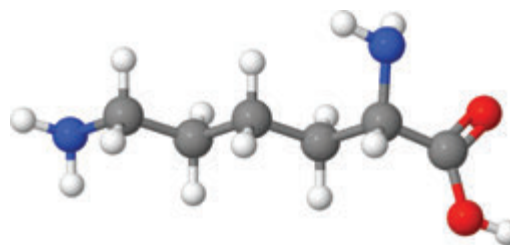


Les directives que nous avons données ne sont que des directives, non des règles, et la disposition de la molécule dans votre dessin est sans importance. Il faut que les groupements fonctionnels soient clairs et que le squelette hydrocarboné s'estompe dans l'arrière-plan. C'est pourquoi les deux dernières structures sont correctes — comme l'atome de carbone marqué « C » fait partie d'un groupement fonctionnel (le groupement carboxyle), il peut rester visible.

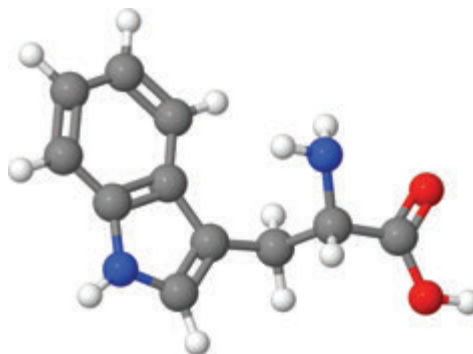
Revenons maintenant à la page 16 et essayons de redessiner certaines des huit structures en utilisant les directives. Ne regardez pas nos suggestions ci-dessous avant de l'avoir fait ! Comparez ensuite vos dessins avec nos suggestions.



Rappelez-vous que ce ne sont que des suggestions, mais nous espérons que vous conviendrez que ce type de schémas est beaucoup moins encombré et rend beaucoup plus clairs les groupements fonctionnels que les schémas de la page 16. De plus ils ressemblent beaucoup plus à la « chose réelle » — comparez par exemple ces structures radiocristallographiques de la lysine et du tryptophane aux structures ci-dessus.



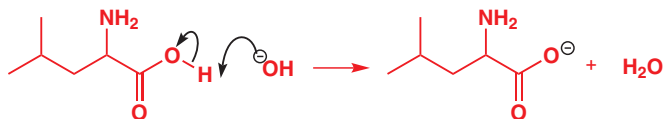
structure radiocristallographique de la lysine



structure radiocristallographique du tryptophane

## On peut modifier les schémas structuraux selon les circonstances

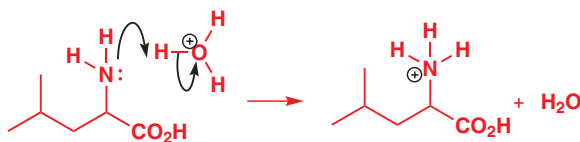
Il vous arrivera probablement de vouloir dessiner la même molécule de différentes façons dans différentes circonstances pour mettre l'accent sur divers points. Utilisons encore l'exemple de la leucine. Nous avons dit précédemment qu'un aminoacide peut se comporter comme un acide ou comme une base. Lorsqu'il se comporte comme un acide, une base (par exemple l'hydroxyde  $\text{OH}^-$ ) arrache  $\text{H}^+$  du groupement acide carboxylique selon une réaction que l'on peut représenter ainsi :



Le produit de la réaction porte une charge négative sur l'atome d'oxygène. Nous l'avons placée dans un cercle pour que cela soit plus clair, et nous vous suggérons de le faire lorsque vous dessinez des charges : les signes + et - peuvent se perdre facilement. Nous étudierons au chapitre 5 ce type de réaction, la façon de dessiner les réactions et ce que signifient les « flèches courbes » du schéma. Mais pour l'instant, remarquez que nous avons dessiné le fragment  $\text{CO}_2\text{H}$  à droite parce que nous voulions montrer comment la liaison O-H était rompue lors de l'attaque de la base. Nous avons modifié notre schéma pour nos besoins.

Lorsque la leucine se comporte comme une base, le groupement amine ( $\text{NH}_2$ ) est concerné. L'atome d'azote capte un proton en formant une nouvelle liaison avec son *doulet libre*.

Nous pouvons représenter la réaction ainsi :



Remarquez que, cette fois, nous avons représenté le doublet libre parce que nous voulions montrer qu'il est impliqué dans la réaction. Les atomes d'oxygène des groupements acide carboxylique portent également des doublets libres, mais nous ne les avons pas dessinés parce qu'ils n'étaient pas concernés par ce dont nous parlions. Nous n'avions pas non plus besoin cette fois de dessiner en détail  $\text{CO}_2\text{H}$ , parce qu'aucun des atomes ni aucune des liaisons du groupement fonctionnel acide carboxylique n'étaient impliqués dans cette réaction.

■ Tous les chimistes ne mettent pas des cercles autour des charges plus et moins — c'est un choix personnel.

■ Un doublet libre est un doublet électronique qui n'est pas impliqué dans une liaison. Nous étudierons en détail les doublets libres au chapitre 4. Là encore, ne vous inquiétez pas de la signification des flèches courbes dans ce schéma — nous en parlerons en détail au chapitre 5.

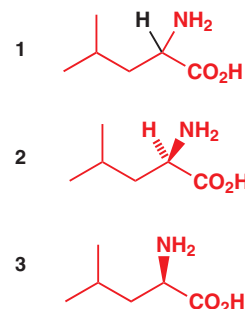
## Les schémas structuraux peuvent représenter une information tridimensionnelle sur une page bidimensionnelle

Il est évident que toutes les structures que nous avons dessinées ne donnent qu'une idée de la structure réelle des molécules. Par exemple, les atomes qui entourent l'atome de carbone entre le groupement  $\text{NH}_2$  et le groupement  $\text{CO}_2\text{H}$  de la leucine sont disposés en tétraèdre, un fait que nous avons jusqu'ici complètement ignoré.

Nous pouvons souhaiter souligner ce fait en dessinant l'atome d'hydrogène que nous avons omis en ce point, comme dans la structure 1 (dans la marge de droite). Nous pouvons montrer ensuite que l'un des groupements liés à cet atome de carbone vient vers nous, hors du plan du papier, et que l'autre s'éloigne de nous, en s'enfonçant dans le papier.

On peut le faire de plusieurs manières. Dans la structure 2, la liaison en gras, en forme de coin, suggère la vision en perspective d'une liaison venant vers nous, alors que la liaison hachurée suggère une liaison qui disparaît en s'éloignant. Les deux autres « liaisons normales » sont dans le plan du papier.

Sinon, nous pourrions aussi omettre l'atome d'hydrogène et dessiner quelque chose d'un peu plus propre, quoiqu'un peu moins réaliste, comme la structure 3. Nous pouvons supposer que l'atome d'hydrogène manquant est derrière le plan du papier, parce que c'est là que se trouve le sommet « manquant » du tétraèdre d'atomes liés à l'atome de carbone. Lorsque vous dessinez des schémas comme ceux-là pour indiquer la forme tridimensionnelle d'une molécule, essayez de garder



➡ Nous examinerons les formes des molécules — leur stéréochimie — de façon plus détaillée au chapitre 14

le squelette hydrocarboné dans le plan du papier et laissez les groupements fonctionnels et les autres ramifications se projeter vers l'avant ou vers l'arrière du plan du papier.

Ces conventions nous permettent d'avoir une idée de la forme tridimensionnelle (stéréochimie) de toute molécule organique — vous les avez déjà vues à l'œuvre dans le schéma de la structure de la palytoxine au début de ce chapitre.

### ● Rappel

Les dessins des structures organiques doivent être *réalistes, concis et clairs*.

Nous vous avons donné trois directives pour vous aider à réaliser cela lorsque vous dessinez des structures :

- Directive 1 : Dessinez les chaînes d'atomes en zigzag.
- Directive 2 : Omettez les H liés aux atomes de carbone ainsi que les liaisons C–H.
- Directive 3 : Omettez les C majuscules représentant les atomes de carbone.

Les directives que nous vous avons données et les conventions que nous avons illustrées dans ce paragraphe se sont développées pendant des décennies. Ce ne sont pas les décisions arbitraires de quelque instance officielle, mais elles sont utilisées par les chimistes organiciens parce qu'elles marchent ! Nous vous assurons que nous les suivons dans tout le livre — essayez de les suivre vous-même en dessinant les structures organiques. Avant de dessiner à nouveau un C majuscule ou un H majuscule, demandez-vous si c'est vraiment nécessaire.

Maintenant que nous avons vu comment dessiner les structures, nous pouvons revenir à certains types structurels présents dans les molécules organiques. Nous parlerons d'abord des squelettes hydrocarbonés, puis des groupements fonctionnels.

## Les squelettes hydrocarbonés

En tant qu'élément, le carbone est unique par la diversité des structures qu'il peut former. Il est inhabituel dans la mesure où il forme des liaisons fortes et stables avec la majorité des éléments du tableau périodique, dont lui-même. C'est cette aptitude à former des liaisons avec lui-même qui conduit à la diversité des structures organiques existantes, et en fait à la possibilité de l'existence de la vie. Le carbone ne constitue que 0,2% de la croûte terrestre mais il mérite certainement que tout un domaine de la chimie lui soit consacré.

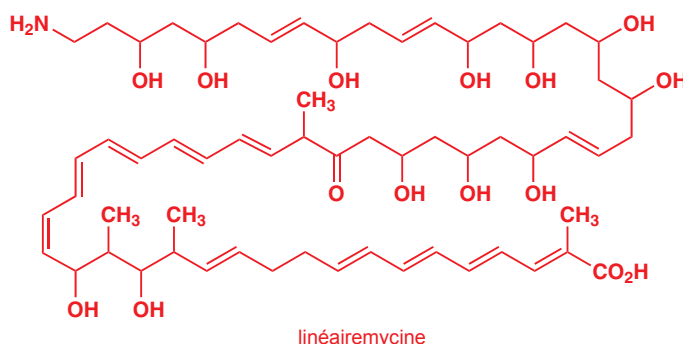
### Les chaînes

La catégorie la plus simple de squelettes hydrocarbonés contient une seule chaîne d'atomes. Par exemple, les acides gras que nous avons rencontrés plus haut ont des squelettes hydrocarbonés faits de chaînes d'atomes en zigzag. Le polyéthylène est un polymère dont le squelette hydrocarboné est entièrement constitué de chaînes d'atomes de carbone. La ligne ondulée à chaque extrémité de cette structure montre que nous avons dessiné un morceau du milieu de la molécule de polyéthylène. La structure continue indéfiniment au-delà des lignes ondulées.



un morceau de la structure du polyéthylène

À l'autre extrémité du spectre de la complexité, on trouve cet antibiotique, extrait d'un champignon en 1995 et appelé avec justesse linéarmycine parce qu'il a une longue chaîne linéaire. La chaîne de cet antibiotique est si longue que nous devons la replier deux fois pour qu'elle tienne sur la page. Nous n'avons pas montré si les groupements  $\text{CH}_3$  et  $\text{OH}$  sont devant ou derrière le plan du papier parce qu'au moment où nous écrivons ce livre, la stéréochimie de la linéarmycine est inconnue.



■ Remarquez que nous avons dessiné quatre groupements sous la forme de  $\text{CH}_3$  — nous l'avons fait parce que nous ne voulions pas qu'ils soient oubliés dans une si grande structure. Ce ne sont que de minuscules ramifications sur ce long tronc sinueux.

## Les noms des chaînes carbonées

Il est souvent commode de faire référence à une chaîne d'atomes de carbone par un nom qui indique sa longueur. Vous avez probablement rencontré certains de ces noms auparavant parmi les noms des molécules organiques les plus simples, les alcanes. Il y a dans ces noms des abréviations couramment utilisées : elles peuvent être très utiles pour écrire sur la chimie et pour dessiner les structures chimiques, comme nous allons le voir.

Noms et abréviations des chaînes carbonées

Nombre d'atomes de carbone de la chaîne	Nom du groupement	Formule*	Abréviation	Nom de l'alcane (= chaîne + H)
1	méthyle	$-\text{CH}_3$	Me	méthane
2	éthyle	$-\text{CH}_2\text{CH}_3$	Et	éthane
3	propyle	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	Pr	propane
4	butyle	$-(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	Bu	butane
5	pentyle	$-(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	— <sup>†</sup>	pentane
6	hexyle	$-(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$	— <sup>†</sup>	hexane
7	heptyle	$-(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$	— <sup>†</sup>	heptane
8	octyle	$-(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$	— <sup>†</sup>	octane
9	nonyle	$-(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$	— <sup>†</sup>	nonane
10	décyle	$-(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$	— <sup>†</sup>	décane

\* Cette représentation n'est pas recommandée sauf pour  $\text{CH}_3$ .

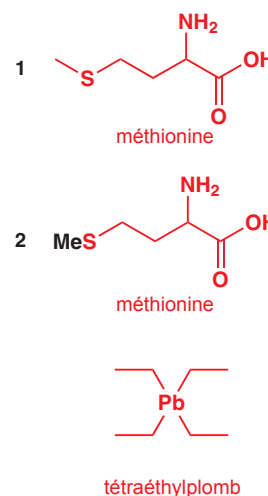
<sup>†</sup> Les noms des chaînes plus longues ne sont pas couramment abrégés.

■ Les noms des chaînes courtes (que vous devez apprendre) existent pour des raisons historiques ; pour les chaînes de plus de cinq atomes de carbone, les noms systématiques sont fondés sur les noms des nombres grecs.

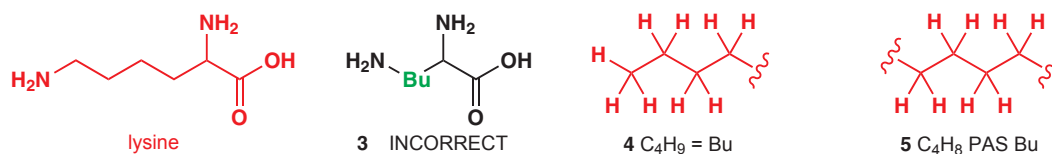
## Les éléments organiques

Vous pouvez remarquer que les abréviations des noms des chaînes carbonées ressemblent beaucoup aux symboles des éléments chimiques : c'est fait exprès, et ces symboles sont parfois appelés « éléments organiques ». On peut les utiliser dans les structures organiques exactement comme les symboles des éléments. Il est souvent commode d'utiliser les symboles des « éléments organiques » par souci de netteté. En voici quelques exemples. La structure 1 à droite montre comment nous avons dessiné, p. 20, la structure de la méthionine, un aminoacide. Le trait représentant le groupement méthyle lié à l'atome de soufre peut cependant sembler un peu bizarre. La plupart des chimistes dessineraient la méthionine comme la structure 2, où « Me » représente le groupement  $\text{CH}_3$  (méthyle). Le tétraéthylplomb était ajouté habituellement à l'essence pour empêcher le « cognement » des moteurs jusqu'à ce qu'on ait montré qu'il était dangereux pour la santé. Sa structure (comme vous pouvez le deviner aisément d'après son nom) s'écrit facilement  $\text{PbEt}_4$  ou  $\text{Et}_4\text{Pb}$ .

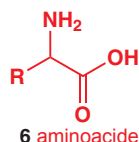
Rappelez-vous qu'on ne peut utiliser ces symboles (et ces noms) que pour des chaînes d'atomes terminales. Nous ne pourrions pas abréger la structure de la lysine en 3, par exemple, parce que Bu représente 4 et non 5.







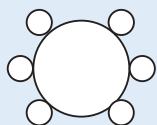
Avant de quitter les chaînes, nous devons mentionner un autre symbole d'élément organique très utile, R. Dans une structure, R peut signifier n'importe quoi — c'est une sorte de joker. Par exemple, la structure 6 peut représenter n'importe quel acide aminé : si R = H, c'est la glycine, si R = Me c'est l'alanine... Comme nous l'avons mentionné précédemment et comme nous le verrons plus tard, la réactivité des molécules organiques dépend tellement de leurs groupements fonctionnels que le reste de la molécule peut être sans importance. Dans ces cas-là, nous pouvons nous contenter de l'appeler R.



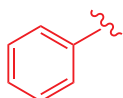
benzène

### Structure cyclique du benzène

En 1865, Auguste Kekulé présenta à l'Académie des Sciences de Paris un article qui suggérait pour le benzène une structure cyclique dont il attribuait l'inspiration à un rêve. Mais Kekulé était-il le premier à suggérer que le benzène était cyclique ? Certains ne le croient pas et créditent un maître d'école autrichien, Josef Loschmidt, de la première description de structures cycliques pour le benzène. En 1861, 4 ans avant le « rêve » de Kekulé, Loschmidt avait publié un livre dans lequel il représentait le benzène comme un ensemble de cycles. On ne sait pas si c'est Loschmidt ou Kekulé — ou même un Écossais nommé Archibald Couper — qui y est arrivé le premier.



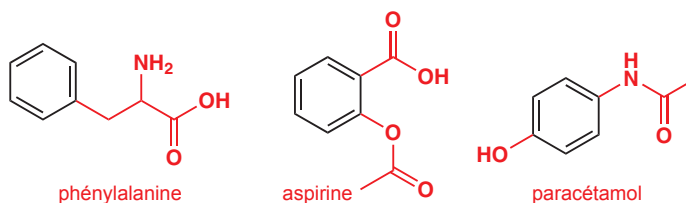
La structure du benzène de Loschmidt



le groupement phényle, Ph

### Cycles carbonés

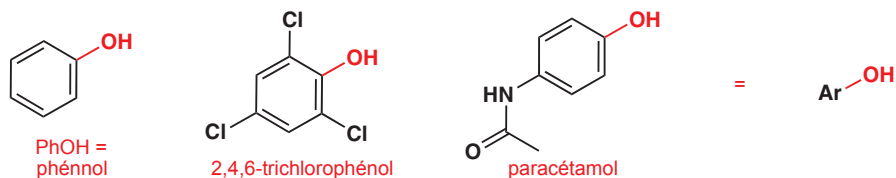
Les cycles d'atomes sont également courants dans les structures organiques. Vous avez sans doute entendu la célèbre histoire d'Auguste Kekulé qui a réalisé le premier que le benzène a une structure cyclique en rêvant de serpents qui se mordaient la queue. Vous avez rencontré le cycle benzénique dans la phénylalanine et l'aspirine. La structure du paracétamol est également basée sur un cycle benzénique.



Lorsqu'un cycle benzénique est lié à une molécule par *un seul* de ses atomes de carbone (comme dans la phénylalanine, mais pas dans l'aspirine ni dans le paracétamol), nous pouvons l'appeler groupement « phényle » et lui attribuer le symbole d'élément Ph.



Tout composé contenant un cycle benzénique ou un système cyclique apparenté (chapitre 7) est dit « aromatique », et un autre symbole d'élément organique apparenté à Ph est noté Ar (pour « aryle »). Alors que Ph signifie toujours  $C_6H_5$ , Ar peut signifier n'importe quel cycle phényle *substitué*, c'est-à-dire un phényle dont certains atomes d'hydrogène ont été remplacés par d'autres groupements. Il est évident que Ar = argon également, mais il n'y a pas de confusion parce qu'il n'existe pas de composés organiques de l'argon.

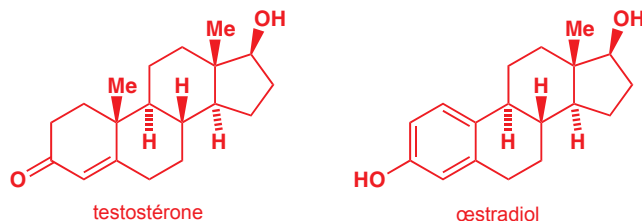




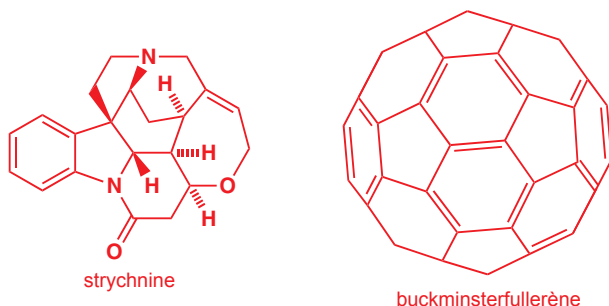
Par exemple, alors que PhOH représente toujours le phénol, ArOH peut représenter le phénol, le 2,4,6-trichlorophénol (l'antiseptique TCP), le paracétamol ou l'aspirine (parmi beaucoup d'autres phénols substitués). Comme R, le « joker » des groupements alkyle, Ar est le joker des groupements aryle).

Le composé appelé muscone n'a été préparé que récemment au laboratoire. C'est l'arôme piquant qui constitue la note de base des fragrances musquées. Avant que les chimistes aient déterminé sa structure et imaginé une synthèse de laboratoire, la seule source de musc était le cerf porte-musc, actuellement rare pour cette raison. Le squelette de la muscone est un cycle d'atomes de carbone à treize chaînons.

Les hormones stéroïdes contiennent plusieurs (en général quatre) cycles condensés ensemble. Ces hormones sont la testostérone et l'œstradiol, les hormones sexuelles masculine et féminine importantes.



Certaines structures cycliques sont beaucoup plus compliquées. La strychnine, un poison puissant, est un enchevêtrement de cycles interconnectés.

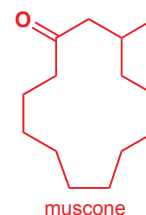


Le buckminsterfullerène, représenté ci-dessus, est l'une des structures cycliques les plus élégantes. Il est constitué uniquement de 60 atomes de carbone disposés en cycles qui se recourbent vers l'arrière pour construire une cage en forme de ballon de football. Comptez le nombre de liaisons à chaque jonction et vous verrez qu'il y en a quatre, si bien qu'il n'est pas nécessaire d'ajouter des atomes d'hydrogène. Ce composé est  $C_{60}$ . Notez que vous ne pouvez pas voir tous les atomes car certains sont à l'arrière de la sphère.

On donne aux cycles d'atomes de carbone des noms qui commencent par « cyclo », suivi du nom de la chaîne carbonée qui a le même nombre d'atomes de carbone. La structure 1 montre l'acide chrysanthémique, une partie des pesticides naturels appelés pyréthrine (un exemple apparaît au chapitre 1), qui contient un cyclopropane. Le propane contient trois atomes de carbone. Le cyclopropane est un cycle à trois chaînons. Le grandisol (structure 2), une phéromone d'insecte que l'anthonome mâle du cotonnier utilise pour attirer les femelles, a une structure basée sur un cycle cyclobutane. Le butane contient quatre atomes de carbone. Le cyclobutane a un cycle à quatre chaînons. Le cyclamate (structure 3), utilisé autrefois comme édulcorant artificiel, contient un cycle cyclohexane. L'hexane contient six atomes de carbone. Le cyclohexane est un cycle à six chaînons.

### Les ramifications

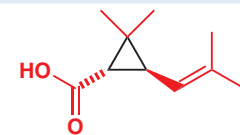
Les squelettes hydrocarbonés sont rarement constitués de cycles simples ou de chaînes simples, mais ils sont souvent ramifiés. Les cycles, les chaînes et les ramifications se combinent tous en structures comme celle de la palytoxine, une toxine marine que nous avons rencontrée au début du chapitre, du polystyrène, un polymère constitué de cycles à six chaînons pendus à des chaînes carbonées linéaires, ou du  $\beta$ -carotène, le composé qui rend les carottes orange.



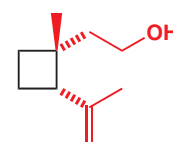
■ Rappel : les liaisons en gras en forme de coin viennent vers nous hors du plan de la page, alors que les liaisons en pointillé vont vers l'arrière de la page en s'éloignant de nous.

### Buckminsterfullerène

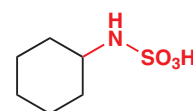
Le nom du buckminsterfullerène vient de celui de l'inventeur et architecte Richard Buckminster, qui a conçu les structures appelées « dômes géodésiques ».



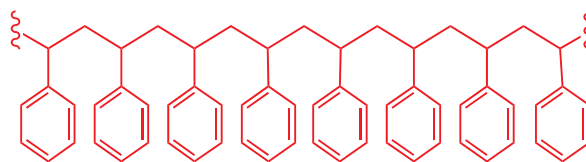
1 acide chrysanthémique



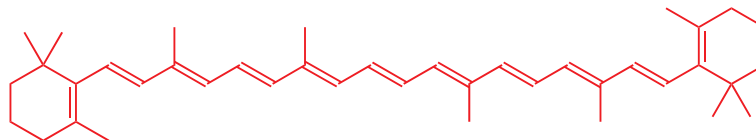
2 grandisol



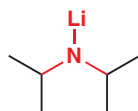
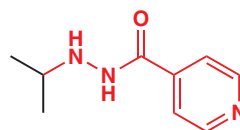
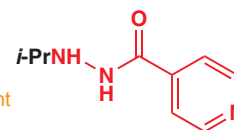
3 cyclamate



une partie de la structure du polystyrène

 $\beta$ -carotènele groupement isopropyle  
*i*-Pr

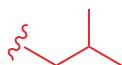
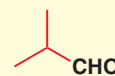
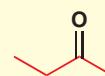
Exactement comme pour certaines chaînes carbonées linéaires courtes, on a donné à certaines chaînes carbonées ramifiées courtes des noms et des symboles d'éléments organiques. Le plus courant est le groupement isopropyle. Le diisopropylamide de lithium (appelée aussi LDA) est une base forte utilisée couramment en synthèse organique.

diisopropylamide de lithium (LDA)  
est équivalent à  $\text{LiN}i\text{-Pr}_2$ est  
équivalent  
à

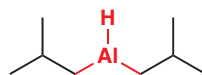
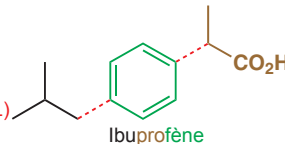
iproniazide

Notez que la partie « propyle » de « isopropyle » indique toujours trois atomes de carbone ; ils sont simplement liés d'une autre façon — en d'autres termes, c'est un *isomère* du groupement propyle en chaîne droite. Parfois, pour éviter la confusion, on appelle « *n*-alkyle » les groupements alkyle à chaîne droite (par exemple *n*-Pr, *n*-Bu) — *n* pour « normal » — pour les distinguer de leurs homologues ramifiés. L'isoproniazide est un médicament antidépresseur qui contient *i*-Pr dans sa structure et dans son nom. On peut abréger « isopropyle » en *i*-Pr, <sup>*i*</sup>Pr ou Pr<sup>*i*</sup>. Nous utiliserons dans ce livre la première abréviation, mais vous pourrez voir les autres ailleurs.

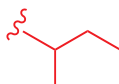
● Les *isomères* sont des molécules contenant les mêmes atomes liés différemment. Le *n*-propanol, *n*-PrOH et l'isopropanol, *i*-PrOH sont des alcools isomères. Des isomères n'ont pas nécessairement les mêmes groupements fonctionnels — ces composés sont tous des isomères de  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ .

le groupement isobutyle  
*i*-Bu

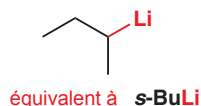
Le groupement isobutyle (*i*-Bu) est un groupement  $\text{CH}_2$  lié à un groupement isopropyle. C'est *i*-Pr $\text{CH}_2$ -. Il y a deux groupements isobutyle dans l'hydru de diisobutylaluminium (DIBAL), un réducteur. L'ibuprofène (commercialisé sous le nom de Nurofène®), un analgésique, contient un groupement isobutyle. Remarquez que le nom inventé « ibuprofène » est un mélange de « ibu » (pour *i*-Bu, isobutyle) + « pro » (pour propyle, l'unité à trois carbones représentée en brun) + « fène » (pour le cycle phénolique). Nous parlerons de la manière de nommer les composés plus loin dans ce chapitre.

hydru de diisobutylaluminium (DIBAL)  
est équivalent à  $\text{HAl}i\text{-Bu}_2$ 

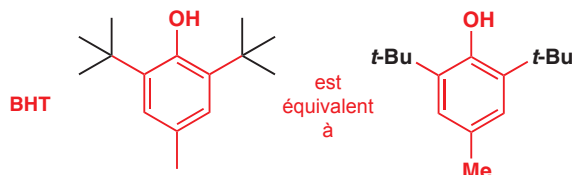
Ibuprofène

le groupement *sec*-butyle, *s*-Bu

Il existe deux autres isomères du groupement butyle, qui ont tous deux un nom courant et une abréviation. Le groupement *sec*-butyle (*s*-butyle ou *s*-Bu) comporte un groupement méthyle et un groupement éthyle liés au même atome de carbone. Il apparaît dans un composé organolithié, le *sec*-butyllithium, utilisé pour introduire des atomes de lithium dans les molécules organiques.

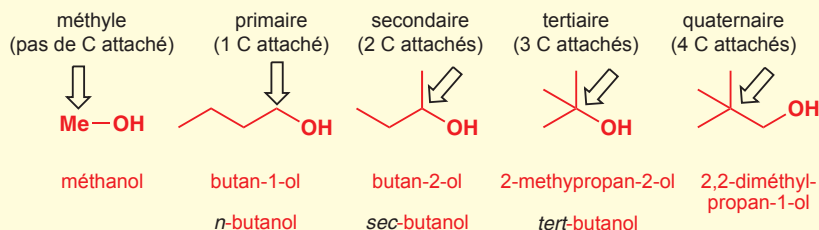


Le groupement *tert*-butyle (*t*-butyle) comporte trois groupements méthyle liés au même atome de carbone. Il y a deux groupements *t*-Bu dans l'hydroxytoluène butylé (BHT, E321), un antioxydant ajouté à certains aliments industriels.



### ● Primaire, secondaire et tertiaire

Les préfixes *sec* et *tert* sont en fait des raccourcis pour les mots secondaire et tertiaire qui se rapportent à l'atome de carbone qui rattache ces groupements au reste de la structure moléculaire.



Un atome de carbone primaire est rattaché à un seul autre atome de carbone, un carbone secondaire à deux autres atomes C, et ainsi de suite. Il y a donc cinq sortes d'atomes de carbone. Ces noms de morceaux du squelette hydrocarboné ne sont pas seulement utiles pour écrire ou parler chimie. Ils nous disent quelque chose de fondamental sur la molécule et nous les utiliserons lors de la description des réactions.

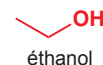
Cette rapide visite de l'architecture de certains édifices moléculaires construits par la nature et par les humains nous sert à présenter certains des squelettes hydrocarbonés que vous rencontrerez dans la suite de ce chapitre et de ce livre. Pourtant, heureusement pour nous, si compliqué que le squelette hydrocarboné puisse être, il sert seulement de support aux groupements fonctionnels. Et, en gros, un groupement fonctionnel dans une molécule se comporte à peu près de la même façon dans une autre molécule. Ce que nous devons faire maintenant, et nous nous y mettons dès le prochain paragraphe, c'est de vous présenter certains groupements fonctionnels et d'expliquer pourquoi leurs caractéristiques sont la clé de la compréhension de la chimie organique.

## Les groupements fonctionnels

Si vous faites passer de l'éthane gazeux ( $\text{CH}_3\text{CH}_3$  ou EtH) à travers des acides, des bases, des oxydants, des réducteurs — en fait presque tous les produits chimiques auxquels vous pouvez penser — il restera inchangé. Pratiquement, la seule chose que vous pouvez en faire, c'est de le brûler. Pourtant l'éthanol ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ , ou plutôt EtOH — la structure dans la marge) ne fait pas que brûler, il réagit avec les acides, les bases et les oxydants.

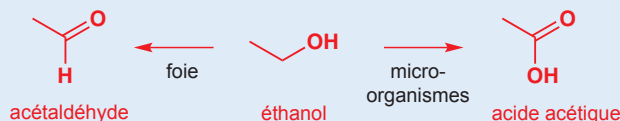
La différence entre l'éthanol et l'éthane est le groupement fonctionnel — le OH, ou groupement hydroxyle. Nous savons que ces propriétés chimiques (être capable de réagir avec les acides, les bases et les oxydants) sont des propriétés du groupement hydroxyle et pas seulement de l'éthanol, parce que d'autres composés contenant des groupements OH (en d'autres termes, d'autres alcools) ont des propriétés semblables, quels que soient leurs squelettes hydrocarbonés.

Votre compréhension des groupements fonctionnels sera la clé de votre compréhension de la chimie organique. Par conséquent, nous allons avancer maintenant pour rencontrer certains des groupements fonctionnels les plus importants. Nous ne dirons pas grand-chose des propriétés de chaque groupement ; nous le ferons au chapitre 5 et plus tard. Votre tâche à ce stade consiste



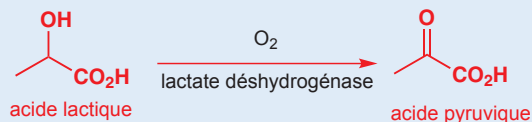
### Éthanol

La réaction de l'éthanol avec les oxydants donne du vinaigre à partir du vin et des gens sobres à partir d'ivrognes. Dans les deux cas, l'oxydant est l'oxygène de l'air, catalysé par une enzyme dans un système vivant. L'oxydation de l'éthanol par des microorganismes qui croissent dans le vin laissé à l'air conduit à l'acide acétique (acide éthanioïque), alors que l'oxydation de l'éthanol par le foie donne de l'acétaldéhyde (éthanal).

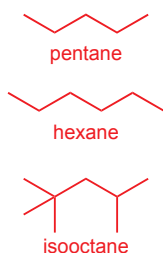


### Métabolisme humain et oxydation

Le métabolisme humain utilise l'oxydation des alcools pour rendre inoffensifs d'autres composés toxiques contenant le groupe OH. Par exemple, l'acide lactique, formé dans les muscles lors d'une activité intense, est oxydé par une enzyme appelée lactate déshydrogénase en un composé utile pour le métabolisme, l'acide pyruvique.

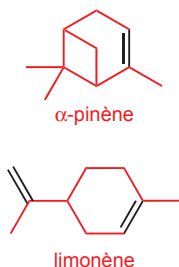


à apprendre à les reconnaître lorsqu'il apparaissent dans les structures, et à apprendre leur nom. Les catégories de composés associées à certains groupements fonctionnels ont aussi des noms, par exemple les composés contenant le groupement hydroxyle sont appelés alcools. Apprenez aussi ces noms, car ils sont plus importants que le nom systématique de chaque composé. Nous vous donnons quelques informations sur chaque groupement pour vous aider à connaître un peu la nature du groupement.



### Les alcanes ne contiennent pas de groupement fonctionnel

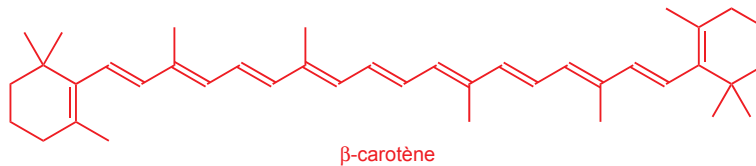
Les alcanes constituent la catégorie la plus simple des molécules organiques parce qu'ils ne contiennent pas de groupement fonctionnel. Ils sont extrêmement peu réactifs et donc plutôt ennuyeux pour le chimiste organicien. Toutefois, leur absence de réactivité peut être un bonus, et on utilise souvent des alcanes tels que le pentane et l'hexane comme solvants, surtout pour la purification des composés organiques. À peu près la seule chose que les alcanes vont faire, c'est de brûler — le méthane, le propane et le butane sont tous utilisés comme combustibles domestiques, et l'essence est un mélange d'alcanes qui contient surtout de l'isooctane.



### Les alcènes (parfois appelés oléfines) contiennent des doubles liaisons C=C

Il peut sembler étrange de classer un type de liaison dans les groupements fonctionnels, mais vous verrez plus tard que les doubles liaisons C=C donnent de la réactivité à une molécule organique, exactement comme le font les groupements fonctionnels constitués, par exemple, d'oxygène ou d'azote. Certains des composés produits par les plantes et utilisés par les parfumeurs sont des alcènes (voir le chapitre 1). Le pinène, par exemple, a une odeur qui rappelle les forêts de pins, alors que le limonène sent les agrumes.

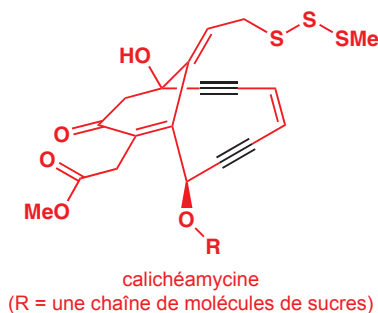
Vous avez déjà rencontré le  $\beta$ -carotène, un pigment orange. Onze doubles liaisons C=C constituent l'essentiel de sa structure. Les composés organiques colorés contiennent souvent des chaînes ou des cycles de doubles liaisons C=C comme celui-ci. Vous verrez au chapitre 7 pourquoi c'est ainsi.



### Les alcynes contiennent des triples liaisons C≡C

Exactement comme les doubles liaisons C=C, les triples liaisons C≡C sont associées à un type particulier de réactivité, et il est donc utile d'appeler groupement fonctionnel la triple liaison C≡C. Les

alcynes sont linéaires, et nous les dessinons donc avec quatre atomes de carbone alignés. Les alcynes ne sont pas aussi répandus dans la nature que les alcènes, mais une catégorie fascinante de composés contenant des triples liaisons est constituée par un groupe d'anticancéreux découverts dans les années 1980. La calichéamycine appartient à ce groupe. La grande réactivité de cette combinaison de groupements fonctionnels permet à la calichéamycine d'attaquer l'ADN et d'empêcher la prolifération des cellules cancéreuses. Pour la première fois, nous avons dessiné une molécule en trois dimensions, avec deux liaisons qui se croisent — pouvez-vous sa forme ?

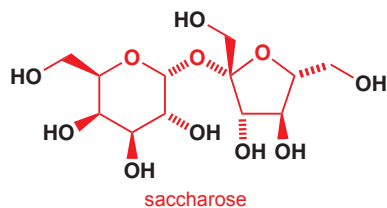


### Saturés et insaturés

Dans un alcane, chaque atome de carbone est lié à quatre autres atomes (C ou H). Il n'a pas la possibilité de former d'autres liaisons et il est donc saturé. Dans les alcènes, chacun des atomes de carbone qui constituent la double liaison  $C=C$  n'est lié qu'à trois atomes. Ils ont encore la possibilité de se lier à un atome supplémentaire, et ils sont donc insaturés. En général, les atomes de carbone liés à quatre autres atomes sont saturés ; ceux qui sont liés à trois, deux ou un seul sont insaturés. Rappelez-vous que R représente n'importe quel groupement alkyle.

### Les alcools ( $R-OH$ ) contiennent un groupement hydroxyle (OH)

Nous avons déjà parlé du groupement hydroxyle dans l'éthanol et dans d'autres alcools. Les glucides sont parsemés de groupements hydroxyle : le saccharose en a huit, par exemple (un dessin plus stéréochimique de la molécule de saccharose se trouve au chapitre 1, p. 3).



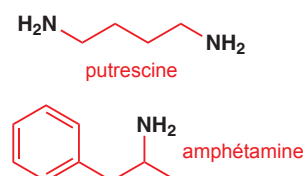
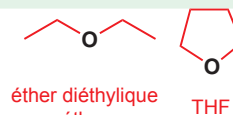
Les molécules qui contiennent des groupements hydroxyle sont souvent solubles dans l'eau, et les êtres vivants fixent souvent des sucres, qui contiennent des groupements hydroxyle, à des composés organiques insolubles par ailleurs pour les garder en solution dans les cellules. La calichéamycine, une molécule que nous venons de mentionner, contient une chaîne de sucres pour cette seule raison. Le foie accomplit son travail de détoxification sur les composés organiques indésirables en les hydroxylant plusieurs fois jusqu'à ce qu'ils soient solubles dans l'eau, et ils sont ensuite excrétés dans la bile ou dans l'urine.

### Les éthers ( $R^1-O-R^2$ ) contiennent un groupement alcoxy

Le nom éther se rapporte à tout composé qui possède deux groupements alkyle reliés par un atome d'oxygène. On utilise aussi le mot « éther » comme nom courant pour désigner l'éther diéthylique,  $Et_2O$ . On peut comparer cette utilisation du mot « éther » à celle du mot « alcool » pour désigner l'éthanol. L'éther diéthylique est un solvant très inflammable qui bout à seulement  $35^\circ C$ . On l'utilise comme anesthésique. Le tétrahydrofuranne (THF), un éther cyclique, est aussi un solvant courant.

La brévétoxine B (au verso) est un composé naturel fascinant qui a été synthétisé au laboratoire en 1995. Il est plein de groupements fonctionnels éther sous forme de cycles de 6 à 8 chaînons.

■ Si nous voulons qu'une structure contienne plus d'un « R », nous donnons des numéros aux R, et nous les appelons  $R^1$ ,  $R^2$ , ... Ainsi  $R^1-O-R^2$  représente un éther avec deux groupements alkyle indéterminés différents. (Pas  $R^1$ ,  $R^2$ , ... qui signifierait  $1 \times R$ ,  $2 \times R$ ...)

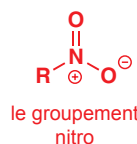
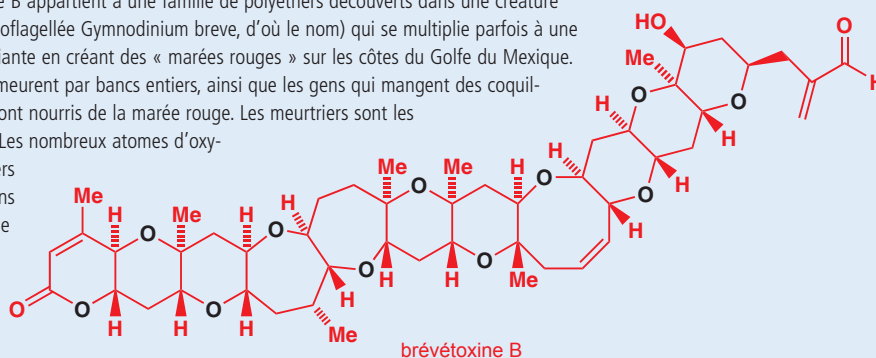


### Les amines ( $R-NH_2$ ) contiennent le groupement amine ( $NH_2$ )

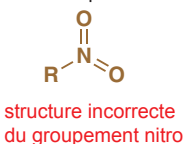
Nous avons rencontré le groupement amine quand nous avons parlé des aminoacides : nous avons dit que c'est ce groupement qui donne à ces composés leur caractère basique. Les amines ont souvent de fortes odeurs de poisson : l'odeur de la putrescine est particulièrement infecte. Elle se forme lorsque la viande se décompose. De nombreux composés actifs en neurologie sont aussi des amines : l'amphétamine est un stimulant tristement célèbre.

### Brévétoxine B

La brévéttoxine B appartient à une famille de polyéthers découverts dans une créature marine (la dinoflagellée *Gymnodinium breve*, d'où le nom) qui se multiplie parfois à une vitesse stupéfiante en créant des « marées rouges » sur les côtes du Golfe du Mexique. Les poissons meurent par bancs entiers, ainsi que les gens qui mangent des coquillages qui se sont nourris de la marée rouge. Les meurtriers sont les brévéttoxines. Les nombreux atomes d'oxygène des éthers interfèrent dans le métabolisme de l'ion sodium ( $\text{Na}^+$ ).



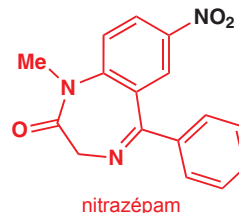
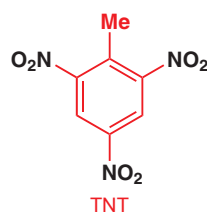
l'azote ne peut pas faire cinq liaisons !



### Les composés nitrés ( $\text{R}-\text{NO}_2$ ) contiennent le groupement nitro ( $\text{NO}_2$ )

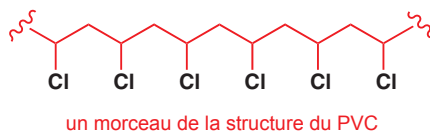
Le groupement nitro ( $\text{NO}_2$ ) est parfois dessiné incorrectement avec cinq liaisons autour de l'azote, ce qui est impossible comme vous le verrez au chapitre 4. Assurez-vous de le dessiner correctement si vous avez besoin de le dessiner en détail. Si vous vous contentez d'écrire  $\text{NO}_2$ , tout ira bien !

Plusieurs groupements nitro dans une molécule peuvent la rendre assez instable et même explosive. Trois groupements nitro donnent à l'explosif le plus célèbre de tous, le trinitrotoluène (TNT), sa force de frappe. Cependant, les groupements fonctionnels refusent d'être stéréotypés. Le nitrazépam contient également un groupement nitro, mais ce composé est commercialisé sous le nom de Mogadon®, un somnifère.



### Les halogénures d'alkyle (fluorures $\text{R}-\text{F}$ , chlorures $\text{R}-\text{Cl}$ , bromures $\text{R}-\text{Br}$ , ou iodures $\text{R}-\text{I}$ ) contiennent les groupements fluoro, chloro, bromo ou iodo

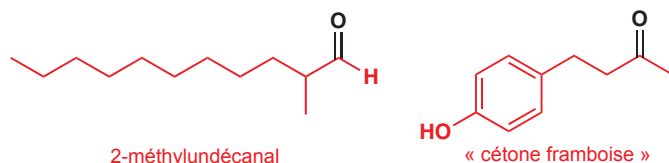
Ces quatre groupements fonctionnels ont des propriétés semblables, même si les iodures d'alkyle sont les plus réactifs et les fluorures d'alkyle les moins réactifs. Le chlorure de polyvinyle (PVC) est l'un des polymères les plus utilisés — un carbone sur deux porte un groupement chloro le long d'un squelette hydrocarboné linéaire. L'iodure de méthyle ( $\text{MeI}$ ), quant à lui, est un cancérigène dangereux car il réagit avec l'ADN et peut provoquer des mutations dans le code génétique. Ces composés sont aussi appelés halogénoalcane (fluoroalcanes, chloroalcanes, bromoalcanes et iodoalcanes).



Comme les halogénures d'alkyle ont des propriétés semblables, les chimistes utilisent un autre joker, le symbole d'élément organique  $\text{X}$  qui est un remplaçant commode pour  $\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{I}$  et parfois  $\text{F}$  :  $\text{R}-\text{X}$  est n'importe quel halogénure d'alkyle.

### Les aldéhydes ( $\text{R}-\text{CHO}$ ) et les cétones ( $\text{R}^1-\text{CO}-\text{R}^2$ ) contiennent le groupement carbonyle $\text{C}=\text{O}$

On peut préparer les aldéhydes en oxydant les alcools — en fait le foie déttoxifie l'éthanol dans le sang en l'oxydant d'abord en acétaldéhyde (éthanal,  $\text{CH}_3\text{CHO}$ ) (voir p. 28). C'est l'acétaldéhyde dans le sang qui provoque la gueule de bois. Les aldéhydes ont souvent une odeur agréable — le 2-méthylundécanal est un composant important du parfum Chanel n° 5, et la « cétone framboise » est le composant le plus important de la saveur et de l'odeur des framboises.



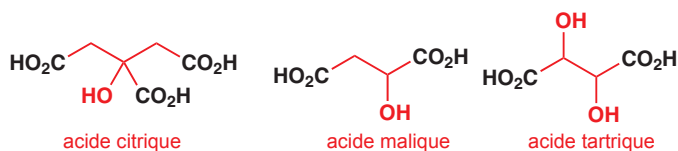
■ —CHO représente



En écrivant les aldéhydes  $R-CHO$ , nous n'avons pas d'autre choix que d'écrire C et H (parce qu'ils font partie du groupement fonctionnel) — un exemple important où nous devons ignorer la directive 3 pour le dessin des structures. Autre chose : écrivez toujours  $R-CHO$  et jamais  $R-COH$ , qui ressemble trop à un alcool.

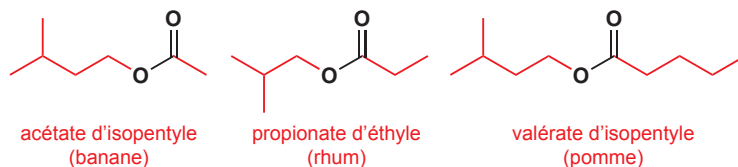
### Les acides carboxyliques ( $R-CO_2H$ ) contiennent le groupement carboxyle $CO_2H$

Comme leur nom l'indique, les composés contenant le groupement acide carboxylique ( $CO_2H$ ) peuvent réagir avec les bases en perdant un proton pour donner des sels, les carboxylates. Les acides carboxyliques comestibles ont des saveurs piquantes et on en rencontre plusieurs dans les fruits — on trouve les acides citrique, malique et tartrique respectivement dans les citrons, les pommes et les raisins.



### Les esters ( $R^1-CO_2R^2$ ) contiennent un groupement carboxyle avec un groupement alkyle supplémentaire

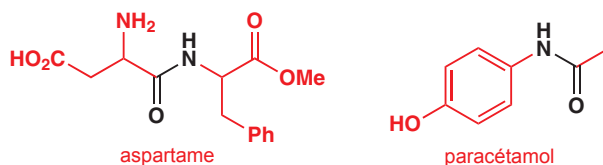
Les graisses sont des esters : en fait, elles contiennent trois groupements ester. Elles se forment dans l'organisme en condensant le glycérol, un composé ayant trois groupements hydroxyle, avec trois molécules d'acide gras. D'autres esters, plus volatils, ont des odeurs et des saveurs agréables et fruitées. Ces trois sont des composants des saveurs de banane, de rhum et de pomme.



■ Les termes « graisses saturées » et « graisses insaturées » sont familiers — ils indiquent si les groupements R sont saturés (sans doubles liaisons  $C=C$ ) ou insaturés (contenant des doubles liaisons  $C=C$ ) — voir l'encadré p. 29). Les graisses qui contiennent des groupements R avec plusieurs doubles liaisons (par exemple celles qui sont des esters formés à partir d'acide linoléique, que nous avons rencontré au début du chapitre) sont appelées polyinsaturées.

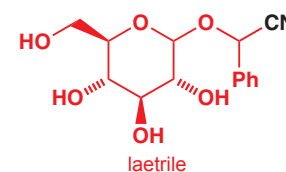
### Les amides ( $R-CONH_2$ , $R^1-CONHR^2$ ou $R^1-CONR^2R^3$ )

Les protéines sont des amides : elles se forment quand le groupement acide carboxylique d'un aminoacide se condense avec le groupement amine d'un autre aminoacide pour former une liaison amide (appelée aussi liaison peptidique). Une molécule de protéine peut contenir des centaines de liaisons amide. En revanche, l'aspartame, un édulcorant artificiel commercialisé sous le nom de NutraSweet®, ne contient que deux aminoacides, l'acide aspartique et la phénylalanine reliés par une seule liaison amide. Le paracétamol est aussi une amide.



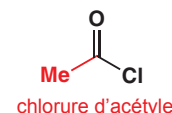
### Les nitriles ou cyanures ( $R-CN$ ) contiennent le groupement cyano $-C\equiv N$

On peut introduire les groupements nitrile dans les molécules en faisant réagir du cyanure de potassium avec des halogénures d'alkyle. Le groupement nitrile organique a des propriétés très différentes de celles du cyanure inorganique mortel : le laetrile, par exemple, est extrait des noyaux d'abricot et a été utilisé autrefois comme médicament anticancéreux.



### Les chlorures d'acyle (chlorures d'acide, $R-COCl$ )

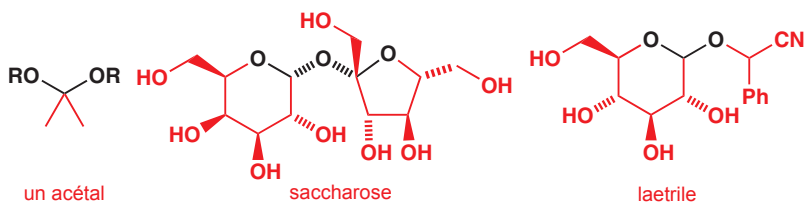
Les chlorures d'acyle sont des composés réactifs utilisés pour préparer les esters et les amides. Ce sont des dérivés des acides carboxyliques où  $-OH$  est remplacé par  $-Cl$ , et ils sont trop réactifs pour exister dans la nature.





## Les acétals

Les acétals sont des composés où deux atomes d'oxygène sont reliés par des liaisons simples au même atome de carbone. De nombreux sucres sont des acétals, ainsi que le laetrile que vous venez de rencontrer.



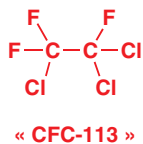
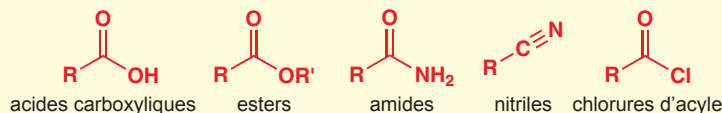
## On peut classer par degré d'oxydation les atomes de carbone qui portent des groupements fonctionnels

### Un hétéroatome est un atome qui n'est ni C, ni H

Vous avez vu qu'un groupement fonctionnel est essentiellement une déviation par rapport à la structure d'un alcane, soit parce que la molécule a moins d'atomes d'hydrogène que l'alcane (alcènes, alcynes) ou parce qu'elle contient un groupe d'atomes qui ne sont ni C, ni H. Un hétéroatome est tout atome d'une molécule organique qui n'est ni C, ni H.

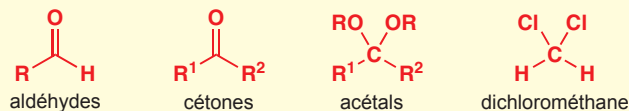
Tous les groupements fonctionnels sont différents, mais certains sont plus différents que d'autres. Par exemple les structures d'un acide carboxylique, d'un ester et d'une amide sont très semblables : dans chaque cas, l'atome de carbone qui porte le groupement fonctionnel est lié à deux **hétéroatomes**, l'une des liaisons étant une double liaison. Vous verrez au chapitre 10 que cette similitude de structure se reflète dans les réactions de ces catégories de composés et dans la manière de les interchanger. Les acides, les esters et les amides peuvent être transformés les uns en les autres par des réactions avec des réactifs simples comme l'eau, les alcools, les amines avec des catalyseurs appropriés. Pour les transformer en aldéhydes ou en alcools, il faut un autre type de réactif, un réducteur (un réactif qui ajoute des atomes d'hydrogène). Nous disons que les atomes de carbone qui peuvent être interchangés sans nécessiter l'emploi de réducteurs (ou d'oxydants) ont le même degré d'oxydation — dans ce cas nous l'appelons « degré d'oxydation de l'acide carboxylique ».

### ● Degré d'oxydation de l'acide carboxylique



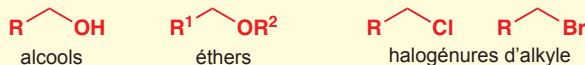
En fait, les amides peuvent aisément être transformées en nitriles par une simple déshydratation (élimination d'eau), et nous devons donc donner à l'atome de carbone des nitriles le même degré d'oxydation qu'à celui des acides carboxyliques, des esters et des amides. Peut-être commencez-vous à voir, entre ces quatre groupements fonctionnels, la similitude structurelle que vous avez utilisée pour leur attribuer leurs degrés d'oxydation ? Dans ces quatre cas, l'atome de carbone fait *trois* liaisons avec des hétéroatomes et une seule avec C ou H. Ce n'est pas le nombre d'hétéroatomes qui importe, mais seulement le nombre de liaisons avec eux. Ayant remarqué cela, nous pouvons également attribuer aux deux atomes de carbone du « CFC-113 », l'un des propulseurs d'aérosols et des réfrigérants nocifs pour l'environnement qui ont endommagé la couche d'ozone de la terre, le degré d'oxydation de l'acide carboxylique.

### ● Le degré d'oxydation de l'aldéhyde



Les aldéhydes et les cétones contiennent un atome de carbone qui fait *deux* liaisons avec des hétéroatomes, ils sont au « degré d'oxydation de l'aldéhyde ». Le dichlorométhane, un solvant courant au laboratoire, a aussi deux liaisons avec des hétéroatomes et contient donc un atome de carbone au degré d'oxydation de l'aldéhyde, comme c'est le cas des acétals.

### ● Le degré d'oxydation de l'alcool

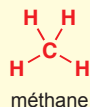


■ Ne confondez pas le degré d'oxydation avec l'état d'oxydation. Le degré d'oxydation est déterminé par le nombre d'hétéroatomes liés au carbone alors que l'état d'oxydation est déterminé par le nombre de liaisons au carbone, y compris celles avec C et avec H. Dans tous ces composés, le carbone a quatre liaisons et est dans l'état d'oxydation +4.



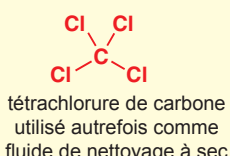
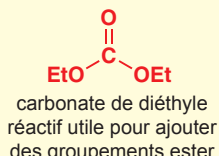
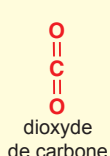
Les alcools, les éthers et les halogénures d'alkyle ont un atome de carbone qui ne fait qu'une seule liaison simple avec un hétéroatome. Nous leur attribuons le « degré d'oxydation de l'alcool », et on les prépare facilement à partir des alcools sans oxydation ni réduction.

### ● Le degré d'oxydation de l'alcane



Nous devons ajouter les alcanes simples, qui n'ont pas de liaisons avec des hétéroatomes, sous la forme du « degré d'oxydation de l'alcane ».

### ● Le degré d'oxydation du dioxyde de carbone



La petite catégorie des composés qui possèdent un atome de carbone qui fait quatre liaisons avec des hétéroatomes est apparentée à  $\text{CO}_2$  et caractérise le degré d'oxydation du dioxyde de carbone.

Les alcènes et les alcynes n'entrent pas facilement dans ces catégories, parce qu'ils n'ont pas de liaisons avec des hétéroatomes. On peut préparer les alcènes à partir des alcools par déshydratation, sans oxydation ni réduction, et on peut donc les placer dans la colonne des alcools. De même, les alcynes et les aldéhydes sont reliés par des réactions d'hydratation/déshydratation sans oxydation ni réduction.

### ● Résumé : les groupements fonctionnels importants et les degrés d'oxydation

Aucune liaison avec des hétéroatomes : degré d'oxydation de l'alcane	Une liaison avec un hétéroatome : degré d'oxydation de l'alcool	Deux liaisons avec des hétéroatomes : degré d'oxydation de l'aldéhyde	Trois liaisons avec des hétéroatomes : degré d'oxydation de l'acide carboxylique	Quatre liaisons avec des hétéroatomes : degré d'oxydation du dioxyde de carbone
<p>alcane</p>	<p>alcools</p> <p>éthers</p> <p>amines</p> <p>halogénure d'alkyle</p> <p>alcènes</p>	<p>aldéhydes</p> <p>cétones</p> <p>acétals</p> <p>alcynes</p>	<p>acides carboxyliques</p> <p>esters</p> <p>amides</p> <p>nitriles</p> <p>chlorures d'acyle</p>	<p>dioxyde de carbone</p> <p>carbonates</p> <p>composés tétrahalogénés</p> <p>urées</p>

## Nommer les composés

Jusqu'ici nous avons beaucoup parlé des composés en les nommant. Un grand nombre des noms que nous avons utilisés (palytoxine, muscone, brevétoxine) sont des noms simples donnés à des molécules compliquées sans s'occuper de la structure réelle ou de la fonction de la molécule — ces trois noms, par exemple, sont tous dérivés de l'organisme duquel le composé a été extrait pour la

première fois. On les appelle **noms triviaux**, non qu'ils soient sans importance, mais parce qu'on les utilise dans les conversations scientifiques courantes.

Ces noms sont excellents pour les composés bien connus qui sont largement utilisés et appelés de la même manière par les chimistes, les biologistes, les médecins, les infirmières et les parfumeurs. Mais il y a plus de 16 millions de composés organiques connus. Ils ne peuvent pas tous posséder des noms simples, et personne ne s'en souviendrait si c'était le cas. Pour cette raison, l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC = International Union of Pure and Applied Chemistry) a développé une **nomenclature systématique**, un ensemble de règles qui permet d'avoir pour chaque composé un nom unique qu'on peut déduire directement de sa structure. Inversement, on peut déduire la structure du nom systématique.

Le problème des noms systématiques, c'est qu'ils ont tendance à être grotesquement imprononçables, sauf pour les molécules les plus simples. Dans l'écriture et la conversation de tous les jours, les chimistes ont tendance à ne pas les respecter et ils utilisent un mélange de noms systématiques et de noms triviaux. Il est néanmoins important de savoir comment les règles s'appliquent. Nous allons examiner la nomenclature systématique, avant d'examiner le langage réel de la chimie.







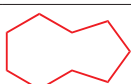
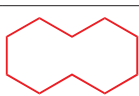
### Nomenclature systématique

Il n'y a pas assez de place pour expliquer ici toutes les règles de nomenclature des composés — elles remplissent plusieurs volumes désespérément ennuyeux et, de toute façon, il n'est pas essentiel de les connaître dans la mesure où les ordinateurs trouveront les noms pour vous. Ce que nous allons faire, c'est d'expliquer les principes de la nomenclature systématique. Vous devez comprendre ces principes parce qu'ils constituent la base des noms utilisés par les chimistes pour la grande majorité des composés, qui n'ont pas de nom trivial.

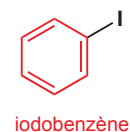
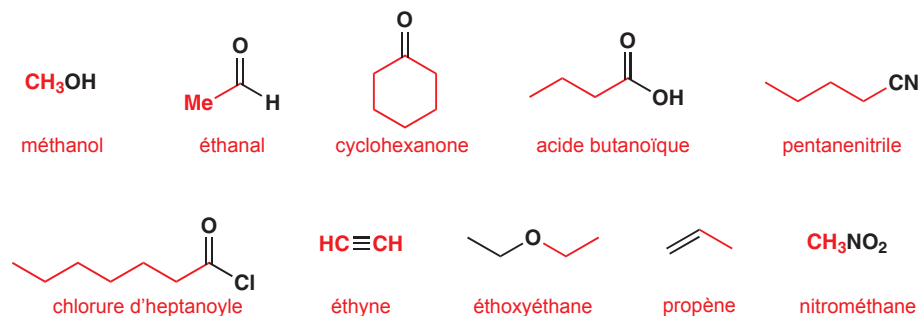
On peut diviser les noms systématiques en trois parties : l'une décrit le squelette hydrocarboné, une autre décrit les groupements fonctionnels et la dernière indique les endroits où les groupements fonctionnels sont fixés au squelette.

Vous avez déjà rencontré les noms de quelques fragments simples du squelette hydrocarboné (méthyle, éthyle, propyle). En ajoutant un atome d'hydrogène à ces fragments alkyle et en remplaçant -yle par -ane, on obtient les alcanes et leurs noms. Vous devez absolument vous rappeler leurs structures.

Noms des squelettes hydrocarbonés

un carbone	méthane	$\text{CH}_4$		
deux carbones	éthane	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$		
trois carbones	propane	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	cyclopropane	
quatre carbones	butane	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	cyclobutane	
cinq carbones	pentane	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	cyclopentane	
six carbones	hexane	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	cyclohexane	
sept carbones	heptane	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	cycloheptane	
huit carbones	octane	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	cyclooctane	
neuf carbones	nonane	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	cyclononane	
dix carbones	décane	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	cyclodécane	

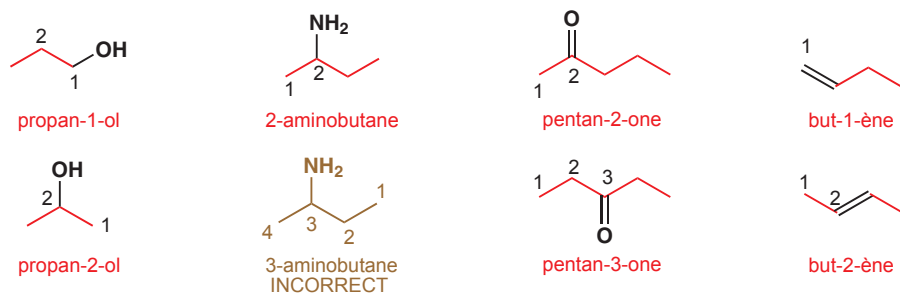
Le nom d'un groupement fonctionnel peut être joint sous forme de préfixe ou de suffixe au squelette hydrocarboné. Quelques exemples sont donnés ci-dessous. Il est important de compter tous les atomes de carbone de la chaîne, même si l'un d'eux fait partie d'un groupement fonctionnel : le pentanenitrile est en fait BuCN.



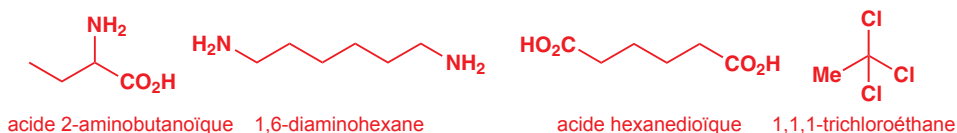
Les composés ayant des groupements fonctionnels liés à un cycle benzénique sont nommés de la même façon.

### On utilise des nombres pour localiser les groupements fonctionnels

On peut parfois inclure un nombre dans le nom pour indiquer l'atome de carbone auquel le groupement fonctionnel est lié. Aucune des molécules de la liste ci-dessus ne nécessitait un nombre — vérifiez que vous pouvez en voir la raison pour chacun d'eux. Lorsqu'on utilise des nombres, on compte les atomes de carbone à partir d'une extrémité. Dans la plupart des cas, on a le choix entre deux nombres (selon l'extrémité à partir de laquelle vous avez compté) ; celui qu'on choisit est toujours le plus petit des deux. Là encore, quelques exemples illustreront ce point. Remarquez à nouveau que certains groupements fonctionnels sont nommés par des préfixes, d'autres par des suffixes et que le nombre se place toujours avant le nom du groupement fonctionnel.



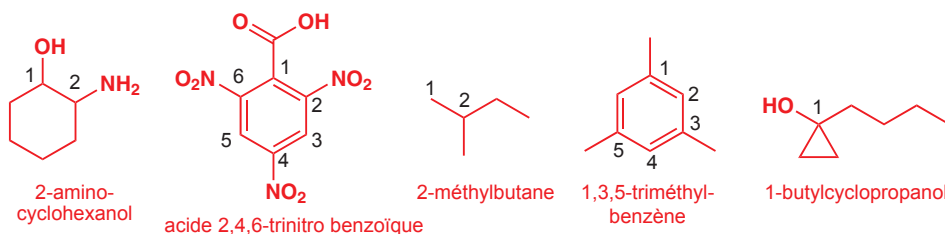
Un seul atome de carbone peut porter jusqu'à quatre groupements fonctionnels : cette limite est atteinte par le tétrabromométhane, CBr<sub>4</sub>. Voici quelques autres exemples de composés ayant plus d'un groupement fonctionnel.



Là encore, les nombres indiquent à quelle distance de l'extrémité de la chaîne carbonée se trouvent les groupements fonctionnels. Notez que nous utilisons di-, tri- et tétra- lorsqu'il y a plusieurs fois le même groupement fonctionnel.

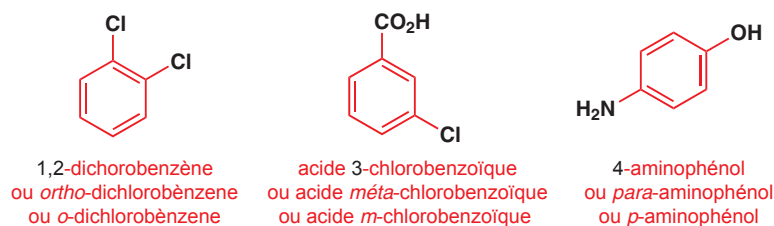
Pour les composés cycliques, il n'y a pas d'extrémité de chaîne, mais nous pouvons utiliser les nombres pour indiquer la distance entre les deux groupements — commencez à l'atome de carbone qui porte l'un des groupements fonctionnels, puis comptez en rond. Ces règles s'appliquent aux squelettes hydrocarbonés qui sont des chaînes ou des cycles, mais de nombreux squelettes sont

ramifiés. Nous pouvons les nommer en traitant les ramifications comme des groupements fonctionnels.



### Ortho, méta et para

Avec les cycles benzéniques substitués, une façon alternative d'identifier les positions des substituants consiste à utiliser les termes *ortho*, *méta* et *para*. Les composés *ortho* sont 1,2-disubstitués, les composés *méta* sont 1,3-disubstitués et les composés *para* sont 1,4-disubstitués. Quelques exemples permettront de comprendre.



■ *ortho*, *méta* et *para* sont souvent abrégés en *o*, *m* et *p*.

Attention ! *Ortho*, *méta* et *para* sont aussi utilisés en chimie pour signifier autre chose : vous pouvez tomber sur l'acide orthophosphorique, des états métastables et le paraformaldéhyde — ils n'ont rien à voir avec les types de substitution des cycles benzéniques.

Les termes *ortho*, *méta* et *para* sont utilisés par les chimistes parce qu'ils sont plus faciles à retenir que les nombres, et ces mots ont une signification chimique. *Ortho* montre que les deux groupements sont proches l'un de l'autre sur le cycle, même s'il arrive que les atomes ne soient pas numérotés 1 et 2. C'est un exemple du fait que les chimistes n'utilisent pas toujours la nomenclature systématique, mais qu'ils reviennent aux termes « triviaux », plus commodes. Nous examinerons les termes triviaux dans le prochain paragraphe.

## Comment les chimistes nomment-ils réellement les composés ?

L'essentiel, lorsqu'on nomme un composé, c'est de communiquer avec d'autres chimistes. La plupart des chimistes sont ravis de communiquer la chimie au moyen de schémas structuraux, et les dessins des structures sont beaucoup plus importants que n'importe quelle nomenclature chimique. C'est pour cette raison que nous avons expliqué en détail le dessin des structures, mais que nous n'avons donné que les grandes lignes de la nomenclature des composés. Les bons schémas sont faciles à comprendre, vite dessinés et difficiles à mal interpréter.

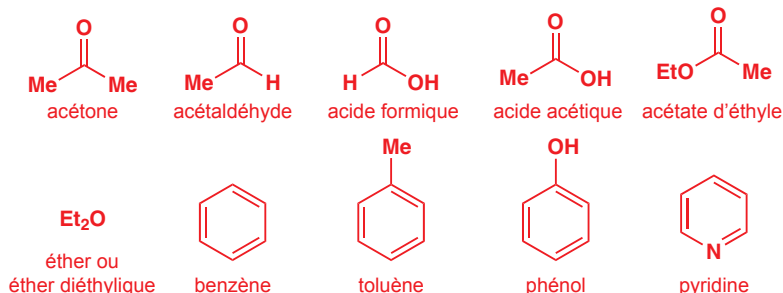
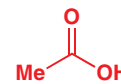
● **Faites toujours un schéma à côté d'un nom, sauf s'il s'agit de quelque chose de très simple, comme l'éthanol.**

Mais nous avons vraiment besoin de communiquer aussi bien oralement que par écrit. Nous pouvons le faire en « principe », en utilisant les noms systématiques. Mais en pratique les noms systématiques complets, sauf ceux des molécules les plus simples, sont beaucoup trop lourds pour être utilisés dans une conférence chimique. Il y a plusieurs alternatives, souvent fondées sur le mélange de noms triviaux et de noms systématiques.

### Les noms des composés simples bien connus et largement utilisés

Quelques composés simples sont appelés par des noms triviaux, non parce que leurs noms systématiques sont compliqués, mais seulement par habitude. Nous les connaissons si bien que nous utilisons leurs noms familiers.

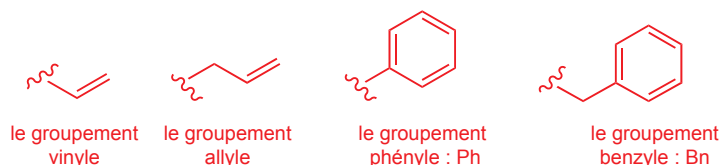
Vous pouvez avoir rencontré le composé de droite auparavant et vous l'avez peut-être appelé acide éthanique, son nom systématique. Mais dans un laboratoire chimique, tout le monde l'appellera acide acétique, son nom trivial. Il en est de même pour toutes ces substances courantes.



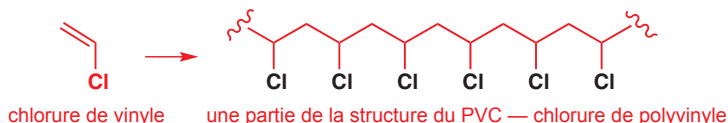
■ Nous ne vous avons pas demandé de vous rappeler les noms triviaux des molécules, mais ces 10 composés sont si importants que vous devez être capable de vous en souvenir. Apprenez-les maintenant.

Les noms triviaux comme ceux-ci sont souvent des noms historiques durables, bien compris, qui sont moins faciles à confondre avec leurs homologues systématiques. « Acétaldéhyde » est plus facile à distinguer de « éthanol » que ne l'est « éthanal ».

Les noms triviaux s'étendent aussi aux fragments de structures qui contiennent des groupes fonctionnels. L'acétone, l'acétaldéhyde et l'acide acétique contiennent tous le groupement acétyl (MeCO-, éthanoyl), en abrégé Ac et les chimistes utilisent souvent ce symbole d'élément organique en écrivant AcOH pour l'acide acétique ou EtOAc pour l'acétate d'éthyle. Les chimistes utilisent des noms particuliers pour quatre fragments parce qu'ils ont une signification aussi bien mécanistique que structurale. Ces fragments sont vinyle et allyle, phényle et benzyle.



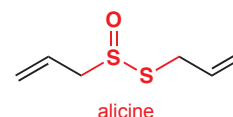
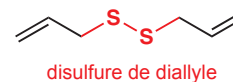
En donnant un nom au groupement vinyle, les chimistes peuvent utiliser des noms triviaux simples pour des composés comme le chlorure de vinyle, le matériau qui se polymérise pour donner le PVC (chlorure de polyvinyle), mais l'importance de ce nom provient surtout de la différence de réactivité (chapitre 15) entre les groupements vinyle et allyle.

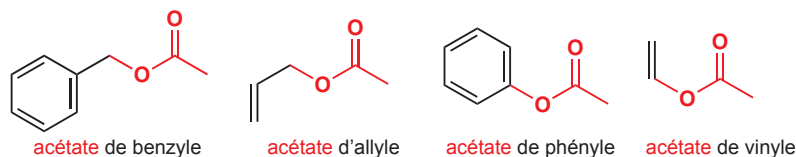


Le groupement allyle tire son nom de l'ail (*Allium*) parce qu'il fait partie de la structure des composés de droite, responsables du goût et de l'odeur de l'ail.

Les groupements allyle et vinyle sont différents en ce que le groupement vinyle est lié directement par un atome de carbone doublement lié C=C, alors que le groupement allyle est lié par un atome de carbone *voisin* de la double liaison C=C. La différence est chimiquement très importante : les composés allyliques sont typiquement assez réactifs alors que les composés vinyliques ne sont pratiquement pas réactifs.

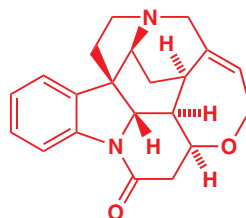
Pour quelque raison, les groupements allyle et vinyle n'ont jamais acquis de symbole d'élément organique, mais le groupement benzyle en a un, qui est Bn. Là encore, il est important de ne pas confondre le groupement benzyle avec le groupement phényle : le groupement phényle est lié par un atome de carbone du cycle, alors que le groupement benzyle est lié par un atome de carbone rattaché au cycle. Les composés phényliques ne sont pas réactifs habituellement alors que les composés benzyliques sont souvent réactifs. Le phényle ressemble au vinyle et le benzyle ressemble à l'allyle. Nous reverrons à la fin de ce chapitre tous les symboles d'éléments organiques que vous avez rencontrés.





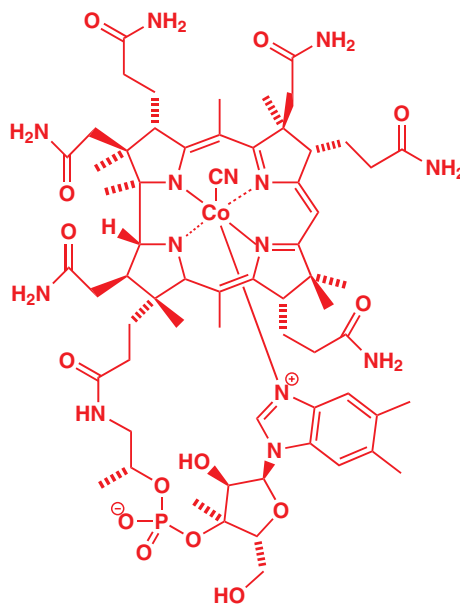
### Les noms de molécules plus compliquées, mais toujours bien connues

On donne toujours des noms triviaux aux molécules compliquées qui ont été isolées à partir de sources naturelles, parce que dans ces cas-là les noms systématiques sont vraiment impossibles ! La strychnine est un poison célèbre qui a tenu la vedette dans de nombreux romans policiers et dont la molécule a une structure magnifique. Tous les chimistes l'appellent strychnine car son nom systématique est pratiquement imprononçable. Deux groupes d'experts de l'IUPAC et de *Chemical Abstracts* ont des opinions différentes sur le nom systématique de la strychnine. La pénicilline, l'ADN et l'acide folique sont d'autres exemples semblables.



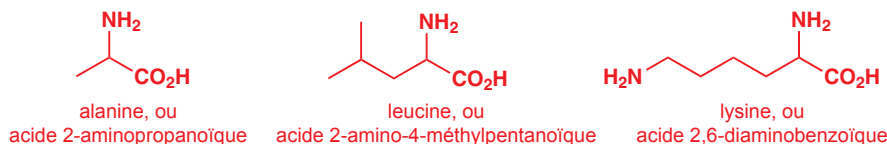
strychnine, ou  
 (1R,11R,18S,20S,21S,22S)-12-oxa-8.17-  
 diazaheptacyclo[15.5.0<sup>1,8</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>15,20</sup>]  
 tétracosa-2,4,6,14-tétraène-9-one (IUPAC)  
 ou  
 4aR-[4a $\alpha$ ,5a $\alpha$ ,8aR\*,15a $\alpha$ ,15b $\alpha$ ,15c $\beta$ ]-  
 2,4a,5,5a,7,8,15,15a,15b,15c-décahydro-  
 4,6-méthano-6H,14H-indolo[3,2,1-ij]oxépino  
 [2,3,4-de]pyrrolo[2,3-h]quinolone  
 (*Chemical Abstracts*)

Mais le champion est la vitamine B<sub>12</sub>, un complexe de cobalt compliqué avec une structure tridimensionnelle d'une grande complexité. Aucun chimiste n'apprendrait cette structure, mais il l'admirerait dans un manuel avancé de chimie organique. Vous le trouverez dans l'index de ces livres sous vitamine B<sub>12</sub> et non sous son nom systématique. Nous ne savons même pas ce que son nom systématique pourrait être et cela ne nous intéresse vraiment pas.

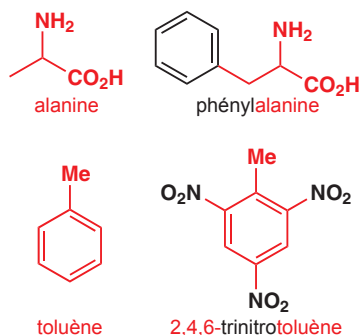


vitamine B<sub>12</sub>, ou...

Même des molécules assez simples mais importantes, comme les aminoacides par exemple, qui ont des noms systématiques relativement faciles à comprendre, sont normalement cités par leurs noms triviaux qui sont, avec un peu de pratique, faciles à retenir et difficiles à confondre. Ils sont donnés au complet au chapitre 23.

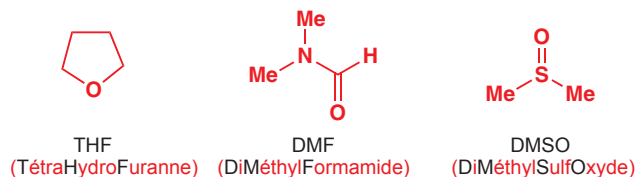


Une façon très subtile d'obtenir de nouveaux noms simples pour les composés peut être de combiner un peu de nomenclature systématique avec la nomenclature triviale. L'alanine est un simple aminoacide qu'on trouve dans les protéines. Ajoutez un groupement phényle, et vous avez la phénylalanine qui est un aminoacide plus complexe qu'on trouve aussi dans les protéines. Le toluène, le nom courant du méthylbenzène peut se combiner (à la fois chimiquement et dans la fabrication des noms des composés !) avec trois groupements nitro pour donner le trinitrotoluène ou TNT, un explosif célèbre.



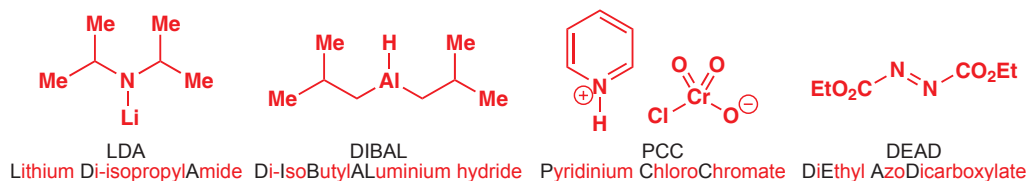
### Les composés désignés par leur acronymes

Certains composés sont désignés par leurs acronymes, des versions raccourcies de leur nom systématique ou de leur nom trivial. Nous venons de voir que TNT est une abréviation de TriNitroToluène, mais l'usage le plus courant des acronymes sert à définir des solvants et des réactifs utilisés tout le temps. Vous rencontrerez ces solvants plus loin dans ce livre.



■ Nous ne vous avons pas demandé de vous rappeler les noms triviaux des molécules, mais ces 10 composés sont si importants que vous devez être capable de vous en souvenir. Apprenez-les maintenant.

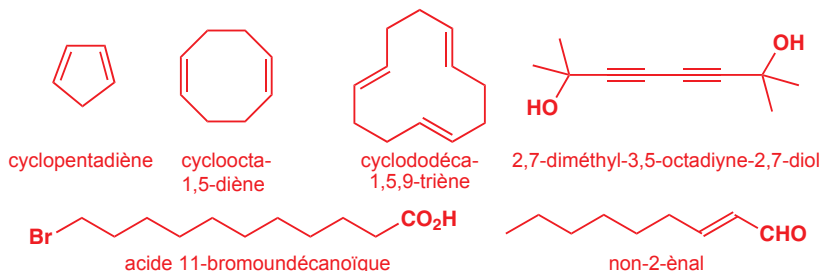
Les réactifs ci-dessous sont habituellement désignés par leur acronyme et leurs fonctions seront présentées dans d'autres chapitres si bien que vous n'avez pas besoin de les apprendre maintenant. Vous pouvez remarquer que certains acronymes dérivent de leur nom trivial et d'autres de leur nom systématique, le tout en anglais.



### Les composés pour lesquels les chimistes utilisent les noms systématiques

Vous pouvez être surpris d'entendre dire que des chimistes qui pratiquent la chimie organique utilisent des noms systématiques après ce que nous venons de décrire, mais ils le font ! Les noms systématiques commencent avec les dérivés du pentane ( $C_5H_{12}$ ) puisque le préfixe *pent-* signifie cinq, alors que *but-* ne signifie pas quatre. Les chimistes désignent les dérivés simples des composés

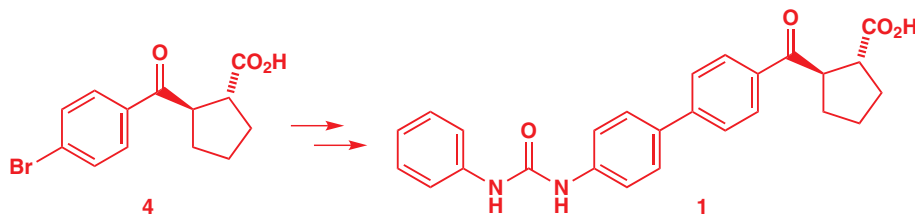
à chaîne ouverte et cycliques ayant de 5 à environ 20 atomes de carbone par leurs noms systématiques, à condition qu'il n'existe pas de nom trivial usuel. Voici quelques exemples.



Ces noms contiennent une syllabe qui vous donne la taille du squelette : penta- pour  $C_5$ , octa- pour  $C_8$ , undéca- pour  $C_{11}$ , et dodéca- pour  $C_{12}$ . On peut aisément trouver ces noms à partir des structures et, ce qui est plus important, le nom vous donne une idée claire de la structure. L'un d'entre eux pourrait vous arrêter et vous faire réfléchir un peu (lequel ?), mais les autres sont clairs, même si vous les entendez sans pouvoir regarder un schéma.

### Des molécules compliquées sans noms triviaux

Quand les chimistes fabriquent de nouveaux composés au laboratoire, ils publient la méthode utilisée dans un journal de chimie, en donnant dans la partie expérimentale leurs noms systématiques complets, si longs et lourds que puissent être ces noms. Mais dans le texte de l'article et dans les conversations au laboratoire sur les composés qu'ils ont préparés, ils les appelleront simplement « l'amine » ou « l'alcène ». Tout le monde sait de quelle amine ou de quel alcène il s'agit parce qu'à un certain point, ils se souviennent d'avoir vu une structure chimique du composé. C'est la meilleure stratégie pour parler d'à peu près n'importe quelle molécule : dessinez sa structure, puis donnez au composé un « nom-étiquette » comme « l'amine » ou « l'acide ». À l'écrit, il est souvent plus facile de donner à chaque structure chimique un numéro. Pour illustrer ce que nous voulons dire, parlons de la synthèse récente d'un médicament.



Ce médicament potentiellement anti-obésité, qui pourrait vaincre la résistance à l'insuline chez les diabétiques, a été récemment synthétisé dans les Laboratoires Abbott à partir du simple intermédiaire 4. Dans le travail publié, le médicament est appelé « un inhibiteur sélectif de la DGAT-1 », mais cela ne nous dit pas grand-chose. Dans le texte de l'article, ils le nomment composé numéro 1. C'est vraiment plus pratique que son nom systématique : acide *trans*-(1*R*,2*R*)-2-(4'-(3-phényluréido)biphénylcarbonyl)cyclopentanecarboxylique. Ils appellent l'intermédiaire plus simple « le cétoacide 4 » ou « le bromure d'aryle 4 » ou « l'acide libre » selon l'aspect de sa structure qu'ils veulent souligner. Notez que dans les deux cas, un schéma simple de la structure est donné avec son numéro.

### Comment devez-vous nommer les composés ?

Alors, comment devez-vous nommer un composé ? Cela dépend vraiment des circonstances, mais vous n'aurez pas tort si vous suivez l'exemple de ce livre. Nous utiliserons pour les composés les noms que les vrais chimistes utilisent. Il n'est pas nécessaire d'apprendre maintenant tous les noms





# Index

3TC voir Lamivudine

## A

A valeur 375

A, facteur pré-exponentiel 257

AA voir aminohydroxylation asymétrique

absinthe 1156

absorption dans l'ultra-violet, pour la détection en HPLC 1111

abstraction des radicaux 572-3, 972-3

abstraction, de l'hydrogène 972-3  
radicalaire 572-3, 972-3

accepteurs de Michael 623 voir aussi composés  
carbonylés  $\alpha,\beta$ -insaturés

amides insaturées comme — 610

avec des groupements *exo*-méthylène 609

composés nitrés comme — 610-11

exemples d' — 800, 615, 609-10

nitriles insaturés comme — 610

réaction avec les nitronates 623

acolade, pour le dessin des structures a628

ACE (enzyme de conversion de l'angiotensine)  
inhibiteurs 1140-1

acétaldéhyde (éthanal) 28

énolisation de l' — 615

$pK_a$  de l' — 176

réaction avec l'ammoniac pour faire une  
pyridine 758

utilisation du nom trivial 37

acétals 222, 234-8, 247

à partir des orthoesters 248

acycliques, conformation 804

acycliques, effets stéréoelectroniques 804

analyse rétrosynthétique des — 715

comme groupe protecteur 228, 548-9, 1175

comme groupement fonctionnel 32

conversion en éther d'énol 467-8

cycliques, conformation 835

cycliques, effets stéréoelectroniques dans  
l'hydrolyse 800-1

dans la nature 229

dans les réarrangements de Claisen 911-12

des esters 248

formation

catalyse acide de la — 224-8

chez les sucres 1141

comparaison avec la formation de l'imine  
233

contrôle thermodynamique de la — 808,  
835

difficulté de la — 226

hydrolyse 227, 247

catalyseurs acides de l' — 224-8

étape  $S_N1$  de l' — 338-9

hydrolyse par catalyse acide spécifique/géné-  
rale des — 1059

par réaction du benzaldéhyde avec les 1,3-diols  
808

spirocétals 803

stabilité des — cycliques 227-8, 247-8

acétals cycliques, synthèse et stabilité 227-8, 247-8

acétals de cétène, par élimination E2 387

dans l'addition conjuguée 609

acétals de cétène silylés 609

acétaminophène voir paracétamol

acétate, comme base faible en catalyse 263

dans la synthèse des acides gras 1162

acétate d'allyle, par réaction électrocyclique du  
cyclopropane 928

acétate d'éthyle 37

dans la condensation de Claisen 641

acétate d'isopentyle, parfum de l' — 31

acétoacétate, dianion, alkylation régiosélective  
601

décarboxylation 597

en rétrosynthèse 708

acétoacétate de méthyle, spectre de RMN- $^1H$  276

acétoacétate d'éthyle, alkylation de l' — 596

comme équivalent d'énol spécifique 629

dans l'annélation de Robinson 639

synthèse de l' — par condensation de Claisen  
642

acétone

bromation 461-4

comme solvant pour  $S_N2$  345, 357

dans l'aldolisation 615

$pK_a$  176

spectre de RMN- $^{13}C$

utilisation du nom trivial 37

acétonitrile, comme ligand dans les complexes de  
Pd(II) 1070

$pK_a$  585

acétylacétone, énolisation de l' — 458

acétylation, catalyse basique générale dans l' —  
263, 1057-8

acétylcoenzyme A (acétylCoA) 1135-5

biosynthèse des acides gras, des polycétides,  
des terpènes et des stéroïdes à partir de  
l' — 1161-7

dans la synthèse de l'acide citrique 1153

acétylène, comme diérophile dans la réaction de  
Diels-Alder 881

déprotonation de l' — avec l'amidure de  
sodium 170-1, 187

déprotonation de l' — avec les bases fortes 170-1,  
187

$pK_a$  170, 187

acétylure de lithium, par déprotonation de  
l'éthyne 189

acétylure de sodium, par déprotonation de l'acéty-  
lène 171, 187, 189

achiral 303-4

acide 165, 180

de Brønsted 165, 180

de Brønsted chiral, utilisation en catalyse  
asymétrique 1180

de Lewis 180-1

acide clavulanique, structure 790

2,4-D voir acide 2,4-dichlorophénoxyacétique

acide 2,4-dichlorophénoxyacétique (2,4-D) 481,  
696, 697

acide 2-oxopropanoïque (acide pyruvique) 1153-4

acide 3-oxobutanoïque voir acide acétoacétique  
acide acétique 28

comme acide faible 166

force des liaisons dans l' — 207

$pK_a$  169, 172, 176

spectre de RMN- $^{13}C$  59

spectre de RMN- $^1H$  270-1n 283, 59-60

utilisation du nom trivial 37

acide acétoacétique 596

acide adipique voir acide hexane-1,6-dioïque

acide anthranilique, diazotation 893

acide arachidonique 146, 1161, 1163

acide ascorbique 6 voir aussi vitamine C

comme dérivé du glucose 1146

dans le traitement du scorbut 1141

acide aspartique 555, 1104, 1118, 1119

acide benzènesulfonique 476-7

acide benzoïque, comme conservateur 165

spectre IR de l' — 67

acide bongkrekiue 193

acide caféique 1155

acide caféylquinique 1154-5

acide chloreux ( $HClO_2$ ),  $pK_a$  172

acide chlorhydrique, force dans l'eau 166

acide chlorique ( $HClO_3$ ),  $pK_a$  172

acide chlorosulfonique, réaction avec le toluène  
485-6

acide chromique 194

acide chrysanthémique 25, 664

spectre de RMN- $^1H$  292-3, 815

acide chrysanthémique *cis*, couplage en RMN- $^1H$   
815

acide citrique 31, 1134-5

cycle de l' — 1135, 1151-3

acide clavicipitique 1098-9

acide conjugué 167

acide de Brønsted 165, 180

chiral, utilisation en catalyse asymétrique 1180

acide de Brønsted chiraux, utilisation en catalyse  
asymétrique 1180

acide de Feist, détermination de structure de l' —  
318-19

acide de Lewis 180-1

catalyseur ; pour l'énolisation 461

dans la coupure des éthers d'aryle et d'alkyle  
354

dans la réaction de Diels-Alder 891

dans la réaction éne d'Alder 895

dans l'addition conjuguée des éthers d'énol  
silylés 608-9

dans l'alkylation  $S_N1$  des éthers d'énol  
silylés 595

dans les aldolisations 626

dans les réactions de Friedel et Crafts 477

dans les réactions des allylsilanes 676

pour l'ouverture du cycle des éthers  
cycliques 794

chlorure d'aluminium 180-1

chlorure de diéthylaluminium 1108

exemples courants d' — 180-1

sélectif pour les halogènes, oxyde d'argent  
comme — 934

trifluorure de bore 180

- acide de Meldrum, structure et  $pK_a$  1090  
 acide désoxyribonucléique 1136-8 *voir aussi* ADN  
 acide difluoroacétique,  $pK_a$  176  
 acide dihydrofolique 753  
 acide eicosa-8,11,14-triénoïque 1163  
 acide et anhydride camphorique 841  
 acide éthanoïque *voir* acide acétique  
 acide éthylènediaminetétraacétique *voir* EDTA  
 acide fluoroacétique,  $pK_a$  de l'— 176  
 acide folique, structure et synthèse biologique 753-4  
 acide formique 37  
   comme nucléophile faible et comme solvant 145-6  
   comme réducteur et source d'hydrogène 716, 1115-17  
 acide fumarique 105, 311  
 acide glutamique 555, 1104  
   dans le glutathion 1140  
 acide gras insaturé 1148, 1161-3  
 acide hexadécanoïque (acide palmitique) 121  
 acide hexanedioïque 35  
   par ozonolyse du cyclohexène 444  
   structure radiocristallographique du — 44  
 acide hypochloreux (HClO),  $pK_a$  de l'— 172  
 acide hypophosphoreux, dans les réactions radicalaires 1001-2  
 acide lactique 28, 209, 309, 311, 1105  
   comme produit de départ en synthèse asymétrique 872-3, 1107  
   par réduction de l'acide pyruvique par NADH 1150  
   RMN-<sup>1</sup>H de l'ester méthylque 275  
   spectre de RMN-<sup>13</sup>C 54, 56  
 acide laurique 1161  
 acide linoléique 17, 536, 1161, 1163  
   structure radiocristallographique 18  
 acide linoléique conjugué 5  
 acide linoléique 536, 1161, 1163  
 acide lipoïque, spectre de RMN-<sup>13</sup>C 409  
 acide lysergique, diéthylamide *voir* LSD  
 acide maléique 105  
   structure et point de fusion 311  
 acide malique 31, 1105  
 acide malonique 596, 630  
 acide mandélique 310, 1105  
   à partir du benzaldéhyde 213-4  
   en synthèse asymétrique 322-3  
 acide *mé*ta-chloroperbenzoïque *voir m*-CPBA  
 acide méthanesulfonique,  $pK_a$  de l'— 173  
 acide mévalonique 1161, 1165-7  
 acide multicolanique 645  
 acide myristique (acide tétradécanoïque) 211  
 acide neuraminique 1175  
 acide nicotinique 730  
   chloration de l'— 730  
 acide niflumique, synthèse 730  
 acide nitreux, dans la nitrosation des énols 464-5  
 acide nitrique, pour la coupure oxydante du camphre 841  
   dans l'oxydation des dihydropyridines 783  
 acide octadécanoïque (acide stéarique) 212  
 acide oléique 536, 1148, 1161, 1163  
 acide palmitique (acide hexadécanoïque) 212, 1161  
 acide pantothénique 1152  
 acide perchlorique (HClO<sub>4</sub>),  $pK_a$  de l'— 172  
 acide phosphorique, RMN-<sup>1</sup>H 416  
   catalyseur dans les acylations de Friedel et Crafts 494  
   catalyseur des éliminations E1 des alcools 389  
 acide picrique (2,4,6-trinitrophénol) 176  
 acide polyphosphorique (PPA) 777  
 acide propanedioïque *voir* acide malonique  
 acide propanoïque, comme catalyseur pour l'hydrolyse des orthoesters 911  
 acide pyruvique (acide 2-oxopropanoïque) 28, 229, 1134-5, 1153-4  
   conversion en alanine par amination réductrice 235  
   réduction par NADH pour former l'acide (S)-(+)-lactique 1150  
 acide quinique 1155, 1175  
 acide ribonucléique *voir* ARN  
 acide salicylique, synthèse et spectre de RMN-<sup>13</sup>C 409, 481-2  
 acide shikimique 1154-6, 1163  
   dans la synthèse de l'oseltamivir (Tamiflu) 1175  
   spectre de RMN-<sup>13</sup>C de l'— 409  
   voie de l'— 1154-6  
 acide stéarique (acide octadécanoïque) 121, 236, 1161  
 acide sulfurique, comme déshydratant 637  
   dans la catalyse de l'élimination E1 des alcools 389  
   dans l'élimination E1 383-4  
    $pK_a$  de l'— 170  
   pour l'hydrolyse des nitriles en acides carboxyliques 586  
 acide tartrique 31, 317-18, 1105  
 acide téréphthalique 210  
 acide tétradécanoïque (acide myristique) 211  
 acide tétrahydrofolique 754  
 acide thioacétique, spectre de RMN-<sup>13</sup>C *voir* acide lipoïque  
 acide toluènesulfonique (PTSA, TsOH, acide tosiq) 227, 389, 485, 627  
 acide trifluoroacétique, spectre de RMN-<sup>13</sup>C 416-17  
    $pK_a$  de l'— 176  
 acide trifluoroperacétique *voir* acide peroxotrifluoroacétique  
 acide urique 750-1  
 acides 2-arylpropioniques 324  
 acides au carbone,  $pK_a$  des — 176-7, 237  
 acides carboxyliques, déplacements chimiques du carbonyle en RMN-<sup>13</sup>C 408-9  
   à partir des alcools 546  
   à partir des aldéhydes 546  
   à partir des nitriles 214, 586  
   à partir des organométalliques et du dioxyde de carbone 190-1  
   acylation des — 651-2  
   alkylation des — 589-90  
   comme groupement fonctionnel 31  
   conversion en chlorures d'acyle 214-15, 730  
   enediols à partir des — en milieu acide 456  
   énolates à partir des — 455  
   extension de chaîne par réaction de Arndt-Eistert 1021  
   inertie vis-à-vis des nucléophiles 207  
   par décarboxylation des dérivés maloniques 596  
   par hydrolyse des amides 212-13  
   par hydrolyse des esters 209-10  
   par oxydation des alcools 195  
   par ozonolyse des alcènes 443-4, 907  
   par réarrangement de Wolff 1021  
   protection des — 555-7  
   réaction avec le diazométhane 1003-4  
   réaction avec les alcools en catalyse acide 308  
   réarrangement en amines de Curtius 1022  
   réduction en alcools 531-2  
   spectre IR des — 67-8  
   substitué par un C tertiaire, par réarrangement de Favorskii 952-3  
   tautomérie des — 451  
    $\gamma,\delta$ -insaturés, par réarrangement de Ireland-Claisen 914  
 acides cycloalcanecarboxyliques, synthèse 598  
 acides endiandriques 925-6  
 acides et bases azotés 174  
   comparaison avec les bases oxygénées 177  
 acides et esters boroniques, dans le couplage de Suzuki 1085-7  
 acides gras 17, 211-12, 1161  
   biosynthèse 1161-3  
   insaturés 1162-3  
 acides gras saturés 1161  
 acides inorganiques,  $pK_a$  des — 170  
 acides nucléiques 1134-9  
 acides organiques courants,  $pK_a$  des — 172-3  
 acides sulfoniques 659, 476-7 *voir aussi* acide toluène sulfonique, acide méthanesulfonique  
   dans la substitution aromatique régiocontrôlée 565  
   par sulfonation des composés aromatiques 485-6  
 acidité *voir*  $pK_a$   
   des composés carbonylés 595  
   résumé des facteurs affectant l'— 171  
 acifran, synthèse 646  
 acridine 750  
 acroléine, spectre de RMN-<sup>13</sup>C 77  
   addition conjuguée sur l'— 502, 606  
   dans la synthèse de la quinoléine 782  
   orbitales moléculaires de l'— 502  
 acronymes comme noms de composés 39  
 acrylate d'éthyle, spectre de RMN-<sup>1</sup>H 299  
 acrylonitrile, comme électrophile dans les réactions d'addition conjuguée 510  
   comme accepteur de Michael dans l'addition conjuguée 610, 612  
 activité optique 309-10  
 acyclovir (Zovirax) 1138  
 acylation, sur le carbone 640-55  
   catalysée par la DMAP 726  
   chimiosélective (N contre O) 529, 546-7  
   de Friedel et Crafts 492-4  
   de l'azote de l'indole 779  
   des acides carboxyliques libres 651-2  
   des alcools 198-9  
   des aza-énolates, régiosélectivité 650  
   des cétones 649, 651  
   des énamines 650  
   des énolates 641

- contrôle par des équivalents d'énol spécifiques 648-52  
 problèmes de l'— 641  
 des hétérocycles azotés saturés 791, 793  
 des réactifs de Grignard et des organolithiens 218  
 du pyrrole par la réaction de Vilsmeier 733-4  
 acyloïne, réaction 983-4  
 avec le chlorure de triméthylsilyl (TMSCl) 983-4  
 intramoléculaire 984  
 addition conjuguée **499-511**  
 asymétrique 1127-9  
 attaque axiale des cycles à six chaînons 829-32  
 auxiliaires chiraux pour l'— 1113  
 catalyse basique de l'— 503  
 comme déconnexion 1,5, analyse rétrosynthétique de l'— 719  
 contre addition directe (addition 1,2) 504-7  
 effet de la structure 505-6  
 effet des conditions réactionnelles 504-5  
 effet du nucléophile 506-9  
 contrôle cinétique ou thermodynamique 504-5  
 dans la synthèse des hétérocycles saturés 762, 812-13  
 de l'ion hydroperoxyde 513-14  
 des aminoacides protégés 610  
 des composés 1,3-dicarbonylés 606-7, 762  
 des énamines 608  
 des énolates **605-13**  
 contrôle thermodynamique dans l'— 605-6, 607  
 énolates de lithium 607  
 énolates des métaux alcalins 607  
 régiosélectivité dans l'— 605-6  
 substituants stabilisateurs d'anions pour promouvoir l'— 610  
 des éthers d'énol silylés 608-9  
 des nitroalcanes 611  
 des radicaux alkyle 998-9  
 des sulfones allyliques 664  
 diastéréosélective, sur les cycles à cinq chaînons insaturés 834-5  
 du borohydrure de sodium 503  
 du butyllithium comme nucléophile 505-6  
 du cyanure 504-5, 721  
 du tétrazole 775  
 équilibration des alcènes par — 680  
 éthers d'énol silylés par — 508  
 orbitales moléculaires de l'— 502-3, 889  
 régiosélectivité de l'— 581-2  
 relation 1,3 dans l'— 705  
 résumé des facteurs de contrôle 509-10  
 rôle des sels de cuivre(I) 508-9  
 séquence de réactivité 506  
 solvant pour l'— 503  
 suivie d'une alkylation 603-5  
 sur les composés nitrés insaturés 511, 610-11, 904  
 sur les énones 504, 603-5  
 sur les nitriles 510, 610  
*tert*-butylate de potassium comme base pour l'— 607  
 vitesse de réaction 504-5  
 addition conjuguée asymétrique 1127-9
- addition de Michael 500 *voir aussi* addition conjuguée  
 axiale, dans les cycles à six chaînons 831-2  
 catalysée par le palladium 1092  
 dans la synthèse des hétérocycles saturés 812  
 addition électrophile, comparaison du benzène et du cyclohexène 474  
 de l'eau sur les alcènes 444-5  
 du brome sur les alcènes bicycliques condensés 844  
 régiosélectivité de l'— 433-5  
 stéréosélectivité de l'— 852  
 sur les alcènes **427-48**  
 résumé 447  
 stéréosélectivité de l'— 439, 865-8  
 stéréosélectivité de l'— 439-42  
 stratégies pour le régiocontrôle 570  
 sur les alcènes cycliques, diastéréosélectivité de l'— 835-6  
 sur les diènes 435-6  
 régiosélectivité de l'— 579  
 sur les énols 464-5  
 addition nucléophile, diastéréosélective 855, 864-5  
 dans l'attaque des cycles à quatre chaînons 833  
 dans les cétones pontées, face d'attaque 840  
 effet de la chélation sur l'— 864-5  
 équatoriale ou axiale dans les cycles à six chaînons 825-32  
 modèle de Felkin-Anh pour l'— 859-60  
 pseudo-équatoriale ou pseudo-axiale dans les cyclopentanones 834  
 sur les composés carbonylés chiraux 858-65  
 addition nucléophile, sur les alcènes conjugués avec des groupements carbonyle *voir* addition conjuguée  
 sur le benzyne 523-6  
 sur les alcènes électrophiles **498-514**  
 sur les carbonates allyliques, catalysée par le palladium 1090  
 sur les époxydes vinyliques 1090  
 sur les éthers d'énol 468  
 sur les groupements carbonyle **125-40**  
 sur les groupements carbonyle conjugués 489  
 addition oxydante 184-5, 1073-4  
 addition radicalaire, méthode bore-oxygène 998-9  
 des carbènes triplets sur les alcènes 1015  
 effets de concentration dans l'— 994-5  
 effets des orbitales frontières dans l'— 995-6  
 liaisons C—C par — 992-9  
 méthode à l'étain 993-6  
 pour la formation des liaisons carbone-carbone 993-4  
 régiosélectivité de l'— 571-2, 574  
 sur l'acrylonitrile 993-4  
 sur les alcènes 571-2, 971, 973, 992-7  
 addition  
 1,4 — (*voir* addition conjuguée)  
 contrôle de l'— conjuguée par rapport à l'— directe 605-6  
 de l'eau au groupement carbonyle 133-5  
 des alcools aux composés carbonylés 136-7  
 des radicaux alkyle aux alcènes, méthode à l'étain 993-6  
 des radicaux alkyle aux alcènes, méthode à l'étain, résumé 996  
 des réactifs de Grignard et des organolithiens sur les composés carbonylés 132-3, 182, 187, 190-4, 216  
 oxydante 184-5
- adénine 750, 1135-6  
 dans la synthèse de l'aristéromycine 1091  
 adénosine diphosphate *voir* ADP  
 adénosine monophosphate *voir* AMP  
 adénosine triphosphate *voir* ATP  
 adénosine, comme nucléoside 1135-6  
 adénylate cyclase 1139  
 adipate de diéthyle 245  
 AD-mix 1124  
 ADN (acide désoxyribonucléique) 80, 1136-8  
 et ARN, stabilité comparée 1138-9  
 ADP (adénosine diphosphate) 1154  
 adrénaline (épinéphrine) 314  
 aflatoxine B<sub>1</sub> 432-3, 817  
 AFM *voir* microscopie de force atomique  
 agent de transfert diazo 1007  
 agents alkylants 225 *voir aussi* alkylation  
 agents anticancéreux 12  
 agents d'époxydation 429-33, 513-14  
 agents silylants, dans les réactions d'addition conjuguée 508  
 agoniste, dans la conception des médicaments 178  
 agrumes, parfum des — 28  
*a<sub>H</sub>*, constante de couplage en RPE 976  
 AIBN (azobisisobutyronitrile) 972  
 comme amorceur de l'homolyse de l'hydrure de tributylétain 991-2  
 réactivité des radicaux obtenus avec l'— 996  
 ail, goût et odeur 37  
 aki 1016  
 alanine 16, 308, 554, 1104  
 (R)(D)-alanine, dans les parois cellulaires bactériennes 308, 1141-2  
 biosynthèse 235  
 spectre de RMN-<sup>1</sup>H du dérivé *N*-benzylique 833  
 synthèse racémique au laboratoire (synthèse de Strecker) 307-8  
 alcaloïdes **745, 1156-61**  
 indole 745  
 papavérine 755  
 quinquina, dans les réactions de DA 1123-6  
 synthèse des — 1156-61  
 alcaloïdes des Solanacées 1156  
 alcaloïdes du quinquina, dans la réaction DA 1123-6  
 alcaloïdes indoliques 745  
 alcaloïdes isoquinoliniques 1159-61  
 alcanes 28  
 bromation 988-9  
 chaleurs de combustion 367-8  
 chloration 986-8  
 liaisons et orbitales moléculaires des — 100  
 longueur de liaison C—C dans les — 295  
 région du spectre de RMN-<sup>1</sup>H 272-6  
 alcène en tête de pont, par réarrangement de Cope 914  
 impossibilité 390, 914  
 alcènes  
 à partir des alcyne 543  
 addition électrophile stéréosélective sur les — 439  
 addition électrophile sur les — **427-48**  
 interactions des orbitales 428-9  
 régiosélectivité 433-5  
 résumé 447

- addition radicalaire des halogénures d'alkyle sur les — 992-6
- additions électrophiles stéréospécifiques sur les — 440-1, 853-4
- analyse rétrosynthétique des — 707
- bromation 127-9
- comparaison avec la bromation des énols 461
  - comparaison de la régiochimie radicalaire et ionique 573
  - par un mécanisme ionique 971
  - preuve du mécanisme 440-1
  - stéréospécificité de la — 440-1
  - stéréospécificité et stéréosélectivité de la — 836, 853
- bromation radicalaire allylique 990
- bromation radicalaire des — 971, 973
- chiraux, attaque électrophile stéréosélective sur les — 865-7
- comme diénophiles dans les réactions de Diels-Alder 881
- comme électrophiles 498-514
- tableau résumé des réactions 526
- comme nucléophiles 118, 427-28
- complexation avec le mercure 444-5
- conjugués *voir aussi* composés carbonyles  $\alpha,\beta$ -insaturés
- avec les groupements carbonyle, effets des — 498-503
  - effets des conditions réactionnelles sur la réactivité 489
- coordinés au palladium, attaque nucléophile sur — 1096-8
- couplage allylique en RMN-<sup>1</sup>H 304
- couplage avec les halogénures/triflate organiques dans la réaction de Heck 1079-81
- couplage en RMN-<sup>1</sup>H 415
- coupure oxydante des — 443-4, 906-7
- cycliques, couplages en RMN-<sup>1</sup>H 814
- couplage allylique (<sup>4</sup>J) 814-15
  - par la réaction intramoléculaire de McMurry 983
  - stéréosélectivité de l'époxydation 848, 850-1, 855
- cycloaddition [3+2] avec les oxydes de nitrile 903
- cyclopropanation de Simmons-Smith des — 1017
- dans la réaction ène d'Alder 894-5
- dans les cycles, diastéréosélectivité des réactions 835-6, 842, 844-5
- détermination de la géométrie, par NOE 799-800
- différence d'énergie entre *E* et *Z* 265
- dihydroxylation 1123-6
- électrophiles 498-514
- tableau résumé des réactions 526
- époxydation des — 429-33, 513-14
- asymétrique 1120-3
  - avec *m*-CPBA 430-2
  - effet des substituants 431-2
  - électrophile, avec les peracides 429-33
  - mécanisme 430
  - nucléophile, avec l'hydroperoxyde 513
  - régiosélectivité 431-2
  - stéréosélectivité 840-1, 856
  - stéréospécificité 430-1, 514, 854-5
- époxydation stéréosélective des — 866-7
- état excité, orbitale moléculaire de l'— 897
- formation sélective de *E* ou *Z voir* géométrie des alcènes
- formation stéréosélective 677-93 *voir aussi* géométrie des alcènes
- formation stéréospécifique, à partir de réactions d'élimination E2 853
- géométrie *voir* géométrie des alcènes
- HOMO et LUMO des — dans Diels-Alder 886-91
- hydratation des — 444-5
- régiosélectivité 444-7
  - via les boranes 446-7
- hydroboration des — 446-7
- hydrobromation des — 118-19, 433-4
- comparaison de la régiochimie radicalaire et ionique 571
- hydroformylation des — par le procédé OXO 1077
- hydrohalogénéation des — 433-5
- interconversions des groupements fonctionnels des — 707
- isomères des — 105
- isomérisation des — en milieu acide 254, 264-6
- isomérisation des —, acido-catalysée 434-5
- par hypodalladation-déshypodalladation 1084-2
  - pour le régiocontrôle 570
- liaisons et orbitales moléculaires des — 100-1
- longueur de la liaison C-C 295
- oxydation de Baeyer Villiger en présence d'— 954-5
- oxydation de Wacker des — pour former des cétones 1096
- par élimination 382-4
- à partir des alcools 389
  - à partir des halogénures d'alkyle 385-8
  - des sélén oxydes 686
  - des sulfoxydes 684-5
- par la réaction de McMurry des cétones 982-3
- par migration dans les carbènes 1019
- par réduction des alcynes 537
- participation du groupe voisin par les — 935
- photoisomérisation des — 105
- préférence pour la position sur les cycles 570
- réaction avec les carbènes pour former des cyclopropanes 1013-18
- avec la NBS et l'alcool ou l'eau 441-2
  - avec le sulfure d'hydrogène 434-5
  - avec le tétraoxyde d'osmium pour former des diols 442-3, 905-6
  - avec les halogénures d'hydrogène 434-5
- réaction radicalaire avec HBr 984-5
- réduction asymétrique catalytique 1117-19
- région des — en RMN-<sup>1</sup>H 277-81
- résumé des effets stabilisants sur les — 405
- riches en électrons et pauvres en électrons, RMN-<sup>1</sup>H des — 280-1
- spectre IR des — 70
- spectres de RMN des — 281
- substitués, par catalyse au palladium 1096
- synthèse régio- et stéréosélective avec les vinylsilanes 673-4
- tête de pont, du réarrangement de Cope 914
- vitesse de bromation 437-8
- alcènes *cis*, à partir des alcynes 537
- alcènes électrophiles 498-514
- alcool allylique, spectre de RMN-<sup>13</sup>C 62
- alcool de l' $\alpha$ -caryophyllène, synthèse par un réarrangement d'extension de cycle 944-5
- alcool déshydrogénase du foie 1150
- alcool propargylique 671
- alcoolate, comme bases pour la formation des énolates 454-6, 595
- choix des — pour la déprotonation des esters 596
  - comme groupes partants 199, 202, 204, 728
  - comme nucléophiles en addition conjuguée 503, 511
  - comme nucléophiles en substitution nucléophile aromatique 518
- alcools 29
- à partir des alcènes par hydratation 444-5
  - par hydroboration 446-7
  - à partir des composés carbonyles par réduction de Bouveault et Blanc 981
  - acylation, cinétique de l'— 258-9
  - allyliques, époxydation asymétrique des — 1120-2
  - à partir du dioxyde de sélénium et des alcènes 919
  - cyclopropanation de Simmons-Smith 1017
  - époxydation stéréosélective 850-1, 856, 867
  - oxydation et réarrangement avec Cr(VI) 916-7
  - amino-, à partir des époxydes et des amines 352
  - comme nucléophile dans l'addition conjuguée 500
  - conversion en halogénures d'alkyle 329-30, 336-7, 348
  - estérification de Fischer des — 208, 244-6
  - homoallyliques, à partir des silanes allyliques et des composés carbonyles 676-7
  - oxydation en aldéhydes avec PCC ou PDC 732, 1121
  - par hydrolyse des esters 209
  - par osmolyse des alcènes 444
  - par réaction des organométalliques avec les composés carbonyles 191-4, 216, 710-11
  - par réduction, des composés carbonyles avec le borohydrure 193, 251, 253
  - des esters avec l'aluminohydrure de lithium 217, 298
  - des ozonides 907
- primaires, par réduction des aldéhydes 132-3, 530-1
- oxydation en acides carboxyliques 546
  - oxydation en aldéhydes 545
  - par réduction des acides carboxyliques 531-2
  - par réduction des esters 531
  - réaction avec PBr<sub>3</sub> 329
- protection 549-52
- sous forme d'éthers silylés 635, 670-1
- protonation par l'acide sulfurique 173
- réaction avec les acides carboxyliques en catalyse acide 208, 244-6
- réaction avec les agents alkylants pour former des éthers 337, 340
- réaction avec les chlorures et les anhydrides d'acide 198-9
- réaction avec les composés carbonyles 223-8



- réaction avec les époxydes pour former des éthers 703-4
- réaction avec les éthers d'énol 469
- réaction  $S_N1$  avec les halogénures d'alkyle pour donner des éthers 338
- secondaires, par réduction des cétones 132-3, 530-1
  - oxydation en cétones 544-5
- spectres IR des — 67
- substitution nucléophile sur les — 348-51
- sulfonylation pour les réactions d'élimination 390
- synthèse énantiosélective à partir des aldéhydes 1126-7
  - à partir des cétones 1114-17
- tertiaires, à partir des esters et des organométalliques 297-8, 216-17
  - à partir des halogénures d'alkyle tertiaires et d'eau 334, 336
  - réaction avec HBr 329
- alcools allyliques, époxydation asymétrique 1120-2
  - hydrogénation azymétrique 1118
  - conversion en halogénures allyliques 336-7, 577
  - à partir de dioxyde de sélénium et d'alcènes 919
- dans la cyclopropanation de Simmons-Smith 1017
- oxydation et réarrangements [3,3]-sigmatropiques avec Cr(VI) 916-17
- époxydation stéréosélective des — 850-1, 856, 867
- alcools homoallyliques époxydation des — 856
  - à partir d'allylsilanes et de composés carbonyles 676-7
- alcools primaires, réaction avec PBr<sub>3</sub> 329
- alcoyle, groupement fonctionnel 29
- alcynes 28-9
  - addition sur les —, dans la formation stéréosélective des alcènes 264, 681-4
  - alcènes *Z* par addition de nucléophiles sur les — 683-4
  - alkylation des — 189, 706-7
  - analyse rétrosynthétique des — 706-7
  - bromation des —, mécanisme de réaction 1036
  - complexe avec le mercure 445-6
  - couplage par la réaction de couplage de Sonogashira 1087-8
  - cycloaddition, avec l'azoture 776
    - avec l'oxyde de nitrile 773-4, 903
  - dans les agents anticancéreux 29
  - déprotonation avec une base forte 170-1, 176, 187
  - dérivés métalliques des — 187
  - hydratation des —, avec l'or 1099
    - avec le mercure 445-6
  - insertion dans les — 1076
  - liaisons et orbitales moléculaires des — 102
  - métathèse des — 1026-7
  - oxymercuration des — 445-6
  - par réaction d'élimination des halogénures de vinyle 398
  - $pK_a$  des — 188
  - réduction en alcènes 537
  - RMN-<sup>1</sup>H des — 414
  - spectres IR des — 67-9
  - terminaux, groupement protecteur silyle pour les — 671
- alcynyllithiens comme nucléophiles en  $S_N2$  349
  - à partir de 1,2-dibromoalcènes 398
- alcynylsilanes, réduction en vinylsilanes 683
- aldéhydes 30-1 *voir aussi* composés carbonyles
  - addition du bisulfite 138-40
  - addition nucléophile asymétrique sur les — 1126-7
  - addition nucléophile sur les — 125-40
  - alkylation des — 590-5, 613
    - résumé 594
    - via les aza-énolates 593-4
  - chiraux, modèle de Felkin-Anh pour les réactions stéréosélectives des — 859-62
  - conversion en alcènes par la réaction de Wittig 237-8
    - en aminoacides par la réaction de Strecker 236
    - en époxydes avec les ylures de sulfonium 665-7
  - dans la réaction de McMurry pour former des alcènes 983
  - dans l'oléfination de Julia pour former des alcènes 686-8
  - déplacements chimiques du carbonyle en RMN-<sup>13</sup>C 408-9
  - déplacements chimiques du proton en RMN-<sup>1</sup>H 410
  - dessin de la structure des — 31
  - dismutation des —, dans la réaction de Cannizzaro 1031-4
  - énolates, problèmes avec les — 590
  - énolisation acido-catalysée des — 452
  - énolisation des — 451, 454
  - énols et équivalents d'énol des — 591-5, 632
    - dans la nature 1151-3
  - équivalents d'énol spécifiques des —, résumé 595
  - formation d'énamine par réaction avec une amine cyclique 791
  - hydratation des — 243
  - insaturés, synthèse des — 545
  - odeur des — 30-31
  - oxydation en acides carboxyliques 546
  - par coupure oxydante, des alcènes 443-4
    - des diols 443
  - par décomposition des ozonides 907
  - par réduction, des chlorures d'acide 537
    - des amides 533-4
    - des esters 533
    - des nitriles 534
  - par hydroformylation des alcènes à l'aide du procédé OXO 1077
  - par hydrolyse des imines 594
  - par oxydation des alcools 545, 667-8, 732, 1121
  - par réarrangement pinacolique des époxydes 946
  - protection sous forme d'acétals 228
  - réaction avec l'eau 133-5
  - réaction avec les organométalliques 190-1
    - en rétrosynthèse 711
  - réaction de Baylis-Hilman avec les composés carbonyles  $\alpha,\beta$ -insaturés 792
  - réaction pinacolique radicalaire 982
  - réactions avec les alcools, pour former des acétals 224-7, 247
    - pour former des hémiacétals 135-8, 197, 223-4, 247
- réactions avec les amines, pour former des énamines 233-4
  - pour former des imines 229-37
- réactions d'aldolisation des —, contrôle 632-3
- réduction en alcool primaire 131-3, 530-1
- région en RMN-<sup>1</sup>H 281-2
- RMN-<sup>1</sup>H pour les distinguer des cétones 410
- synthèse à partir des organométalliques et de la DMF 219-20
- utilisation de la RMN-<sup>13</sup>C pour les distinguer des dérivés d'acide 408-10
- $\beta,\gamma$ -insaturés, synthèse par réarrangement de Claisen 911-12
- aldéhydes  $\alpha,\beta$ -insaturés 500 *voir aussi* composés carbonyles  $\alpha,\beta$ -insaturés
  - dans le spectre de RMN-<sup>1</sup>H 282
  - par déshydratation 632
  - par réaction de Reformatsky 713
  - réactions des — 502-3, 505-6, 509
- Alder, Kurt 878
- aldol *syn* 868-71
- aldolisation 614-40
  - acido-catalysée 616
  - asymétrique 1129-32
    - avec un énolate de lithium 625-6
    - baso-catalysée 615, 618
    - comparée à la condensation de Claisen 640
    - concurrente, comment l'éviter au cours de l'alkylation 585-613
    - conditions pour l'aldolisation ou le produit d'élimination 616
    - contrôle de l'— 631-6
    - contrôle de la géométrie des énolates pour l'— 870-1
    - dans la nature 1151-6, 1164, 1165
    - de Mukaiyama 636
    - déconnexion en synthèse hétérocyclique 762
    - des cétones dissymétriques 617
    - des composés 1,3-dicarbonylés (réaction de Knoevenagel) 629-30
    - des éthers d'énol silylés, mécanisme 626
    - des lactones 617, 618
    - d'Evans 1129-30
    - diastéréosélectivité, effet de la géométrie de l'énolate 868-71
    - état de transition de l'— 869-70
    - intramoléculaire 636-40, 738, 759
    - mécanisme de l'— 615
    - produit de déshydratation de l'— 616
  - aldolisation de Mukaiyama 636
  - aldolisation d'Evans 1129-30
  - aldolisations asymétriques 1129-32
  - aldolisations croisées 619
    - asymétriques 1131-2
    - impliquant le formaldéhyde 620
  - aldols *anti* 868-71, 1132
    - et *syn*, nomenclature 858
    - résumé 871
  - aldose 315
  - aldrine 881
  - algue, phéromone d'— 915
  - aliphatique 281
  - alkylation, et choix des électrophiles (tableau) 587
    - avec le palladium
    - contrôlée par un auxiliaire chiral 1109-10, 1112

- de l'anion sulfoxyde 661  
 de l'azote de l'indole 778  
 de l'imidazole 742-3  
 des acides carboxyliques 589-90  
 des alcynes 189, 706-7  
 des aldéhydes 590-5, 613  
   résumé 594  
   via les aza-énolates 593-4  
 des amines 698, 700-1, 704  
 des aza-énolates 593-4  
 des bases de Mannich 621  
 des buténolides, contrôle stéréochimique 834-5  
 des cétones 588-9, 591-7, 600-4, 613  
   régiosélectivité de — 590, 592, 595-7, 598-604, 613  
 des cétones dissymétriques, du côté le moins substitué 588, 592, 600-3, 613  
   du côté le plus substitué 595-7, 599-600, 602-4, 613  
 des cétones symétriques 588-9, 591-7, 613  
 des composés 1,3-dicarbonylés 595-8  
 des dianions 601  
 des énamines 591-3, 650  
 des énolates **584-613**  
   avec les composés carbonylés  $\alpha$ -halogénés 760-1  
   C-alkylation et O-alkylation 590  
   comme déconnexion dans la synthèse des hétérocycles 760, 770  
   par addition conjuguée 603-5  
   régiosélectivité de — 590, 592, 595-7, 598-604, 613  
   résumé des méthodes (tableau) 612  
   stéréosélective, dans la synthèse de l'indan-3-ol 1172-4  
 des énolates chiraux 1110  
 des énolates de lithium 588-90, 604, 607, 610  
 des esters 589, 595-8, 613  
 des hétérocycles azotés saturés 793  
 des imines 593-4  
 des nitriles 585-6  
 des nitroalcane 586-7  
 diastéréosélective, des énolates bicycliques condensés *trans*  
 double, des composés 1,3-dicarbonylés 598  
 du benzène par la réaction de Friedel et Crafts 477-8  
 du dianion acétoacétate, régiosélectivité 601  
 du pyrazole avec le sulfate de diméthyle 769  
 d'une énamine cyclique à six chaînons, attaque axiale 830-1  
 intramoléculaire 586  
 multiple, comment contrôler 586, 589  
 multiple, des amines 700-1  
 $S_N1$ , de la cyclopentanone 595  
   des éthers d'énol silylés 898  
   stéréosélective, d'un énolate chiral 867-8  
 alkylbenzènes, conjugaison  $\sigma$  dans les — 484  
 allyllithiens, comme bases chirales 1113-14  
 allènes, disposition des orbitales p 146  
   chiralité des — 319  
 allicine 37  
 $[\alpha]_D$ , rotation spécifique 310  
 $\alpha$ -cétoacides, biosynthèse 1153-5  
 $\alpha$ -chamigrène 604  
 $\alpha$ -cuparénone, synthèse par une insertion intramoléculaire de carbène dans C-H 1020  
 $\alpha$ -élimination voir élimination,  $\alpha$   
 $\alpha$ -halogénocétone, réarrangement de Favorskii 950-3  
 $\alpha$ -hydroxycétone, par réaction acyloïne des esters 983-4  
 allopurinol pour le traitement de la goutte 751  
   synthèse de l'— 758  
 allotrope, du carbone 80-1  
 allylation, stéréo-et régiosélective, avec le palladium 1088-91  
 allyle, signification 37  
 allyllithium, spectre de RMN- $^{13}C$  152  
 allylsilanes 668  
   orbitales moléculaires des — 626  
   réactions des — 675-7  
   synthèse des — 675  
 alphaprodine 829  
 aluminohydrure de lithium, réductions diastéréosélectives des cétones cycliques par l'— 828, 834  
   pour l'élimination de l'auxiliaire chiral 1110, 1112  
   réduction des amides en amines par l'— 236  
   réduction des esters en alcools par l'— 217, 531  
   réduction des nitriles en amines par l'— 236  
 amalgame de sodium, comme réducteur dans l'oléfine de Julia 686  
 amelfolide 695  
   anion « amide » 174  
 amides 31  
   à partir des amines, et des chlorures d'acyle 202-3  
   et des anhydrides 177, 695, 701, 714  
   et des cétènes 403  
   et des esters 203-4  
   à partir des nitriles par réaction de Ritter 353  
 analyse rétrosynthétique des — 695, 696, 701  
 comme groupement fonctionnel par la méthode de Schotten-Baumann 203  
 de Weinreb (*N*-méthoxy-*N*-méthylamide) 219  
 déplacements chimiques du carbonyle en RMN- $^{13}C$  408-9  
 difficulté de formation à partir des acides carboxyliques et des amines 207  
 énolates des — 456-7  
 formation avec la DCC 747-8  
 hydrolyse des — 212-13  
   cinétique réactionnelle de l'— 230-1  
 insaturées, comme accepteurs de Michael 610  
 IR pour identifier les — 411  
 par réarrangement de Beckmann 958-9  
 protonation des — 212  
 réaction avec le réactif de Lawesson 772  
 réaction avec l'eau 206  
 réaction avec les réactifs de Grignard et les organolithiens pour former des cétones 219  
 réarrangement d'Hofmann en amines 1022  
 réduction, en aldéhyde 533-4  
   avec l'aluminohydrure de lithium 531  
   avec le borane 562-3  
   avec le DIBAL 533  
   en amine 236, 701-2  
 rotation lente autour de la liaison C-N des — 241-3 voir aussi rotation de la liaison amide  
 spectres de RMN- $^1H$  des — 283  
 stabilisation par conjugaison 206  
 $\alpha,\beta$ -insaturées, addition conjuguée sur les — 505-6  
 $\gamma,\delta$ -insaturées, synthèse par réarrangement de Claisen 912  
 amides  $\alpha,\beta$ -insaturées, analyse rétrosynthétique des — 714  
 amidines, comme bases, élimination avec les — 387  
   dans la synthèse de la pyrimidine 760, 770-1  
 amidure de potassium, comme base 589  
 amidure de sodium, comme base 170-1, 187, 589  
   dans la formation du benzyne 523-5  
 amination réductrice 234-7, 538, 701-2  
   asymétrique, dans la nature 1150-1  
   avec la benzylamine 717  
   avec un nitrile 716  
   par hydrogénation catalytique 538  
   pour former une amine 701-2  
 amination réductrice asymétrique, dans la nature 1150-1  
 amination, de Buchwald-Hartwig 1092-5  
 amine oxyde, structure 901  
 amine tertiaire comme base non-nucléophile 455  
 amines 29  
   acylation en présence d'alcools 529  
   alkylation des — 698, 700-1, 704  
   sélective, avec l'épichlorhydrine 704  
   aminocétone par réaction  $S_N2$  341-2  
   analyse rétrosynthétique des — 698, 699-702  
 aromatiques voir aussi anilines  
   RMN- $^1H$  des — et effet de la délocalisation 278  
   diazotation des — 522-3  
 arylamines, par réaction de couplage croisé de Buchwald-Hartwig 1092-5  
 chirales, comme organocatalyseurs 1128-9  
 comme groupes partants 212-13  
 comme nucléophiles, pour la substitution sur les pyridines 728  
   dans l'addition conjuguée 500, 503, 510, 512  
   dans les réactions  $S_N2$  353  
 cycliques 791-4  
   et acycliques, nucléophilie comparée 791, 794  
   par cyclisation catalysée par le palladium 1098  
   formation des énamines et nucléophilie 592  
 dans la réaction de Mannich 622  
 élongation symétrique et antisymétrique dans les spectres IR 67  
 interconversion de groupement fonctionnel conduisant à des — 700-2  
 par amination réductrice 234-6, 701-2  
 par hydrolyse des amides 212-13  
 par réarrangement de Curtius d'un acide carboxylique 1022  
 par réarrangement d'Hofmann d'une amide 1022  
 par réduction, des amides 236, 531-3, 701  
   des azotures 353-4, 1176  
   des groupements nitro 538, 728  
   des imines 234-6, 539

- des nitriles 236, 539
- des oximes 702, 762
- participation du groupe voisin des — 938
- primaires, diméthylation des — 778
- protection des — 556-9
- réactions des —, avec les chlorures d'acyle 202-3, 695, 701, 714
  - avec les anhydrides 695, 701, 714
  - avec les chloroformates 728
  - avec les composés carbonylés pour former des énamines 233-4
  - avec les composés carbonylés pour former des imines 229-37
  - avec les époxydes pour donner des aminoalcools 352, 439
  - avec les esters 203-4
- risque d'alkylations multiples 700-1
- spectres de RMN-<sup>1</sup>H des — 283
- synthèse asymétrique par la nature à partir de composés carbonylés 1150-1
- β-halogéno, réarrangement au cours de l'hydrolyse des — 938
- amines aromatiques *voir* anilines
- aminoacides 16, 554-5 (tableau), 1139-42
  - à partir des imines dans la nature 235
  - addition conjuguée des — protégés 610
  - chiralité des — 307-8
  - comme acides et bases 167
  - couplage des — 747-8
  - dans la biosynthèse des alcaloïdes 1156-60
  - dans le métabolisme primaire 1135
  - dérivés des — dans une phase stationnaire chirale 325-7
  - dessin 23
  - diazotation des — 1105
  - essentiels, synthèse par les plantes 1154
  - naturels et non naturels 1103-4, 1141
  - nomenclature stéréochimique 1103
  - par la réaction de Strecker 236
  - propriétés 16
  - protection des — 553-9
  - protons diastérotopiques et RMN 822-3
  - racémisation des — 460
  - résolution des — 323-4, 1106
  - spectres de RMN-<sup>1</sup>H des — 284-5, 822-3
  - structures des — (tableau) 554-5
  - synthèse asymétrique des — 1118
- aminoalcools, 1,2-, analyse rétrosynthétique et synthèse des — 703, 715
  - par aldolisation des nitriles 715
  - par réduction des aminoacides 1105
- acylation chimiosélective des — 529
- à partir des amines et des époxydes 352, 439
- à partir des oxydes de nitrile 903
- chiraux, comme ligands pour les additions de dialkylzinc 1126-7
- 1,3-, analyse rétrosynthétique des — 715, 716-17
- 1,3-, synthèse par réaction de Mannich 716-17
- aminobenzènes *voir* anilines
- aminocétones, par réaction S<sub>N</sub>2 des composés carbonylés α-halogénés et des amines 341-2
- aminohydroxylation asymétrique (AA) 1120
- aminonitrile 236
- aminosucres 1147
- aminotransférase, enzyme 1151
- amlodipine, structure 765
- ammoniac, comme groupe partant dans l'hydrolyse des imines 231-2
  - comme nucléophile en addition conjuguée 505-6
  - forme de la molécule 82
  - p*K*<sub>a</sub> 171
  - réaction, avec l'acétaldéhyde pour former la pyridine 758
  - avec le formaldéhyde dans la synthèse de l'hexaméthylènetétramine 1179-80
  - avec les aldéhydes pour former des imines 231
- amorçage, des réactions radicalaires 571-3
- amorceur radicalaire, AIBN comme — 972
- borane-oxygène comme — 998-9
- peroxyde de dibenzoyl comme — 971, 985
- amoxycilline 10
- AMP (adénosine monophosphate) 1135-6, 1149
- AMP cyclique (cAMP) 1139
- amphétamine 29, 314
- amphotère 16
- analgésique opioïde 701
- analogues des nucléosides 1138, 1170-1
- analyse conformationnelle 360-81
- ananas, odeur et goût 659
- androsténone 1103
- angle de Bürgi-Dunitz (trajectoire) 860
- angle de torsion 364
- angle dièdre 364, 796
  - effet sur la constante de couplage en RMN-<sup>1</sup>H 796-8
- angle du tétraèdre 18
- angle, de liaison 365
  - de Bürgi-Dunitz 860
  - dièdre et de torsion 364
- angles de liaison, du butane 365
  - dans les schémas structuraux 18-19
  - de l'éthane 364
  - des cycles (tableau) 367
  - du propane 365
  - origine des — 103
- anhydride acétique, comme déshydratant 624
- catalyse basique générale dans les réactions de l'— 263
- dans l'acylation chimiosélective des amines 529
- réaction avec le N-oxyde de pyridine substitué 731
- réaction avec les acides dicarboxyliques pour former des anhydrides 606
- anhydride Boc 558
- anhydride maléique, spectre de RMN-<sup>13</sup>C 409
  - comme diénophile dans la réaction de Diels-Alder 880, 884
- anhydride malonique 420
- anhydride succinique, acylation de Friedel et Crafts avec l'— 494, 722
- anhydrides (anhydrides d'acide), déplacements chimiques du carbonyle en RMN-<sup>13</sup>C 409
- dans les acylations de Friedel et Crafts 494
- des acides dicarboxyliques avec l'anhydride acétique 606
- IR pour l'identification des — 411
- réaction avec l'eau 206
- réaction avec les alcools 498-9, 205
- réaction avec les amines 695
- anilide 177
- aniline, déplacements chimiques en RMN-<sup>1</sup>H comparés au phénol 482
  - bromation de l'— 482
  - comme acide et comme base 174-5
  - p*K*<sub>a</sub> de l'— 174-5
  - spectre IR de l'— 66
  - substitution électrophile aromatique, contrôle 483
- anilines, par réduction des composés nitrés 495
  - réaction avec les composés 1,3-dicarbonylés 781
  - réaction avec les composés carbonylés α,β-insaturés 781
  - substitution par conversion en composés diazonium 520-3
  - sulfonation des — 565
- anion allyle, comparaison avec l'énolate 453
  - complexe métallique 1071
  - structure et orbitales moléculaires 152-3, 336
- anion carboxylate, conjugaison dans l'— 154
  - dans la réaction de Cannizzaro 620, 621
  - participation du groupe voisin par l'— 934
- anion cyclopentadiényle 162
  - comme intermédiaire dans l'élimination E1bc 401
  - comme ligand, complexe σ ou π 1071
- anion nitronate 587, 622
- anion perchlorate (ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>), forme de l'— 172
- anion radical cétyle, comme indicateur dans la distillation du THF 981
  - formation et structure 980
  - réaction dans les solvants protiques ou aprotiques 981
- anions, comme nucléophiles 112
  - dans les réactions électrocycliques 927-8
  - de sulfones 663, 664
  - des nitroalcanes *voir aussi* anions nitronate 587
  - non-nucléophiles, utilisation en synthèse de carbocation 334-5
  - stabilisé par le soufre 660-1
- anis étoilé 1175
- anisole 480
- annélation de Robinson 638-9
- annulènes 10, 18, et 20, 161, 278
- anomères des sucres 1143
- antagoniste, dans la conception des médicaments 178
- antarafacial 892
  - interaction des orbitales dans les réarrangements [3,3]-sigmatropiques 913
  - migration 930-1
- anthocyanidine 1145
- anthracène, réaction de Diels-Alder avec le benzyne 893
- anthracyclinone 445-6
- antiaromatique, définition 161



antibiotiques 10  
 contenant une quinolone 782  
 ène-diyne 1088  
 mode d'action 1141-2  
 anticholinergique 705-6  
 anticlinal 366  
 antidépresseur 1103  
 antioxydants, nutritionnels 1145-6  
 antipyrine 723  
 approche par déconnexion *voir* rétrosynthèse  
 Ar, définition 24-5  
 arabinose 316  
 araignée des jardins 236-7  
 arène *voir* composé aromatique  
 arènes électrophiles **514-26** *voir aussi* composés aromatiques électrophiles ; substitution nucléophile aromatique  
 arginine 175, 555  
 arildone 708  
 aristéromycine 1091  
 ARN (acide ribonucléique) 1136, 1138-9  
 stabilité comparée avec l'ADN 1138-9  
 synthèse biologique des — 1139  
 aromaticité, règle de Hückel et — 161  
 dans le benzène 143-4, 156-7, 159-60  
 dans les hétérocycles 162, 724-5, 903  
 des porphyrines 753  
 effet stabilisant sur le phénol 471-2  
 orbitales et — **157-62**  
 arômes synthétiques 9  
 Arrhénius, Svante 257  
 arthrite, médicament pour traiter l'— 657, 1100, 1163  
 aryle, signification 24  
 aryllithium 563-4  
 asparagine 555  
 aspartame 9, 31, 558  
 synthèse avec une hydrogénation énantiosélective 1118, 1119  
 aspartate, spectre de RMN-<sup>1</sup>H 833  
 aspirine, structure et solubilité 163  
 synthèse 481-2  
 assistance anchimérique 932, *voir aussi* participation du groupe voisin  
 asthme, médicament pour le traitement de l'— 1117, 1163  
 asymétrie, et chiralité 304  
 dans la nature 1102-3  
 atome de lithium, diagramme des niveaux d'énergie 85  
 atome de néon, diagramme des niveaux d'énergie 86  
 atome d'hydrogène, diagramme des niveaux d'énergie 84  
 atomes de carbone, synthèse chimique des — 745  
 atomes électronégatifs, et déplacements chimiques en RMN-<sup>1</sup>H 272  
 dans les électrophiles 114-15  
 atomes, nombre dans l'univers connu 250  
 atorvastatine 11  
 ATP (adénosine triphosphate) 1135-6, 1153-4  
*Atropa belladonna* (belladone) 1156  
 atropine 705-6

atropisomère 319  
 BINAP 1118-20  
 BINOL 1127  
 attaches, pour le régio- et le stéréocontrôle 568-9, 847-8  
 attaque axiale et équatoriale par les nucléophiles sur les cycles à six chaînons 825-32  
 attaque axiale, des nucléophiles en S<sub>N</sub>2 380-1  
 sur les oxydes de cyclohexène 837-9  
 sur les cyclohexènes et les cyclohexénones 829-32  
 attaque équatoriale et axiale sur les cycles à six chaînons 825-32  
 attaque équatoriale, impossibilité pour les cyclohexènes 829-32  
 attraction électrostatique, rôle dans la réactivité 108-9  
 sans importance dans S<sub>N</sub>2 355-6  
 attribution de R ou S 308-9  
 auto-condensation aldolique, indésirable dans l'alkylation des énolates d'aldéhyde 590  
 autocondensation, pour éviter l'— 585-613  
 dans les aldolisations 616-18  
 auxiliaire d'Evans 1108-13, 1129-30  
 auxiliaire pseudoéphédrine de Myers 1113  
 auxiliaires chiraux, dans l'aldolisation asymétrique (aldolisation d'Evans) 1129-30  
 dans la réaction asymétrique de Diels-Alder 1108-9  
 dans l'alkylation asymétrique 1109-10, 1112  
 élimination de l'— 1108  
 utilisation en synthèse asymétrique **1107-13**, 1129-30, 1133  
 Avastine (bevacizumab) 1169-70  
 axe de symétrie C<sub>2</sub> 320-1  
 aza-énolates, acylation des — avec les chlorures d'acyle 650-1  
 à partir des hydrazones 650  
 alkylation des — 593-4  
 comme équivalents d'énol spécifiques 624, 632  
 formation des — 457, 593-4  
 azéotrope 228  
 azétidine, structure 793  
 azidothymidine *voir* AZT  
 aziridine, dans la synthèse de l'oseltamivir (Tami-flu) 1176-7  
 pK<sub>a</sub> de l'— 793  
 réaction avec les chlorures d'acyle 793  
 tension de cycle et ouverture du cycle de l'— 793  
 aziridines, ouverture électrocycliques du cycle des — 929  
 inversion lente de l'azote 794  
 N-acyl—, fréquences d'élongation du C=O 794  
 synthèse par réaction de fermeture du cycle 805  
 azobenzène 350  
 azodicarboxylate de diéthyle *voir* DEAD  
 azoisobutyronitrile *voir* AIBN  
 azoles 725  
 azote, comme centre stéréogène dans les aziridines 794  
 azote, N<sub>2</sub>, diagramme des niveaux d'énergie 86  
 comme groupe partant dans la substitution nucléophile aromatique 520-3  
 insertion de l'—, par réarrangement de Beckmann 958-9

liaisons de l'— 91-5  
 azoture, comme nucléophile en substitution nucléophile aromatique 518  
 caractère explosif de l'— 354  
 comme nucléophile en S<sub>N</sub>2 353-4, 838-9  
 cycloaddition avec les alcynes 776  
 cycloaddition avec les nitriles 774  
 réaction avec la triphénylphosphine 1176  
 réduction en amines 353-4, 1176  
 AZT (azidothymidine) 754, 1138, 1170-1  
 azulène

**B**

bactéries fixant l'azote 188  
 Baeyer, A. 953  
 bains à basse température, pour des réactions 133  
 Baldwin, Sir Jack 810  
 Balmer, Johann 82  
 barrière, pour la rotation des liaisons 362-3  
 pour les réactions 108-9  
 barrières d'énergie 108-9  
 relation avec la vitesse de rotation des liaisons 363  
 Barton, Sir Derek 379, 686  
 base 165, 180  
 choix pour a formation des anions énolate 585  
 de Lewis 180  
 de Schlosser 1008, 1019  
 base conjuguée 167  
 dans l'élimination E1bc 399  
 base de Brønsted 165, 180  
 base de Lewis 180  
 base de Mannich, formation de la — 321  
 base de Schiff 235  
 base de Schlosser 1008, 1019  
 base faible, acétate comme — 263  
 catalyse par une — 1057  
 pyridine comme — 199-200  
 bases oxygénées, comparaison avec les bases azotées 177  
 bases, des acides nucléiques 1136  
 comparaison azote/oxygène 177  
 composés azotés comme 200 174-7  
 pK<sub>a</sub> de l'acide conjugué comme mesure de la basicité 174-5  
 basicité **163-181**  
 du DBU 741  
 effet inductif sur la — 792  
 et nucléophilie, comparaison de la substitution sur C=O et sur le carbone saturé 355  
 rôle dans la substitution sur le carbone saturé 331, 347-8, 355-6  
 basses températures pour ralentir les réactions 252-3, 266  
 Baumann, Eugen 203  
 Beechams 178  
 belfosil 709  
 belladone (*Atropa belladonna*) 705-6, 1156  
 Bender, et preuve des intermédiaires tétraédriques 201-2  
 benzaldéhyde, spectre de RMN-<sup>1</sup>H 488  
 dans la protection acétalique des diols 1,3 808  
 benzène 60-1  
 chaleur d'hydrogénation 157-8

- comme nucléophile dans l'addition conjuguée 500
- conjugaison et aromaticité 143-4
- courant de cycle dans le — 277
- dessin 473-4
- équivalents de double liaison dans le — 75-6
- insertion de carbène dans le — 1018
- longueur des liaisons C-C 295
- nitration du — 475-6, 4879
- $pK_a$  du — 188
- réaction, avec le brome 474
- avec le chlorure de propionyle 493-4
- avec les électrophiles 473-8
- région du spectre de RMN- $^1H$  277-81
- spectre de RMN- $^{13}C$  et - $^1H$  58-9, 60-1, 277, 473-4
- spectre IR comme preuve de l'ordre de liaison 70
- structure du — 143-4, 473-4
- substitué, synthèse par réaction de Diels-Alder 739-40
- sulfonation 476-7
- benzène de Dewar 143
- benzènesulfonate de méthyle, spectre de RMN- $^1H$  488
- benzile 666, 950
- benzoate de dénatonium *voir* Bitrex
- benzoate de méthyle, spectre de RMN- $^1H$  488
- nitration du — 489
- benzoate d'éthyle, dans la condensation croisée des esters 643
- benzocaïne, spectre de RMN- $^{13}C$  409
- benzonitrile, spectre de RMN- $^1H$  488
- benzophénone 619
- comme indicateur pour la distillation du THF 981
- benzoquinone, pour la réoxydation du palladium(0) 1097
- benzylamine, dans l'amination réductrice 717
- benzylisoquinoléines, famille des alcaloïdes 1159-61
- benzynes 523-6
- addition nucléophile sur le — 523-6
- comme intermédiaire, preuve de l'existence du — 524, 1037-8, 1061
- dimérisation du — 525-6
- en utilisant le régiocontrôle 568
- formation du — 523-4
- liaisons du — 523
- par diazotation de l'acide anthranilique 893
- réaction de Diels-Alder avec l'anthracène 893
- bergamotène, synthèse par réarrangement semipinacologique 948
- bêta-bloquants 665, 703-4, 752
- $\beta$ -carotène 25-6, 28
- analyse rétrosynthétique et synthèse du — 708
- structure et conjugaison 145-6
- $\beta$ -cétoesters, *voir aussi* composés 1,3-dicarbonylés
- comme produits de la condensation de Claisen 643
- résumé de la formation 647
- $\beta$ -hydroxycétones, analyse rétrosynthétique des — 713
- $\beta$ -lactames 10
- analyse rétrosynthétique des — 900
- couplages RMN dans les — 813-17
- dans le mode d'action de la pénicilline 1142
- diastéréosélectivité des réactions des — 833
- fréquence IR d'élongation du carbonyle 413
- par cycloadditions [2+2] de l'isocyanate de chlorosulfonyle 898, 900-1
- par cycloadditions [2+2] des imines 900
- par insertion de carbène, catalysée par le rhodium, dans les liaisons N-H 1023
- bevacizumab (Avastine) 1169-70
- BHT (hydroxytoluène butylé), spectre de RMN- $^1H$  283
- spectre de RMN- $^{13}C$  58
- spectre IR 68
- synthèse par alkylation de Friedel et Crafts 491
- biaryles, chiralité des — 319-20
- synthèse par la réaction de couplage de Suzuki 1086
- BINAP 319-20, 1118, 1119-20
- BINOL 1127
- biocatalyse 1132-3, 1149-68
- biodiesel 6
- biosynthèse 1156-67
- des acides gras insaturés 1163
- biotine, synthèse de la — 661, 904-5
- bipy (2,2'-bipyridyle) 732
- Bitrex 5
- Black, David St. C. 925-6
- Black, James 180
- blindage, en RMN 54, 270
- Bn, définition 37
- Boarmate 1103
- Boc, groupe protecteur 557-9, 739, 1172
- bombykol, synthèse 692
- 9-BBN *voir* boracyclononane
- 9-borabicyclononane 446
- borane, chimiosélectivité du — 531-3
- forme du — 103
- pour la réduction des acides carboxyliques 531-2
- pour la réduction des amides 532-3
- pour réduire les aminoacides en aminoalcools 1105
- boranes, pour l'hydratation régiosélective des alcènes 446-7
- oxydation en alcools des — 446-7
- bore, diagramme des niveaux d'énergie 86
- Borgia, Lucrezia 1156
- borinate d'énol *voir* énolate de bore
- borohydrure de lithium, réduction des esters par le — 531
- borohydrure de sodium 131-2, 193, 251, 253 *voir aussi* borohydrure
- chimiosélectivité des réactions avec les composés carbonylés 132
- comparaison avec l'aluminohydrure de lithium 132
- dans la démercuration 444-6
- dans les réactions radicalaires en chaîne 994
- mécanisme de la réduction par le — 131
- pour la réduction des aldéhydes et des cétones 130-2, 530-1
- réduction des lactones 617
- des composés carbonylés  $\alpha,\beta$ -insaturés 506, 536-7
- des composés nitrés  $\alpha,\beta$ -insaturés 511
- borohydrure
- comme nucléophile 115
- réaction avec les composés carbonylés 193, 251, 257-8
- réduction des cétones 119
- profil d'énergie 251, 253, 257-8
- bréféldine A 549-50
- brevetoxine B 29-30
- Bristol Myers Squibb 1126
- bromation allylique 572-4, 989-90
- bromation radicalaire, allylique 989-90
- des alcanes 988-9
- bromation *voir aussi* brome, réactions et halogénéation
- allylique, par des méthodes radicalaires 572-4, 989-90
- aromatique, régiosélectivité de la — 479-80
- avec le tribromure de pyridinium 731
- catalysée par la pyridine 731
- comparaison des énoles et des alcènes 461
- dans la synthèse de l'oseltamivir (Tamiflu) 1178
- de l'aniline 482
- des alcanes 988-9
- des alcènes bicycliques condensés, stéréosélectivité de la — 844
- des alcènes, dans les cycles à cinq chaînons 836
- comparaison de la régiochimie radicalaire et ionique 573
- par les radicaux 971, 973
- stéréospécificité de la — 853
- des alcynes, mécanisme de réaction 1036
- des cétones, sélectivité en milieu acide et basique de la — 463-4
- des composés carbonylés  $\alpha,\beta$ -insaturés 499
- des dérivés d'acide carboxylique 461-2
- des énoles et des énolates 461-4
- du benzène 474
- du cyclopentadiène 579-80
- du fluorobenzène 490
- du furanne 736
- du nitrobenzène 488, 566-7
- du phénol 479-80
- du pyrrole 733
- du toluène 484-5
- par catalyse basique des composés carbonylés 462-3
- stéréospécificité de la — 853-4
- brome, comme électrophile 115-16
- isotopes en spectrométrie de masse 49-50
- molécule, liaison 116
- pour la bromation des composés carbonylés 461-4
- réactions *voir aussi* bromation
- avec les alcènes 427-9
- avec les diènes 435-6
- avec les énoles et les énolates 461-4
- test des alcènes 108
- bromhydrine, à partir d'ion bromonium et d'eau 437
- bromoalcane, comme groupement fonctionnel 30
- voir aussi* bromures d'alkyle
- bromobenzène, par substitution *ipso* des arylsilanes 673
- nitration du — 489-90
- oxydation par *Pseudomonas putida* 1103
- par bromation du benzène 731
- sulfonation du — 490
- bromobutane, par réaction du *n*-butanol avec  $PBr_3$  329

bromoforme *voir* haloforme  
 bromolactonisation, pour le régiocontrôle 568-9  
 bromoxynil 491  
 bromure d'aryle *voir aussi* bromobenzène  
   synthèse par les sels de diazonium 522-3  
 bromure de crotyle 576  
 bromure de méthyltriphenylphosphonium,  
   spectre de RMN-<sup>1</sup>H 416-17  
 bromure de prényle, réaction avec les phénols 575  
   synthèse du — 337, 435  
 bromure de sodium, insolubilité dans l'acétone  
   255  
 bromure d'hydrogène, addition sur les diènes 435  
   pK<sub>a</sub> du — 172  
 bromure, comme nucléophile, dans l'ouverture  
   *trans*-diaxiale d'un époxyde 849  
   dans la S<sub>N</sub>2 avec les éthers pour former des  
   alcools 351  
   dans l'addition conjuguée 500  
 bromure, d'alkyle 30  
   synthèse à partir des alcools 348  
 bromures allyliques, à partir des alcènes 572-4  
   à partir de diènes 579-80  
   isomérisation des — 579-80  
   réaction avec le cyanure de cuivre(I) 576  
 bromures d'alkyle 30 *voir aussi* halogénures  
   d'alkyle  
   à partir de bromure d'hydrogène et d'alcènes  
   433-4  
   par réaction des alcools primaires avec PBr<sub>3</sub>  
   329  
   par réaction des alcools tertiaires avec HBr 329  
   réaction avec le cyanure de sodium pour for-  
   mer un nitrile 716  
   synthèse à partir des alcools 348  
 bropéramole 775  
 propirimine 718  
 Brown, H. C. 999  
 Brun Bismarck 2  
 Bu, définition 23  
 Buckminster Fuller, Richard 35  
 buckminsterfullerène 25, 80-1  
 burimamide 179  
 but-2-ène, barrière de rotation du — 362  
 butadiène, barrière de rotation du — 362  
   dans les réactions de Diels-Alder 882  
   HOMO du —, dans la réaction de Diels-Alder  
   889-90  
   orbitales moléculaires du — 146-8, 502  
   réaction avec le brome dans le méthanol 580-1  
   réactivité et stabilité, comparé à l'éthylène  
   147-8  
 butadiyne, orbitales moléculaires du — 683  
   alcènes Z à partir du — 683-4  
 butan-1-ol *voir* *n*-butanol  
 butane, barrière de rotation dans le — 366  
   angles de liaison du — 365  
   conformation 365-6  
   pK<sub>a</sub> du — 188  
 buténal *voir* acroléine  
 butène, isomérisation en milieu acide 254  
 buténolide (2H-furanone), nitrite de butyle  
   comme source d'ion nitronium 521  
   énolate de —, diastéréosélectivité 834  
   par élimination E1bc d'une lactone 400-1  
   synthèse du — 1085

butyllithium *voir aussi* alkylolithium  
   comme nucléophile dans l'addition conjuguée  
   505-6  
   dans l'ortholithiation 563-4  
   réaction avec le furanne 737-8  
   réaction avec le thiophène 737

## C

C=O *voir* carbonyle  
 café, produit chimique responsable de l'odeur et  
   du goût du — 659  
   instantané, composant du — 1154  
 caféine 750-1, 1136-7  
 CAG, *voir* catalyse acide générale  
 cage *voir* bicyclique ponté  
 calichéamicine 29  
 Callisto *voir* leptospermone  
 cAMP (AMP cyclique) 1139  
 camphène, par réarrangement de Wagner-Meerwein  
   de l'isobornéol 943-4  
 camphénol, réarrangement de Wagner-Meerwein  
   du — 942  
 camphorsultam, comme auxiliaire chiral 1113  
 camphre 840, 1164  
   coupure oxydante du — 841  
   réactions diastéréosélectives du — 840  
 canadensolide, structure du — 817  
 Cane, David E. 1020  
 caprolactame, synthèse par le procédé Toray 986  
   synthèse du nylon à partir de la — 958  
 capsaïcine 690-1  
 captan 879  
 caractère partiel de double liaison, de la DMF 156  
 carbamate, par réarrangement de Curtius d'un  
   acide 1022  
   par réaction d'une amine avec les chloroform-  
   mates 728  
 carbanions, réarrangements [2,3]-sigmatropiques  
   des — 917-18  
   stabilisés par le soufre 660  
 carapénèmes 1023  
 carbène triplet 1010  
 carbènes 1005, 1013-27  
   alkyl—, migration 1,2 de l'hydrogène 1018-20  
   insertion pour former un cyclopropane 1019  
   attaque sur les doublets libres 1023  
   de Fischer 1007  
   effet de la méthode de formation sur la struc-  
   ture 1013  
   formation, par déprotonation d'un cation  
   1008-10  
   à partir des composés diazo 745  
   à partir des composés diazocarbonyle 1006-7  
   inversion de spin après collision 1014-15  
   par photolyse du diazométhane 1005  
   par  $\alpha$ -élimination 1008-9  
   résumé 1027  
   tosylhydrazones 1007-8  
 insertion, dans C=C 1013-18  
   dans C-H 1018-20  
   dans O-H et N-H 1023  
 linéaires 1011-12  
 N-hétérocycliques, comme ligands des cataly-  
   seurs de métathèse 1025  
   preuve de l'existence des — 1006  
   réactions des — 1013-27  
   avec le benzène 1018  
   avec les alcènes pour former des cyclopro-  
   panes 1013-18  
   résumé 1005  
   réarrangements des — 1020-1  
   résumé 1010  
   singulet et triplet 1010  
   singulet, description orbitale de la réaction  
   avec les alcènes 1015-16  
   stabilisation par substitution 1012-13  
   stables 1006  
   structure des — 1010-13  
   synthèse des — 1005-10, 1013  
    $\alpha$ -carbonylés, réarrangement des — 1021  
 carbènes de Fischer 1007  
 carbènes N-hétérocycliques, comme ligands dans  
   les catalyseurs de métathèse 1025  
   représentation des — 1025  
   structure et RMN-<sup>13</sup>C du carbène dans les —  
   1006, 1010  
 carbénoïde 1007  
   comparaison avec les réactifs  $\pi$ -énolides 1018  
   dans la cyclopropanation de Simmons-Smith  
   1017  
   de lithium, à partir de dibromoalcane 1008-9  
   de rhodium, à partir de diazocarbonyles 1007  
 carbénoïde de lithium 1008-9  
 carbobenzyle *voir* Cbz  
 carbocations primaires, instabilité des — 335  
 carbocations tertiaires, stabilité 334-5  
 carbocations, réarrangements [2,3]-sigmatropiques  
   des — 917-18  
   allyliques, dans S<sub>N</sub>1 336-7  
   comme intermédiaires, dans les additions  
   électrophiles 433-5  
   dans l'isomérisation des alcènes 254  
   dans l'alkylation S<sub>N</sub>1 des éthers d'énol silylés  
   595  
   dans les réactions électrocycliques 927-8  
   formation à l'aide de superacides 334-5 stabi-  
   lisation par un hétéroatome dans S<sub>N</sub>1  
   338-9  
   formation par migration 940  
   forme et structure 334  
   HOMO et LUMO des — 941-2  
   implication dans les réactions S<sub>N</sub>1 (tableau)  
   339  
   intermédiaire dans S<sub>N</sub>1 334  
   isopropyle, spectre de RMN-<sup>1</sup>H 338  
   neutroliques, dans S<sub>N</sub>1 337  
   primaires, instabilité des — 335  
   réarrangement des — 940-4  
   spectres de RMN-<sup>1</sup>H et -<sup>13</sup>C 335  
   stabilisation, par les substituants alkyle 335-6  
   par conjugaison 336-9  
   par le silicium 672  
   stabilité des — 334-9, 394  
   *tert*-butyle, RMN-<sup>1</sup>H et RMN-<sup>13</sup>C des — 940-1  
   tertiaires, stabilité des — 334-5  
 carbométallation 1076, 1079-82  
<sup>13</sup>C *voir* carbone-13, carbone 14  
 carbonate de calcium, comme support en hydro-  
   génation catalytique 537  
 carbonate de césium, comme base pour l'addition  
   conjuguée sur les nitroalcane 611-12

- carbonate de diéthyle, dans les condensations de Claisen 645  
 dans la condensation croisée des esters 643  
 carbonate de potassium, comme base faible 587, 620  
 carbonates, allyliques, addition catalysée par Pd sur les — 1090  
 comparaison de l'électrophilie avec les esters 644  
 carbone en tête de pont, dans les réactions d'élimination 389-90  
 dans les produits bicycliques d'aldolisation intramoléculaire 637-8  
 carbone primaire, signification 27  
 carbone quaternaire, signification 27  
 carbone secondaire, signification 27  
 $S_N2$  sur le — 341-3, 347, 380-1  
 carbone tertiaire, signification 27  
 carbone, allotropes du — 80-1  
 comparaison avec le silicium 668-74  
 carbone-13, abondance du — 50, 269  
 en spectrométrie de masse 50  
 marquage isotopique avec le —, pour élucider des voies de biosynthèse 1159, 1162  
 carbone-14, demi-vie et utilisation comme marqueur radioactif 1038  
 marquage isotopique avec le —, pour élucider des voies de biosynthèse 1157  
 carbones saturés, protons liés à des — en RMN- $^1H$  772-6  
 carbonylation, par le procédé OXO, catalysé par le palladium 1084-5  
 catalysée par les métaux de transition 1076-7  
 carbonyldiimidazole (CDI), comme électrophile 742  
 carbopalladation, dans le couplage catalysé par le palladium 1079, 1082, 1098  
 carboxylates (sels), réaction avec les chlorures d'acyle 202  
 réaction avec les organolithiens pour former des cétones 218-19  
 carboxylates de lithium, réaction avec les organolithiens 218-19  
 carone, dans la synthèse de la nootkatone 967  
 carvéol 195  
 carvi, odeur, (S)-(+)-carvone 1102-3  
 carvone 195, 1102-3  
 réaction avec les ylures de sulfoxonium 667  
 spectre de RMN- $^{13}C$  409  
 caryophyllène, synthèse par extension de cycle 964  
 CAS *voir* catalyse acide spécifique  
 Casiraghi, Giovanni 1179  
 cassave, cyanhydrines de la — 129  
 catalyse accélérée par le ligand 1126  
 catalyse acide générale, preuve de la — 1058-60  
 dans la nature 1059  
 dans l'hydrolyse des acétals 1059  
 dans l'hydrolyse des orthoesters 1059  
 catalyse acide spécifique (CAS) 262, 1053  
 dans le réarrangement diénone-phénol 1054  
 dans l'hydrolyse des acétals 1059  
 dans l'hydrolyse des esters 1053  
 effet isotopique inverse du solvant en — 1051-5  
 preuve de la — 1053-5  
 catalyse acide, effet sur les vitesses de réaction 452  
 dans les réactions de substitution des acides carboxyliques 208-9  
 de la déshydratation 616, 621, 635  
 de la formation et de la décomposition des acétals et des hydrates 223-4  
 de la formation et de l'hydrolyse des acétals 224-8  
 de la formation et de l'hydrolyse des esters 208-10, 244-6  
 de la formation et de l'hydrolyse des imines et des énamines 230-2, 233  
 de la réaction d'aldolisation 616  
 de l'énolisation 452  
 de l'hydrolyse des amides 212  
 de l'hydrolyse des esters, cinétique et mécanisme 262-3  
 de l'isomérisation des alcènes 264-6  
 de l'isomérisation du butène 254  
 des réactions de substitution sur le groupement carbonyle 207-8  
 générale (CAG) 1058-60  
 spécifique (CAS) 1053  
 caractéristiques, résumé 1055  
 effet isotopique inverse du solvant dans la — 1054-5  
 catalyse asymétrique 1114-26, 1131-3  
 catalyse basique générale 263-4  
 dans la nature 1059  
 dans la synthèse des alcènes, résumé 693  
 dans l'acétylation 1057-8  
 preuve de la — 1057-8  
 catalyse basique spécifique (CBS) 262, 1053  
 dans l'hydrolyse des esters 1056  
 dans l'ouverture des époxydes 1056  
 preuve de la — 1055-6  
 catalyse basique, preuve de la — 263-4, 1057-8  
 de la formation et de la décomposition des hémiacétals et des hydrates 223-4  
 de l'hydrolyse des esters 210-11, 263-4  
 des aldolisations 452-4, 615, 618  
 générale, caractéristiques, résumé des — 1058  
 spécifique (CBS) 1053  
 caractéristiques, résumé des — 1056  
 preuve de la — 1055-6  
 catalyse homogène 1078-101  
 catalyse nucléophile, par la DMAP 726  
 par la pyridine dans l'acylation 200  
 par la pyridine dans les réactions de bromation 726, 731  
 par l'imidazole, 741  
 par l'iodure dans  $S_N2$  358  
 catalyse par transfert de phase 585  
 catalyse,  
 accélérée par le ligand 1126  
 acide de Lewis, de la réaction ène d'Alder 891  
 de la réaction de Diels-Alder 891  
 acide générale 1058-90  
 acide ou basique,  
 de la formation des hémiacétals et des hydrates 223-4  
 de l'énolisation 452-4  
 de l'hydrolyse des esters, cinétique et mécanisme 262-4  
 acide,  
 de la formation et de l'hydrolyse des acétals 224-8  
 de la formation et de l'hydrolyse des esters 207-8  
 de l'aldolisation 616  
 acide spécifique 232, 1053-5  
 asymétrique 1114-29, 1131-3  
 basique  
 de l'aldolisation 615, 618  
 de l'énolisation 452-4, 615, 618  
 basique générale 263-4, 1057-8  
 basique spécifique 262, 1055-6  
 chirale 1114-29, 1131-3  
 DABCO dans la réaction de Baylis-Hillman 792  
 dans les réactions de substitution sur le groupement carbonyle 262-3  
 de Grubbs I, pour la métathèse 1025  
 de Grubbs II, pour la métathèse 1025  
 de Hoveyda-Grubbs, pour la métathèse 1025  
 effet sur l'énergie d'activation 254  
 homogène 1078-1101  
 isomérisation du butène par — acide 254  
 métallique ou organique, comparaison 1128  
 nucléophile, par l'iodure dans  $S_N2$  358  
 par le solvant 256-7  
 par transfert de phase, utilisation pour l'alkylation 585  
 par un métal de transition, concepts 1069-72, 1099  
 or 1099  
 palladium 1069-99  
 ruthénium 1077, 1099-100  
 vue d'ensemble 1099  
 stabilisation de l'état de transition par — 254  
 catalyseur basique, (faible) pyridine contre (fort) hydroxyde 200  
 catalyseur CBS, synthèse 1114-15  
 catalyseur d'Adams 535  
 catalyseur de Corey-Bakshi-Shibata *voir* catalyseur CBS 1114-15  
 catalyseur de Hoveyda-Grubbs, pour la métathèse 1025, 1100  
 catalyseur de Lindlar, dans l'hydrogénation des alcynes 537, 541, 681-2  
 catalyseurs chiraux 114-29, 1131-3  
 catalyseurs Grubbs I et Grubbs II, pour la métathèse 1025  
 catalyseurs, enzymes comme — 1132-3, 1149-68  
 catécholborane, utilisation dans le couplage de Suzuki 1085-6  
 cation allyle, par ouverture électrocyclique de cycle du cation cyclopropyle 926  
 cation cyclopropyle, ouverture de cycle électrocyclique du — 928  
 cation imidazolium, déprotonation du — dans la formation des carbènes 1009-10  
 cation isopropyle, spectre de RMN- $^1H$  338  
 cation méthoxyméthyle, dans les réactions  $S_N1$  338  
 cation méthyle, forme du — 103  
 cation oxyallyle, comme intermédiaire dans la réaction de Favorskii 951  
 formation et utilisation dans les cycloadditions [4+3] 893-4  
 preuve du — 1061-3  
 cation pyrylium 733



- cation *voir* carbocation  
cations benzyliques, dans les réactions  $S_N1$  337  
CBG *voir* catalyse basique générale  
CBS *voir* catalyse basique spécifique  
Cbz (carboxybenzyle) groupe protecteur 556-7  
dans le spectre de RMN- $^1H$  275  
CDCl<sub>3</sub> *voir* deutérochloroforme  
CDI (carbonyldimidazole) 742  
cédrol 389  
cellulose 229, 1146-7  
centre, chiral 306-4  
stéréogène 306-7  
centre chiral 306-7  
centre de symétrie 320-2  
cérolénine, synthèse et spectre de RMN- $^1H$  815  
césium, électronégativité 612  
cétaben 698, 700  
cétal 227-8, 247-8  
cétène masqué *voir* équivalent de cétène  
cétène, dimère du — ; spectre de RMN 419-20  
cétènes, cyclobutanones à partir des — 898-900  
à partir des chlorures d'acyle 455  
dans les cycloadditions [2+2] 898-900  
formation par réarrangement de Wolff 1021  
orbitales des — 419  
par élimination E1bc des chlorures d'acyle 403  
spectres IR et de RMN 420  
cétoacides 235  
par acylation de Friedel et Crafts 494  
cétoalcynes, par fragmentation d'Eschenmoser 965  
cétohexose 1151  
cétone de l'oxyde de rose 790  
cétone de Wieland-Miescher 845  
cétone framboise 536  
spectre de RMN- $^{13}C$  de la — 409  
cétones 30-1 *voir aussi* composés carbonylés  
à partir des alcools secondaires 544-5  
à partir des amides de Weinreb 219-20, 1112  
à partir des carboxylates avec les organolithiens 218-19  
à partir des composés nitrés avec TiCl<sub>3</sub> 899  
à partir des nitriles et des réactifs de Grignard 220, 231  
acylation des — 649, 651  
addition du bisulfite 138-40  
addition nucléophile sur les — 125-40  
aldolisations des —, contrôle 634-6  
alkylation des — 588-9, 591-7, 600-4, 613  
régiosélectivité 560, 592, 595-7, 598-604, 613  
bicycliques, réactions diastéréosélectives des — 840-6  
bromation des 464-4  
chirales, modèle de Felkin-Anh pour les réactions stéréosélectives des — 859-62  
condensation de Claisen avec les esters 645  
conversion en alcènes par la réaction de Wittig 237-8  
conversion en époxydes avec les ylures de sulfonium 665-7  
cycliques à cinq chaînons, diastéréosélectivité de l'attaque nucléophile sur les — 834  
cycliques à quatre chaînons, diastéréosélectivité de l'attaque nucléophile sur les — 833  
de Wieland-Miescher 845  
déconnexions des — 710  
dissymétriques, alkylation du côté le moins substitué 588, 592, 600-3, 613  
alkylation du côté le plus substitué 595-7, 599-600, 602-4, 613  
énolisation des — 451, 454  
équivalents d'énol pour les — 591-634  
dans la nature 1151-3  
résumé 595  
formation d'énamine par réaction avec une amine cyclique 791  
insaturées, oxydation de Baeyer-Villiger 954-5  
mécanisme de la formation d'énolates de lithium à partir des — 588  
nitrosation des — 464-5  
oxydation de Baeyer-Villiger des — 953-6  
par décarboxylation des dérivés de l'acétoacétate 596  
par hydratation des alcynes avec des catalyseurs d'or 1099  
par hydrolyse des nitroalcènes (réaction de Nef) 612  
par hydrolyse du dithiane 795  
par oxydation de Wacker des alcènes 1096  
par oxymercuration des alcynes 445-6  
par réarrangement pinacolique 945-6  
par réarrangement semi-pinacolique 947  
prochirales, définition des — 856-7  
protection sous forme d'acétals 228, 548  
réaction de McMurry pour former des alcènes 982-3  
réaction pinacolique des — 981  
réaction, avec les alcools pour former des acétals 224-8, 247-8  
avec le borohydrure 119, 130-1, 251, 253, 257-8, 530-1  
avec l'eau 133-5  
avec les alcools pour former des hémiacétals 135-8, 197, 223-4, 247  
avec les amines primaires pour former des imines 229-37  
avec les amines secondaires pour former des énamines 233-4  
avec les énolates 614-54  
avec les organométalliques 190-1  
avec les ylures de soufre 744  
réduction asymétrique des — 1114-17, 1132, 1150  
réduction chimiosélective des — en présence d'ester 529  
RMN- $^{13}C$ , déplacements chimiques du groupement carbonyle 408-9  
RMN- $^1H$  pour les distinguer des aldéhydes 410  
spirocycliques, réduction diastéréosélective des — 847  
symétriques, alkylation des — 588-9, 591-7, 613  
synthon représentant 712  
utilisation de la RMN- $^{13}C$  pour les distinguer des dérivés d'acide 408-10  
 $\gamma,\delta$ -insaturées, synthèse par réarrangement de Claisen 912  
cétones  $\alpha,\beta$ -insaturées 500 *voir aussi* composés carbonylés  $\alpha,\beta$ -insaturés  
cyclisation de Nazarov des — 927  
par une réaction d'aldolisation 628  
réactions des — 503-5, 507-12, 514  
cétoréductase, enzyme 1132  
cétorolac 738  
cétose 315  
cétyle 973  
CG *voir* chromatographie gazeuse  
chaînes alkyle, assemblage des — 539  
chaînes carbonées, abréviations 23  
dessin 22  
isomères des — 26  
noms des — 23  
ramifiées 25-7  
chaînes hydrocarbonées *voir* chaînes carbonées  
chaînes ramifiées, nom des — 26  
chaise aplatie *voir* demi-chaise  
chaleurs de combustion des alcanes 367-8  
champ magnétique, induit 54  
rôle en RMN- $^1H$  270, 277  
charbon, source de composés organiques 3  
charge, conservation de la — 118  
rôle dans les réactions 108-9  
charges, dessin 21  
entre crochets 251  
chats, substance provoquant le sommeil des — 5  
Chauvin, Yves 1025, 1084  
chélation, contrôle 862-5  
pour stabiliser les intermédiaires tétraédriques 219  
chimie biologique 1134-38  
mécanismes en — 1149-56  
chimie des arômes, terpénoïdes dans la — 274  
chimie organique physique 240-68  
chimie organométallique  
métaux de transition 1069-101  
métaux électropositifs (Li, Mg, Zn) 182-96  
chimiosélectivité 528-61  
dans la réduction, des cycles aromatiques en présence de groupements carbonyle 537  
de l'énolisation 582  
des acides carboxyliques en présence d'esters 532-3  
des cétones en présence d'esters 529  
des composés carbonylés  $\alpha,\beta$ -insaturés 536  
des esters en présence d'acides carboxyliques 532-3  
du salmefamol 530  
dans l'acétylation d'une amine en présence d'alcool 529  
dans les réactions d'aldolisation 618-19  
dans les réactions des dianions 547  
dans les réactions des trianions 548  
dans l'hydrolyse des esters en présence d'amide 529  
par contrôle cinétique 546  
par contrôle thermodynamique 546  
problèmes de —, en analyse rétrosynthétique 698-9  
chiral, définition 303  
chiralité 302-6, 312-13  
axiale, dans le BINAP 1118  
dans la nature 322-3, 1102-3  
plans, centres et axes de — 322  
chiralité axiale 319-20, 322, 1118

- chitine, structure 1147  
 chloral, *voir* trichloracétaldéhyde  
   hydrate de — 134-5  
 chloramines 428  
 chloration radicalaire, régiosélectivité de la — 986-8  
 chloration, des alcanes 986-8  
   des composés aromatiques 481  
   des composés carbonylés  $\alpha,\beta$ -insaturés 503-4  
 chlorbenside 697-8  
 chlore, isotopes en spectrométrie de masse 49-50  
   photolyse du — 986  
 chloroalcanes, *voir* chlorures d'alkyle  
 chlorobenzène, nitration du — 489-90  
   synthèse à partir des sels de diazonium 522-3  
 chlorochromate de pyridinium *voir* PCC  
 chloroforme, comme solvant en RMN *voir aussi* deutérochloroforme 55  
   élimination  $\alpha$  du — 1009  
 chloroformiate de benzyle, pour la protection des amines par Cbz 556-7  
   *voir aussi* chloroformiates  
 chloroformiate de méthyle *voir* chloroformiates  
 chloroformiates, réaction avec les amines 728  
   *voir aussi* chloroformiate de méthyle, chloroformiate de benzyle  
 4-chlorophénol,  $pK_a$  du — 176  
 chlorophylle, structure et conjugaison 149  
 chloropyridines, à partir des pyridones 729  
 chlorphédianol 711  
 chlorure d'acétyle 31  
   dans la formation des esters d'énol 642  
   spectre de RMN- $^{13}C$  409  
 chlorure de benzyle, alkylation par le — 586, 594  
 chlorure de benzyltriéthylammonium, catalyseur de transfert de phase 585  
 chlorure de cérium, chélation par le — dans la réduction des cétones chirales 864  
   effet de l'addition du borohydrure sur les cétones  $\alpha,\beta$ -insaturées 506  
 chlorure de dichloroacétyle, cétène à partir du — 899  
 chlorure de diéthylaluminium, acide de Lewis pour la Diels-Alder asymétrique 1108  
 chlorure de lithium, dans les réactions métallo-catalysées des triflates 1084  
   dans la synthèse des chlorures allyliques 577  
 chlorure de mésyle *voir* chlorure de méthanesulfonyle  
 chlorure de méthanesulfonyle, sulfène par élimination 404  
   dans la synthèse des chlorures allyliques 577  
 chlorure de phosphoryle *voir* oxychlorure de phosphore  
 chlorure de propionyle, réaction avec le benzène 493-4  
 chlorure de sodium, liaison 96-7  
   dans la décarboxylation des esters de Krapcho 598  
   diagramme des niveaux d'énergie 97  
   réaction avec l'acide sulfonique 477  
 chlorure de sulfényle 658-9  
 chlorure de sulfuryle 658, 659  
 chlorure de tétraalkylammonium, catalyseur de transfert de phase 585  
 chlorure de thionyle, dans la synthèse des chlorures d'acyle 214-15, 462, 658  
 chlorure de trialkylsilyle, pour la protection du groupement hydroxyle 549-50  
 chlorure d'hydrogène, addition sur les alcènes 434-5  
   dissociation du — 970  
   ionisation du — 166, 970  
    $pK_a$  du — 169, 172  
   réaction  $S_N1$  avec les alcools 348  
 chlorure d'oxalyle, dans l'oxydation de Svern 545, 667-8  
 chlorure, d'alkyle *voir* halogénure d'alkyle  
   comme groupe partant dans la substitution des pyridines 728  
   comme groupe partant de l'intermédiaire tétraédrique 200-1  
   comme nucléophile dans l'addition conjuguée 500, 504  
   d'aryle *voir* chlorobenzène, halogénobenzène  
 chlorures allyliques, à partir de diènes 579-80  
   primaires, à partir d'alcools allyliques 577  
   substitution nucléophile des — 578-9  
   substitution régiospécifique sur les — 578-9  
   synthèse régiospécifique des — 577  
 chlorures d'acide, déplacements du carbonyle en RMN- $^{13}C$  408-9  
   bromation 461-2  
   comme groupement fonctionnel 31  
   conversion en cétones par les réactifs de Grignard et les alkylolithiens 218  
   élimination E1bc des — 403  
   énolisation des — 455  
   extension de chaîne par la réaction de Arndt-Eistert 1021  
   formation des cétènes à partir des — 455  
   pour la C-acylation des énamines 650  
    $\alpha,\beta$ -insaturés, addition conjuguée sur les — 506  
 chlorures d'acyle, déplacements du carbonyle en RMN- $^{13}C$  (*suite*)  
   à partir des acides carboxyliques 214-15, 730  
   dans les acylations de Friedel et Crafts 492-3  
   IR pour l'identification des — 411  
   N-acylaziridines 793-4  
   réaction avec l'aziridine 793  
   réaction avec le diazométhane 1006-7  
   réaction avec l'eau 206  
   réaction avec les alcools 198-200  
   cinétique de la — 258-9  
   réaction avec les amines 202-3, 695, 701, 714  
   réaction avec les aza-énolates pour acyler le carbone 650-1  
   réaction avec les énolates 453  
   réaction avec les hétérocycles azotés saturés 791  
   réduction en aldéhydes 537  
   utilisations des — 31  
 chlorures d'alkyle 30 *voir aussi* halogénures d'alkyle  
   à partir de chlorure d'hydrogène et d'alcènes 434-5  
   à partir des alcools 348  
   dans l'alkylation de Friedel et Crafts 492-3  
   réaction avec les hétérocycles azotés saturés 791  
   synthèse à partir des alcools 348  
   vitesses de solvolysse 338  
 cholestanol 379  
 cholestérol 949, 1147, 1167  
 chromates 195  
   réarrangement [3,3]-sigmatropique 917  
 chromatographie liquide à haute performance de *voir* HPLC  
 chromatographie gazeuse, utilisation pour l'analyse de l'excès énantiomérique 1111  
 chromatographie, chirale 325-7  
   utilisation pour la détermination de l'excès énantiomérique 1111  
 chrome(VI) (trioxyde de chrome), comme oxydant 194-5  
   pour l'oxydation des alcools 544-5  
   pour l'oxydation des alcools allyliques tertiaires 916-17  
 chrome, complexes stables de — 1070  
 chrysanthémate d'éthyle 1017-18  
 chuangxinmycine 780, 798-9  
 cimétidine 178-80, 512, 723, 754  
 cinétique de réaction 250-66  
 cinétique d'ordre trois 260  
 cinétique d'ordre un 259-60, 329-31  
 cinétique, des réactions 250-66  
   de  $S_N1$  et  $S_N2$  comme exemples 329-33  
 cinflumide 714  
 cis-9,10-octadécénamide 5  
 cis-butènedial (dialdéhyde maléique), à partir du furanne 736  
 cis-décalone 378-9, 845  
   réactions stéréosélectives de la — 845-6  
   substituée, par hydrogénation de la cétone de Wieland-Miescher 845  
 cis-jasmone 2, 9, 547  
 cis-stilbène, époxydation du — 431  
 citalopram 1103  
 citral, synthèse industrielle 915  
 citronellal, utilisation dans la fabrication du (-)-menthol 896  
 citronello, synthèse 1119  
 CLA *voir* acide linoléique conjugué  
 CLAO 88-99  
 clobutinol 716  
 clopirac, synthèse 734, 790  
 coagulation du sang, messenger biologique de la — 1139, 1156  
 CoASH *voir* coenzyme A  
 cocaïne 5, 790, 793, 840  
 COD *voir* cyclooctadiène  
 codéine 164, 793  
   solubilité de la — 164  
 codon (triplet) 1139  
 coenzyme A (CoASH) 1134-5, 1151-3  
 coenzymes, définition 44  
 collagène 1141  
 collisions entre les molécules 108  
 colorant cyanine 755  
 colorants 9, 755  
   et pigments, définition 149  
 combinaison linéaire d'orbitales atomiques *voir* CLOA  
 combustion, chaleur de —, pour les alcanes 367-8  
   pour l'isooctane (pétrole) 250

- complexe acyle du fer, par insertion migratoire de CO 1076
- complexe de Vaska 1074
- complexe  $\pi$  1071, 1073
- complexe  $\sigma$  1071
- complexes à 16 électrons 1070
- complexes carbène ruthénium, dans la métathèse des alcènes 1023-7
- complexes d'empilement  $\pi$  1111-12
- composé bisulfite 138-40
- composés 1,2-dicarbonylés *voir aussi*  $\alpha$ -dicétones,  $\alpha$ -cétoacides,  $\alpha$ -cétoesters
- par nitrosation 464
- par la réaction acyloïne 983
- composés 1,2-difonctionnels, analyse rétrosynthétique des — 720
- composés 1,3-dicarbonylés *voir aussi*  $\beta$ -dicétones,  $\beta$ -cétoacides,  $\beta$ -cétoesters, malonates
- acidité des — 595
- addition conjuguée des — 606-7, 762
- alkylation des — 595-8
- analyse rétrosynthétique des — 717
- comme équivalent d'énol spécifique 624, 628
- dans la synthèse des pyrazoles 760, 768, 769
- dans la synthèse des pyrimidines 760, 770-1
- de la condensation de Claisen 766-7
- décarboxylation des — 596-7
- $pK_a$  des — 629
- réaction avec l'acétamide pour déformer les pyridones 766-7
- réaction avec les anilines pour former les quinoléines 781
- réaction de Knoevenagel des — 629-30
- stabilité de la forme énol des — 457-8
- composés 1,4-dicarbonylés
- à partir du produit d'addition conjuguée des nitroalcènes 612
- analyse rétrosynthétique des — 721-2, 760, 770
- dans la synthèse de la cyclopenténone 759
- dans la synthèse du pyrrole 758
- dans la synthèse du thiophène 759
- dans la synthèse du furanne 759
- par acylation de Friedel et Crafts de l'anhydride succinique 722
- composés 1,5-dicarbonylés, de l'addition conjuguée des énoles 608-9
- analyse rétrosynthétique des — 719
- dans la synthèse de la pyridine 759, 765-6
- composés 1,6-dicarbonylés, par ozonolyse 444
- composés allyliques, orbitales frontières des — 574
- réactivité des — 574-81
- composés aromatiques 161
- comme électrophiles 514-26
- comme nucléophiles 471-97
- réduction de Birch des — 542-3
- régiocontrôle dans la synthèse des — 566-7
- spectre des — 70
- synthèse par la nature 1154-6
- utilisation de *ortho*, *méto* et para pour nommer les — 479
- utilisation des nombres pour nommer les — 479
- composés azo 350, 1006
- composés azotés, en spectrométrie de masse 51-2
- composés bicycliques condensés *cis*, stéréosélectivité des — 842-6
- composés bicycliques condensés, *cis* et *trans* 841-2
- comparés avec les composés spiro et pontés 653
- conformation des — 378-9, 841, 842
- stéréosélectivité des — 841-6, 848-50
- composés bicycliques pontés, comparés aux condensés et spiro 653
- absence de rotation en RMN- $^1H$  274
- conformation des — 839-40
- exemples de — 840
- stéréosélectivité dans les — 839-41
- composés bicycliques, condensés, spiro et pontés 653, 839
- élimination dans les — 389-90
- stéréosélectivité dans les — 839-49
- synthèse par réaction de Diels-Alder 879
- composés bromocarbonylés, par bromation des énoles et des énoles 461-4
- composés carbonylés conjugués *voir* composés carbonylés  $\alpha,\beta$ -insaturés
- composés carbonylés *exo*-méthylène 609, 621
- composés carbonylés insaturés *voir* composés carbonylés  $\alpha,\beta$ -insaturés
- composés carbonylés  $\alpha,\beta$ -insaturés 498-502
- à partir des alcènes et du dioxyde de sélénium 919
- addition conjuguée des énoles sur les — 605-10
- addition conjuguée et addition directe 504-7
- analyse rétrosynthétique des — 713-15
- bromation des — 499
- chloration des — 503-4
- comme électrophiles 498-514
- comme équivalents d'énolate 602-5
- en analyse rétrosynthétique 705
- époxydation des — 514
- orbitales moléculaires, comparaison avec les diènes 502
- par déshydratation d'un aldol 616
- par élimination des sulfoxydes 684-5
- par élimination E1bc 399-404, 616
- par élimination des sélénioxydes 686
- polarisation de l'alcène 501-3
- réaction de Baylis-Hilman avec les aldéhydes 792
- réactions des — 498-514
- avec le tétrazole 775
- avec les anilines 781
- avec les réactifs organocuvieux 509
- réduction avec le borohydrure de sodium 506
- composés carbonylés  $\gamma,\delta$ -insaturés, par réarrangement de Claisen 911-12
- composés carbonylés, *voir* groupement carbonyle
- acycliques, attaque sur les — contrôlée par la chélation 862-5
- acycliques, réactions diastéréosélectives des — 858-5
- addition des réactifs organométalliques sur les — 133, 182, 187, 190-4, 216
- addition du bisulfite 138-40
- addition nucléophile sur les — 125-140
- amination réductrice des — 538
- auto-condensation des —, comment l'éviter 585-613
- blocage de l'énolisation des — 617
- bromation des — 461-4
- comme nucléophiles 581-613, 614-655
- conformations de plus faible énergie des — 859-60
- conformère le plus réactif des — 860, 861-2
- conversion en époxydes avec les ylures de sulfonium 665-7
- cyanhydrines des — 125
- cycliques, effet de la tension de cycle sur la réactivité 135
- électrophiles mais non-énolisables 622
- énoles de lithium des — 587-90
- énolisation des — 451
- équivalents d'énol dans la nature 1151-3
- et noms des groupements fonctionnels particuliers* : aldéhydes, cétones, etc.
- formation de thioacétal à partir des — 662
- hydratation, constantes d'équilibre de l'— 135
- catalyse acido-basique de l'— 137-8
- effets stériques sur l'— 134
- preuve par IR 135
- insaturés, migration des doubles liaisons par énoles 459
- modèles pour les réactions stéréosélectives des — 859-62, 865
- nitrosation des — 464-5
- non-énolisables 454, 622
- par coupure oxydante des alcènes 443-4
- preuve de la tautomérisation des — 451-2
- protection comme acétals 228
- réaction pinacolique des — 981-4
- réaction, avec les alcools 135-8, 197, 223-8, 247
- avec l'azoture de tosyl 1006-7
- avec le borohydrure de sodium 193, 251, 253
- avec les amines pour former des énamines 233-4
- avec les amines pour former des imines 229-37
- avec les énoles 614-54
- avec les ylures de phosphonium pour former des alcènes 689-93
- avec les ylures de soufre pour former des cyclopropanes 666-7
- avec l'ion cyanure 125
- réactivité vis-à-vis des nucléophiles 529
- réduction complète en alcanes 493-4
- réduction en alcools de Bouveault et Blanc 981
- réduction énantiosélective des — 1117
- spectres IR pour les distinguer 70, 411
- substitution de  $^{16}O$  par  $^{18}O$  223
- substitution de l'atome d'oxygène du carbonyle 222-3
- $\alpha,\beta$ -insaturés *voir* composés carbonylés  $\alpha,\beta$ -insaturés
- $\alpha$ -substitués, effet de la taille du substituant sur la stéréosélectivité 864-5
- composés diazocarbonylés (diazocétones), synthèse, et formation de carbènes à partir des — 1006-7, 1021
- dans le réarrangement de Wolff 1021
- composés inconnus, identification des — 418-22
- composés *méto* 317-18
- composés nitrés 30, 901 *voir aussi* nitroalcènes, nitrobenzènes
- aldolisation des — (réaction de Henry) 622-4
- comme intermédiaires en chimie aromatique 494-5
- insaturés, comme accepteurs de Michael 511, 610-11

- composés organochlorés, comme pesticides 881  
 composés organophosphorés, déconnexions des — 709  
 composés organosiliciés 668  
 composés soufrés, basicité et  $pK_a$  des — 660, 663  
   odeur des — 4  
 composés  $\alpha$ -halogénocarbonyle, alkylation des énoles avec les — 760-1  
   comme réactifs pour la déconnexion 1,4 721  
   dans les déconnexions 1,2 704  
   dans les réactions  $S_N2$  341-2  
 composés  $\beta$ -dicarbonylés voir composés 1,3-dicarbonylés  
 condensation aldolique 617  
 condensation croisée, des esters 643  
   dans les aldolisations 618  
 condensation de Claisen **640-55**  
   comparée à l'aldolisation 640  
   en analyse rétrosynthétique 717  
   en biosynthèse 1165  
   en synthèse hétérocyclique 769  
   entre les cétones et les esters 645  
   évitant l'auto-condensation au cours de l'alkylation 589  
   intramoléculaire 652-4  
   mécanisme 640  
   pour former les composés 1,3-dicarbonylés 766-7  
   symétrie dans la — 653-4  
 conditions réactionnelles, choix des — selon le mécanisme 329-32, 345  
 configuration 306, 361-2  
   absolue et relative 313  
   attribution de la — (*E/Z*) 308  
   attribution de la — (*R/S*) 308-9  
   détermination de la — par RMN 796-7  
   inversion de —, dans  $S_N2$  343-4, 351, 352  
   rétention de —, dans la participation de groupe voisin 932-4, 936-7  
   rétention de — dans l'oxydation de Baeyer-Villiger 955  
 configuration absolue 313  
 configuration relative 313, 1104  
 conformation 306, **360-81**  
   de la 1,3,5-triazine 804  
   de l'éthane 363-4  
   demi-chaise (chaise aplatie) des cyclohexènes 829  
   des acétals acycliques 804  
   des alcènes chiraux 865-6  
   des anions stabilisés par le soufre 660  
   des composés bicycliques condensés 841, 842  
   des composés bicycliques pontés 839-40  
   des composés carbonylés chiraux 859-60  
   des cycles à cinq chaînons 370  
   des cyclohexanes **374-9**  
   des énoles chiraux 867-8  
   des esters 804-5  
   des hétérocycles saturés **796-805**  
   des spirocétals 803  
   des structures cycliques 366-79  
   des sucres 801-2  
   différence d'énergie entre les — décalée et éclipsée 364, 366  
   du butane 365-6  
   du cyclobutane 369  
   du cyclopentane 370  
   du cyclopropane 369  
   du norbornane 839-40  
   du pentane 804  
   du propane 365  
   effet sur les constantes de couplage 796-9, 802  
   en bateau croisé 830  
   en enveloppe, dans les cycles à cinq chaînons 834  
   noms des — (à chaîne ouverte) 365-6  
   noms des — (dans les cycles à six chaînons) 370-1, 373  
   rôle dans les réactions diastéréosélectives 859-65  
 conformation antipériplanare 365-6  
   dans l'élimination E2 395-7  
 conformation bateau, dans la réaction de Diels-Alder 888  
 conformation chaise, dans l'état de transition de l'aldolisation 869-70  
   dans l'état de transition de la réaction ène d'Alder 896  
   dans l'état de transition du réarrangement de Claisen 910-11  
   des cyclohexanones, attaque axiale ou équatoriale sur les — 826-32  
   du cyclohexane 368, 370-3, 373-4  
 conformation décalée 363-4  
 conformation demi-chaise (chaise aplatie), du cyclohexène 373-4, 829  
 conformation éclipsée 363-4  
 conformation en bateau croisé 370, 373-4, 378, 830, 839  
 conformation en enveloppe des cycles à cinq chaînons 370, 834  
 conformation synclinale (gauche) 365-6  
 conformère 366  
   axial et équatorial, différence d'énergie 374-7  
   dans les réactions diastéréosélectives des composés carbonylés acycliques chiraux 860, 861-2  
 conformères axiaux et équatoriaux, différence d'énergie 374-7  
 conformères équatorial et axial, différence d'énergie 374-7  
 coniine 790, 1156  
 coniochaetone A et B, structure et RMN- $^1H$  818-19  
 conjugaison **141-62**  
   comparée des thioesters et des esters  
   des alcènes, effet sur les déplacements chimiques en RMN- $^1H$  280-1  
   des amides 241-2  
   des cations allyle 336-7  
   des cycles aromatiques, effet sur la RMN- $^1H$  278-80  
   du pyrrole 735  
   effet de la LUMO des 1,2-dicarbonylés 643-4  
   effet des solvants sur la — 256  
   effet sur la barrière de rotation des liaisons 362  
   effet sur la réactivité du groupement carbonyle 205-7, 500-3  
   effet sur la RMN 412  
   effet sur la stabilité des radicaux 977-9  
   effet sur les spectres IR 411-12  
   effets sur la stabilité des énols 457-9  
   et délocalisation, définition 145  
   et stabilisation par un hétéroatome des carbocations dans  $S_N1$  338-9  
   stabilisation de l'état de transition des réactions  $S_N2$  par la — 341-2  
   stabilisation du carbocation par la — 336-9  
 conjugaison  $\sigma$  484  
 conrotatoire 925-6  
 conservateurs, acides comme —, dans les aliments 165, 168  
 conservation de la charge, dans les mécanismes de réaction 118  
 constante de couplage,  $J$ , en RMN- $^1H$  **285-301**  
    $^2J$  (géminal) 298-300, 817-24  
    $^2J$  et  $^3J$ , influence sur la grandeur du — (résumé) 820  
    $^3J$  (vicinal) 295, 300, 822-3  
   axial-axial 797-9, 802, 809  
   axial-équatorial 797-9  
   dans l'acide *cis* et *trans* chrysanthémique 815  
   dans les acétals cycliques 797-8  
   dans les alcènes cycliques 814  
   dans les beta-lactames 816  
   dans les cycles à cinq chaînons 817  
   dans les cycles à quatre chaînons 815  
   dans les cycles à six chaînons 797-9, 802  
   dans les cycles à trois chaînons 815  
   dans les époxydes 815  
   dans les furannes 817  
   dans les hétérocycles saturés 798  
   dans les pénicillines 816  
   dans la thiénamycine 816-17  
   effet de l'angle dièdre sur — 796-8  
   effets orbitaux dans — 796-8, 800-1  
   et relation de Karplus 796-8  
   et taille du cycle 814-17  
    $^4J$  (*méta*, en W ou allylique) des cycles aromatiques et des alcènes 295-6, 301  
   allylique, en RMN- $^1H$  295-6, 301  
   dans les alcènes cycliques 814-15  
   à grande distance 295-6, 301  
   *cis* et *trans* dans les cycles 814-17  
   *cis* et *trans*, alcènes 293-4, 295, 299-300  
   effet de la contribution  $\pi$  820  
   dans les cycles à six chaînons 819  
   entre des protons diastérotopiques 820-4  
   et conformation 796-9, 802  
   et taille du cycle 819-20  
   facteurs affectant la — (résumé) 294-5, 300-1  
   hétéronucléaire 415-16  
   système AB 822-3  
   valeurs typiques de la — (tableau) 300-1  
 constante de couplage,  $a_H$ , en RPE 976  
 constante de réaction,  $p$  1043-4  
 constante de vitesse,  $k$  257  
 constante d'équilibre, définition 242-3  
 constante des gaz,  $R$  243  
 constantes de couplage *cis* et *trans*, et taille du cycle 814-17  
 constantes de couplage *cis* et *trans*, et taille du cycle 814-17  
 constantes diélectriques des solvants courants (tableau) 256  
 contraceptif oral 187, 949  
 contraction de cycle, dans le réarrangement de Favorskii 952  
 contrôle cinétique et thermodynamique 264-6  
   dans les réactions conjuguées ou directes 605-6



- dans les réactions des ylures de soufre 666-7  
de la substitution électrophile aromatique 566
- contrôle cinétique, dans l'addition conjuguée 504-6
- dans la formation des énoles 600-1
- dans l'addition électrophile 434-6
- dans le contrôle de la géométrie des alcènes 264-6, 678, 684
- dans les réactions de Diels-Alder 884-5
- dans les réactions des ylures de sulfonium 667
- dans l'ouverture du cycle des époxydes 838-9
- des réactions d'ouverture de cycle 806-10
- contrôle des nuisibles, composé utilisé pour le — 183
- contrôle du réactif, en synthèse asymétrique 1113-14
- contrôle du substrat, en synthèse asymétrique 1107-13
- contrôle thermodynamique et cinétique 264-6
- dans la substitution électrophile aromatique 566
- dans les réactions d'addition conjuguée ou directe 605-6
- dans les réactions des ylures de soufre 666-7
- contrôle thermodynamique, dans la formation des acétals 808, 835, 1143
- dans la formation des énamines 592
- dans la formation des énoles et des énoles 599-602, 636
- dans la synthèse des alcènes Z 264-6
- dans la synthèse des hétérocycles aromatiques 758
- dans l'addition conjuguée 504-5
- dans l'addition électrophile 434-6
- dans l'aldolisation intramoléculaire 637
- dans les réactions de Diels-Alder 884
- dans les réactions de fermeture des cycles 808-10
- dans les réactions des ylures de sulfonium 667
- de l'addition conjuguée des énoles 605
- coordinativement insaturé 1074
- coordinativement saturé 1074
- coordonnée de réaction, définition 243
- copolymérisation 997
- copolymérisation radicalaire 997
- coprostanol 379
- Corey, Elias James 1177
- synthèse de l'oseltamivir (Tamiflu) par — 1177-9
- corgoine, synthèse de la — 793
- corylone (odeur de caramel et de viande rôtie) 9
- COT *voir* cyclooctatétraène
- coton, herbicide pour le — 767
- couche, dans la structure électronique 86
- couleur, conjugaison et — 141, 148-9
- couplage à longue distance 295-6, 301
- couplage allylique en RMN-<sup>1</sup>H 295-6, 301, 814-15
- couplage de Negishi 189
- couplage de Sonogashira 1083, 1087-8
- couplage de Stille 1083-5
- couplage en W, en RMN-<sup>1</sup>H 295-6, 301
- couplage hétéronucléaire en RMN 415-16
- couplage *méta*, RMN-<sup>1</sup>H dans les cycles aromatiques 295-6, 301
- couplage vicinal (<sup>3</sup>J) 295, 300
- dans les cycles à six chaînons 797-9, 802
- dans les hétérocycles saturés 796-9, 802, 814-17
- et taille du cycle 814-17
- couplage *voir* couplage croisé de Buchwald-Hartwig 1092-5
- catalysé par le palladium, résumé 1088
- C—C, catalysé par le palladium 1079-, 1098-9
- C—N, catalysé par le palladium 1092-5
- de Heck 1069, 1079-81
- des aminoacides 747-8
- des organométalliques et des halogénures 1082-8
- couplages croisés aryle-aryle, par la réaction de couplage de Suzuki 1086
- coupure des alcènes par ozonolyse 906-7
- coupure oxydante, de C=C 443-4, 841, 906-7
- courant de cycle, effet sur les déplacements chimiques en RMN-<sup>1</sup>H 277
- Cram, Donald 936
- craquage des dimères et des polymères 248-9
- Crick, Francis 1137
- Crixivan *voir* indinavir
- crochets, dans la nomenclature des réarrangements sigmatropiques 910
- dans la terminologie des cycloadditions 894
- crotonaldéhyde 616
- cubane, spectres IR et de RMN 420
- synthèse par le réarrangement de Favorskii 952
- cuisson, hydrolyse au cours de la — 1145-6
- cuivre, dans l'acylation des réactifs de Grignard et des organolithiens 218
- dans la synthèse de Sharpless des 1,2,4-triazoles 775
- cuprate de lithium, dans l'addition conjuguée 509
- cuprates, dans l'addition conjuguée 509, 603-5
- Cyanamide 767
- cyanhydrine 127-9
- à partir d'aldéhyde et de cyanure 121
- à partir de composés carbonylés 125
- en synthèse 128
- hydrolyse enzymatique de la — 129
- libération de cyanure d'hydrogène par — 129
- réversibilité de la formation de — 128
- cynoacétamide, spectre IR 65
- cianoacrylate de méthyle *voir* superglue
- cyanoborohydrure de sodium 234
- cyanométhylation, avec l'acrylonitrile 510
- cyanure 31
- groupe partant 128
- groupement fonctionnel 31
- liaison et orbitales moléculaires du — 127
- nucléophile dans l'addition conjuguée 500, 721
- nucléophile vis-à-vis du groupement carbonyle 112
- réaction avec le formaldéhyde 108
- réaction avec les imines pour former des aminonitriles 236
- cyanure de sodium *voir* cyanure
- cyanure d'hydrogène, pK<sub>a</sub> du — 188
- cyanures d'alkyle *voir* nitriles
- cyclamate 25
- cycle aryle *voir* cycle aromatique
- cycle catalytique, pour des réactions de substitution nucléophile catalysées par le palladium 1089
- de la réaction de Heck 1080
- du procédé OXO 1077
- cycles à cinq chaînons, par des réactions radicalaires intramoléculaires 1000-1
- conformation des — 370, 834-5
- par cycloaddition [3+2] 901-5
- réactions diastéréosélectives des — 835-6
- vitesse de formation 806-7
- cycles à dix chaînons, dessin conformationnel des — 637
- formation, avec le couplage de Stille 1084
- cycles à quatre chaînons, et RMN-<sup>1</sup>H 846-17
- par cycloaddition [2+2] 897-901
- conformation des — 369, 833
- réactions stéréosélectives des — 833
- à partir du benzyne 525-6
- vitesse de formation 806-7
- fragmentation dans la synthèse de la nootkatone 967-8
- par double alkylation des composés 1,3-dicarbonylés 598
- cycles à sept chaînons, synthèse par cycloaddition [4+3] 893-4
- cycles à six chaînons 456, 457-74
- attaque équatoriale ou axiale 825-32
- comment dessiner les — 371-4
- contrôle stéréochimique dans les — 826-32
- couplage vicinal (<sup>3</sup>J) dans les — 797-9, 802
- couplages géminaux (<sup>2</sup>J) dans les — 819-20
- fragmentation des — dans la synthèse de la nootkatone 968
- ouverture des époxydes condensés avec des — 836-9
- préférence conformationnelle des — 826-32, 837-9
- réactions S<sub>N</sub>2 sur les — 379-81
- RMN-<sup>1</sup>H de la substitution axiale ou équatoriale 818-19
- synthèse par cycloaddition [4+2] 878-93
- vitesse de réaction 806-7
- cycles à trois chaînons *voir aussi* cyclopropane, époxyde, aziridine, etc.
- conformation des — 369
- effet sur la RMN-<sup>1</sup>H 414, 815
- fragmentation des — 967
- vitesse de formation 806-7
- cycles aromatiques, participation de groupe voisin par les — 935-6
- hydrogénation catalytique des — 537
- répartition des électrons par RMN-<sup>1</sup>H 278-9
- cycles benzéniques, nomenclature des composés contenant des — 36-7
- cycles bicycliques condensés *trans* 841-2, 848-50
- cycles carbonés, nomenclature 24
- cycles moyens, définition 368, 806
- interactions transannulaires dans les — 807
- cycles, bicycliques, stéréosélectivité dans les — 839-49
- à cinq chaînons, couplages en RMN-<sup>1</sup>H 917
- conformation des — 370, 834-5
- réactions stéréosélectives des — 835-6
- à quatre chaînons, couplages de RMN-<sup>1</sup>H dans les — 816-17
- conformation des — 369, 833
- réactions stéréosélectives des — 833
- à six chaînons, RMN-<sup>1</sup>H et substitution axiale/équatoriale 797-9, 802, 818-19
- attaque diastéréosélective sur les — 826-9
- attaque équatoriale ou axiale sur les — 825-32

- comment dessiner les — 371-4  
couplages géminaux ( $^2J$ ) dans les — 819-20  
ouverture des époxydes condensés avec les — 9  
préférence conformationnelle dans les — 456, 457-74, 826-32, 837-9  
réactions des — 826-32, 837-9, 850-1  
à trois chaînons, conformation des — 369  
couplage RMN dans les — 815  
alcènes *cis* et *trans* dans les — 678-9  
angles de liaison dans les — (tableau) 367  
bicycliques condensés, stéréosélectivité dans les — 41-6, 848-50  
bicycliques pontés, stéréosélectivité dans les — 839-41  
dans les états de transition et les intermédiaires 847-51  
diastéréosélectivité dans les —, résumé 851  
effet sur la nucléophilie de l'hétéroatome 791-2, 794  
formation par métathèse 1099-100  
petits, effet sur le  $pK_a$  794  
fragmentation dans les — 961  
petits, moyens et grands, définitions 368  
preuve de l'absence de planéité des 368, 370  
saturés, vitesse des réactions de fermeture de cycle 806  
spirocycliques, stéréosélectivité dans les — 845-7  
temporaires, pour le contrôle de la stéréochimie 847-51  
cyclisation de Bergmann 1088  
cyclisation de Nazarov 927  
cyclisation, règles de Baldwin pour la — 810-13  
catalysée par le palladium 1091  
des radicaux 999-1002  
électrocyclique 922-3, 927  
par métathèse des alcènes 1023-4  
cyclizine, synthèse 791  
cycloaddition [3+2] intramoléculaire 904-5  
aldolisation 636-40  
alkylation 586  
condensations de Claisen 652-4  
réactions de Diels-Alder 888-9, 891  
réactions radicalaires 999-1002  
vitesse, comparaison avec les intermoléculaires 938  
cycloaddition 1,3-dipolaire *voir* cycloaddition [3+2]  
cycloaddition inverse *voir aussi* rétro-Diels-Alder  
[2+2], dans la métathèse des oléfines 1024  
[3+2] 685, 906  
[3+2], dans la décomposition du THF 795  
cycloadditions [2+2] photochimiques 896-8  
déplacements sigmatropiques 921-2  
réactions électrocycliques 926-7  
cycloadditions 877-908  
[1+2], des carbènes singulets sur les alcènes 1015  
[2+2], dans la métathèse des alcènes 1024  
cétène dans les — 898-900  
dans la synthèse des  $\beta$ -lactames 898, 900-1  
photochimiques 896-8  
thermiques 898-901  
[3+2] 901-7 *voir aussi* cycloadditions 1,3-dipolaires  
catalysées par le palladium 1091-2  
comme déconnexion en synthèse hétérocyclique 772  
d'alcyne et d'oxyde de nitrile 773-4  
d'azoture et d'alcyne 776  
d'azoture et de nitrile 774  
HOMO et LUMO dans — 901, 903  
intramoléculaire 902, 904-5  
inverse, dans la décomposition du THF 795  
inverse, dans l'ozonolyse 906  
pour former des cycles à cinq chaînons 901-5  
stéréochimie des — 902-5  
[4+2] 878-93 *voir aussi* cycloaddition de Diels-Alder  
du dioxyde de sélénium et des alcènes 919  
équivalents de cétène dans les — 899  
[4+3] 893-4  
[4+4], échec des — 887, 893  
catalysées par le palladium 1091-2  
de Diels-Alder 877-93 *voir aussi* réaction de Diels-Alder  
des alcènes avec le tétraoxyde d'osmium 905-6  
description des orbitales frontières 886  
dimérisation des diènes 880, 887-8  
entropie d'activation des — 1052  
inverse  
[2+2] dans la métathèse des oléfines 1024  
[3+2] 685, 906  
[3+2] dans la décomposition du THF  
photochimiques 896-8  
pour piéger des intermédiaires réactifs 893-4  
résumé 907-8  
signification des crochets 894  
cycloadditions thermiques *voir* cycloadditions  
cycloalcanes, tension de cycle dans les — 368  
cyclobutadiène 421  
cyclobutane, conformation 369, 833  
cyclobutanone, diastéréosélectivité de la réduction 833  
hydratation de la — 135  
synthèse par cycloaddition [[2+2] du cétène 898-900  
cyclobutène, ouverture électrocyclique 922, 923-4  
cyclododécanone, extension de cycle par fragmentation 964-5  
cycloheptadiène, par réarrangement [3,3]-sigmatropique 915  
réaction électrocyclique du — 922  
cyclohexa-1,3-diène dans la réaction de Diels-Alder 880  
cyclohexadiènes, isomérisation des — 543  
barrière à l'inversion de cycle 373-4  
comment dessiner les — 371-4  
cyclohexanes, conformation des — 368-9, 370-9  
constantes de couplage et angles dièdres dans les — 796  
effets de la conformation sur l'élimination E2 396-7  
réactions des — 379-81, 826-9, 837-8  
stéréoisomérisation des — 376-8  
cyclohexanol,  $pK_a$  du — 173  
cyclohexanone, spectre de RMN- $^1H$  293  
cyclohexanones, alkylation des — 589  
attaque équatoriale ou axiale 827-9, 832  
comment dessiner les — 827  
équilibre et préférence conformationnelle dans les — 826, 837-9  
préférence conformationnelle dans les — 827  
cyclohexène, spectres de RMN- $^1H$  et de RMN- $^{13}C$  277, 280  
chaleur d'hydrogénation 157-8  
oxydes de —, préférence conformationnelle 837-8  
exigences stéréochimiques pour la formation par  $S_N2$  836-7  
régiosélectivité de l'ouverture de cycle 836-9, 873  
réaction avec le bromure d'hydrogène 433  
cyclohexènes, et cyclohexénones, attaque axiale sur les — 829-32  
barrière d'inversion 829  
époxydations stéréosélectives des — 856  
par élimination E1 389  
préférence conformationnelle dans les — 829  
réactions des — 830-2, 850-1  
cyclohexénol, réaction avec HBr 336  
cyclohexénones, attaque axiale sur les — en addition conjuguée 831-2  
comme produits de l'annélation de Robinson 639  
cyclooctadiène, fermeture de cycle électrocyclique du — 928  
cyclooctatétrène, comme ligand de métaux 1071  
chaleur d'hydrogénation 157-8  
dianion et dication 158-9, 160  
structure et longueur des liaisons du — 157, 160  
cyclooctène, chaleur d'hydrogénation 157-8  
cyclopentadiène, déplacements d'hydrogène [1,5]-sigmatropiques dans le — 919  
anion stable du — 132  
bromation du — 579-80  
dans la synthèse du longifolène 650  
dans les réactions de Diels-Alder 880-1, 884, 1108-9  
dimérisation 248-9  
HOMO et LUMO du — 920-1  
hydroboration du — 446  
hydrochloration du — 579  
monoépoxydation du — 432  
substitué, par fragmentation 920  
cyclopentane, conformation du — 370  
cyclopentanone, formation d'énamine à partir de — 650  
attaque pseudo-équatoriale ou pseudo-axiale des nucléophiles sur la — 834  
par cyclisation de Nazarov 927  
substituée, par insertion intramoléculaire de carbène sur C-H 1019  
cyclopentènes, diastéréosélectivité de l'addition électrophile 835-6  
cyclopenténones, diastéréosélectivité dans les — 834-6  
synthèse à partir des composés 1,4-dicarbonylés 759  
cyclophane 662  
[7]-*para*-, spectre de RMN- $^1H$  278  
cyclopropane, conformation du — 369  
exemples de composés contenant un — 1016  
cyclopropanes, ouverture [3,3]-sigmatropique des — 915  
à partir d'ylure de soufre et de composé carbonoylé insaturé 666-7  
comme intermédiaire du réarrangement de Favorskii 951-2

formation à partir de carbènes et d'alcènes 1013-19  
 formation des — catalysée par le palladium 1091  
 par alkylation d'un produit d'addition conjuguée 607  
 par alkylation intramoléculaire 586  
 par réaction de Simmons-Smith 1017  
 cyclopropanone, hydratation de la — 135  
 cyperméthrine 128  
 cystéine 888  
   dans le glutathion 1140  
   stéréochimie de la — 1103  
 cytidine modifiée pour le traitement du VIH 1138  
 cytosine 1136  
   spectre de RMN-<sup>1</sup>H 285

## D

D<sub>2</sub>O *voir aussi* oxyde de deutérium  
   comme solvant de RMN 272, 284-5  
 DA *voir* dihydroxylation asymétrique  
 DABCO (1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane), pK<sub>a</sub> du — 791  
   dans la réaction de Baylis-Hillmann 792  
   structure du — 840  
 Dacron (polyester) 210  
 damascénone 4  
 daminozide 695  
 dapsone 140, 657  
 Darvon 326, 1103  
 dba *voir* dibenzylidène acétone  
 DBU (1,8-diazabicyclo[5.4.0]undéc-7-ène) 175  
   basicité du — 741  
   comme base dans l'élimination E2 387  
   dans l'élimination E2 391  
 DCC (dicyclohexylcarbodiimide), dans le couplage des aminoacides 747-8  
 DDQ (dichlorodicyanoquinone) 3  
   dans l'oxydation de la dihydropyridine 764  
 DEAD (azodicarboxylate de diéthyle) 39  
   dans la réaction de Diels-Alder 884  
   dans la réaction de Mitsunobu 349-50  
 Dean-Stark 228, 245  
 déblindage 55  
   dans le benzène 277  
 décalines, conformation des — 378-9, 637  
   extension de cycle des — 963-4  
 décaméthrine 11, 1016  
 décarbonylation 1077-8  
 décarboxylation de Krapcho 597-8  
 décarboxylation, des composés 1,3-dicarbonylés 596-8, 606, 630, 654  
   à l'aide de chlorure de sodium (réaction de Krapcho) 597-8  
   du pyrrole 735  
   du trichloroacétate de sodium 1009  
   spontanée, après une aldolisation 630  
 décomposition, et entropie 249  
 déconnexion 695  
   C-Br halogénure d'alkyle 718  
   C-N amine 698, 700, 716, 718, 1122  
   C-N liaison imide 719  
   C-O acétal 715  
   C-O ester 698, 707

C-O éther 696, 699, 704, 708, 717, 1122  
 C-P 709  
 C-X 695-706  
 Diels Alder 882  
 des cétones 710  
 C-S sulfure 697-8, 768  
 conseils pour la — 697-9, 706, 709  
 C=N imine 701-2, 781  
 C-N amide 695, 696, 701-2, 708, 714, 717, 769, 779  
 C-C 706-11  
   1,1 C-C 709-11  
   1,2 C-C 707-9, 714, 719  
   1,2-diX 702-5  
   1,2-NO 715  
   1,3-diCO 717, 766, 769  
   1,3-diO 715-14, 716, 762, 766  
   1,3-diX 705, 710, 715-17  
   1,3-NO 715, 718, 766  
   1,4-diCO 751-2, 781  
   1,5-diCO 719, 762  
 déconnexion aldolique, en analyse rétrosynthétique 712-13  
 dédoublement hyperfin, en RPE 976  
 déformation des liaisons dans les spectres IR 72  
 dégradation, pour déterminer la structure et la configuration 310-11, 1037  
 délocalisation 141-62  
   dans la liaison amide 241-2  
   dans la pyridine 733  
   dans le pyrrole 733  
   dans les alcènes, effet sur la RMN-<sup>1</sup>H 277-80  
   dans les cycles aromatiques, effet sur la RMN-<sup>1</sup>H 277-80  
   dans les triazoles 743  
   dans l'imidazole 741  
   effet des solvants sur la — 256  
   effet sur la réactivité des oximes 232  
   effet sur la réactivité du groupement carbonyle 232  
   et conjugaison, définition 145  
   importance pour la stabilité des énolates 639-30  
 δ, en RMN 273 *voir aussi* déplacement chimique  
 dendrobat, neurotoxine du — 680  
 déplacement chimique, effet de l'électronégativité sur le — 272  
   en RMN-<sup>13</sup>C 55-6  
   en RMN-<sup>1</sup>H 272-85  
   relation avec la réactivité 280, 281  
   termes utilisés pour décrire le — 57  
   variation du — en <sup>1</sup>H par rapport à <sup>13</sup>C 270  
 déplacements sigmatropiques 919-21  
 dépression de Langmuir 1148  
 déprotonation, irréversible dans la condensation de Claisen 641  
   des alcynes avec une base forte 170-1, 176, 187  
   des phénols avec le carbonate de potassium 173  
 dérivation, pour la détermination des structures 232  
 dérivés des acides carboxyliques *voir aussi chaque groupement fonctionnel : esters, amides, etc.*

bromation des — 461-2  
 identification par IR 206, 215, 411  
 interconversion des — , résumé 215  
 réactivité des — 205-7, 215  
 utilisation de la RMN-<sup>13</sup>C pour distinguer les aldéhydes des cétones 408-10  
 déshydratation, d'un aldol 616  
   des alcènes 389  
 déshydrogénase, enzyme 1150  
 désilylation, électrophile 673  
 désoxycytidine 1171  
 désoxydaunomycinone 445-6  
 désoxythymidine 1170  
 dessin 17-22  
   conseils pour le — 17-22  
   des complexes π dans les complexes des métaux de transition 1071  
   des cyclohexanes 371-4  
   des cyclohexanones 827  
   des décalines 371-2  
   des diastéréoisomères acycliques 859  
   des liaisons, dans les complexes des métaux de transition 1071  
   des spirocétales 803  
   des structures ayant des centres stéréogènes 309  
   du norbornane 839-40  
   raccourci 19  
   structures bicycliques 839-40  
 DET *voir* tartrate de diéthyle  
 détermination de la configuration absolue 310-11  
 détermination des mécanismes 1029-68  
 détermination des mécanismes, par détection des intermédiaires 1060-3  
   avec des expériences croisées 1038-9  
   avec la catalyse acide/base générale 1057-60  
   avec la catalyse basique spécifique 1055-6  
   avec la stéréochimie 1063-7  
   avec le marquage isotopique 1032  
   avec l'effet isotopique du solvant 1054-6  
   avec l'entropie d'activation 1052-3  
   avec les effets isotopiques cinétiques 1050-2  
   de S<sub>N</sub>1 par rapport à S<sub>N</sub>2 1040, 1044-8  
   des réactions du benzyne 1061  
   du réarrangement de Favorskii 1061-3  
   méthodes de — , résumé 1067-8  
   par variation de structure systématique 1040  
 détermination des structures 43-78, 407-26  
   par dégradation 1037  
   par RMN-<sup>1</sup>H 269-301  
 deutération, du phénol 472  
 deutérium, échangeable, en RMN-<sup>1</sup>H 275, 284-5  
   incorporation comme preuve de l'énolisation 451-2  
   marquage isotopique avec le — 811  
   pour élucider des voies biosynthétiques 1162, 1166  
 deutérobenzène, solvant pour la RMN 272  
 deutérochloroforme (CDCl<sub>3</sub>), solvant pour la RMN 55, 272  
 deuxième principe de la thermodynamique 246  
 dextrorotatoire 310  
 DHP *voir* dihydropyranne  
 DHPP (dihydroxyphénylpyruvate) 1159  
 DHQ (dihydroquinine), comme ligand chiral 1123-6

- DHQD (dihydroquinidine), comme ligand chiral 1123-6
- diagramme de profil d'énergie 241-65  
de la réaction  $S_N1$  334
- diagramme des niveaux d'énergie, de la molécule d'hélium 91
- de la molécule d'azote 94
- de la molécule d'hydrogène 89
- de l'interaction entre électrophile et nucléophile 111
- de l'oxyde nitrique (NO) 96
- diagramme d'orbitales moléculaires, pour la réaction de Diels-Alder 886
- des radicaux 977-9
- pour la réaction  $S_N2$  356
- dialdéhyde maléique (*cis*-butènedial), à partir du furanne 736
- diamant, structure atomique 81
- dianions, réactions chimiosélectives des — 547
- des dérivés de l'acétoacétate, alkylation régiosélective des — 601
- diastéréoisomères 311, 313, 315, 852
- chiralité des 312-13
- de l'aldolisation 626
- des réactions stéréosélectives 855-6
- des réactions stéréospécifiques 853-5
- dessin et interprétation des — 855-6, 859
- et énantiomères, distinction entre — 313-16
- propriétés chimiques différentes des — 376
- séparation par chromatographie 312, 323
- diastéréomères *voir* diastéréoisomères
- diastéréosélectivité 825-76
- dans les composés acycliques 852-76
- dans les composés énantiomériquement purs 871-6
- dans les cycles 825-51
- bicycliques condensés 841-2, 844-5
- bicycliques pontés 840
- cyclohexanones 826-9, 832
- cyclohexènes 829-32
- cyclopentanones 834
- cyclopentènes 834-6
- $\beta$ -lactones et cyclobutanones 833
- de l'addition électrophile sur les alcènes acycliques 865-8
- de l'addition électrophile sur les alcènes cycliques 835-6
- de l'addition nucléophile sur les composés carbonylés chiraux 858-65
- de l'alkylation des buténolides 834-5
- de l'alkylation des énolates 603, 604-5
- des réactions d'aldolisation 868-71
- des réactions de Diels-Alder 881-9
- importance du contrôle conformationnel 859-65
- diastéréotopie 820-4
- dans les composés acycliques 822-3
- diastéréotopique, définition 821
- faces — 850, 856
- 1,8-diazabicyclo-[5.4.0]-undéc-7-ène *voir* DBU
- diazométhane 3, 350
- extension de cycle avec le — 949, 953
- formation, structure et réactivité du — 1004
- photolyse du — pour produire des carbènes 1005
- réaction avec les acides carboxyliques 1003-4
- réaction avec les chlorures d'acyle 1006-7
- 4,1-diazabicyclo[2.2.2]octane *voir* DABCO
- diazonamide A 45
- diazotation 521
- de l'acide 2-aminobenzoïque 893
- des aminoacides 1105
- des anilines 252, 521-3, 566-7
- DIBAL (hydrure de diisobutylaluminium) 26, 39
- pour la réduction des esters et des amides 533
- pour la réduction des lactones en hémiacétals 533
- pour la réduction des nitriles en aldéhydes 534
- dibenzylidène acétone (dba) 680, 1078
- dibromoalcane,  $\alpha$ -élimination du — 1008-9
- dibutylamine,  $pK_a$  792
- dicétones *voir aussi* composés dicarbonylés
- 1,2- — LUMO des — 643-4
- réarrangement en milieu basique 950
- synthèse par nitrosation des énols 464-5
- 1,4- — formation de cyclopentanone à partir de — 738
- dans la synthèse des pyridazines 759-60, 767-8
- par hydrolyse du furanne 736-7, 738
- 1,5- — réaction avec l'hydroxylamine pour former des pyridines 765-6
- 1,6- — par réduction des thiophènes acylés 737
- dicétopipérazine 321
- dichloroalcane,  $\alpha$ -élimination du — 1008-9
- dichlorocarbone, par décarboxylation du trichloroacétate de sodium 1009
- dichlorocétène 455, 899-900
- dichlorodicyanoquinone *voir* DDQ 3
- dichlorométhane, inertie du — 804
- dichromate de pyridinium *voir* PDC
- diclofénac, sel de potassium, spectre de masse du — 49-50
- dictyoptérène 1016
- dicyclohexylcarbodiimide *voir* DCC
- dieldrine 881
- Diels, Otto 878
- diènes, et dipôles 1,3, différence entre les — 901
- addition électrophile sur les — 435-6
- bromation des — 435-6
- dans la réaction de Diels-Alder 886-91
- dimérisation par cycloaddition 880, 887-8
- monoépoxydation 432
- par métathèse ène-yne 1026-7
- par réduction des composés aromatiques 542-3
- réaction avec le bromure d'hydrogène 435
- stéréochimie des —, dans la réaction de Diels-Alder 882-9, 921
- synthèse stéréospécifique par la réaction de couplage de Suzuki 1086
- par oxypalladation 1097
- diénophiles 880-1
- chiraux 1108
- HOMO et LUMO des — 886-91
- stéréochimie des — 881-2, 884-9
- diénophiles *cis* et *trans*, réactions de Diels-Alder 881-2
- diéthylamine,  $pK_a$  792
- diéthylzinc, addition asymétrique sur un aldéhyde 1126-7
- différence d'énergie entre les conformères axiaux et équatoriaux 274-8
- entre les alcènes *E* et *Z* 265
- dihydrofolate synthase 754
- dihydroptéroate synthase 753
- dihydropyranne pour la protection des alcools 469
- dihydropyridines, comme médicaments pour le cœur 764-5
- oxydation des — 763-764
- par synthèse de Hantsch 763-4
- dihydroquinidine (DHQD), comme ligand chiral 1123-6
- dihydroquinoléine, à partir de composés carbonylés  $\alpha,\beta$ -insaturés et d'aniline 781
- dihydroxyacétone 1151
- dihydroxylation 442-3, 905-6
- asymétrique 1120, 1123-6
- des alcènes par le tétraoxyde d'osmium 442-3, 905-6
- par ouverture d'un époxyde 442
- stéréospécificité de l'— 442-3
- dihydroxylation asymétrique (AD) 1120, 1123-6
- dihydroxyphénylalanine *voir* dopa
- dihydroxyphénylpyruvate (DHPP) 1159
- dihydroquinine (DHQ), comme ligand chiral 1123-6
- diisopropylamide de lithium *voir* LDA
- diisopropylamine, pour la synthèse du LDA, 588
- dimédone, tautomérie 457-8
- dimérisation, effet de la température sur l'équilibre de — 248-9
- des composés carbonylés 616-18
- des diènes par cycloaddition de Diels-Alder 880, 887-8
- des radicaux cétyle 981, 983-4
- 1,4-diméthoxybenzène, spectre de RMN- $^1H$  274
- diméthylbenzène *voir* xylène
- diméthylldioxirane (DMDO), époxydation avec le — et mécanisme 432
- oxydation du furanne avec le — 736
- diméthylsulfoxyde *voir* DMSO
- diméthylsulfure, comme nucléophile 116
- pour la réduction de l'ozonide de l'ozonolyse 443, 917
- 2,4-dinitrophénylhydrazine, synthèse de la — 516
- diols *syn*, à partir des alcènes et du tétraoxyde d'osmium 905-6
- diols, 1,1- — *voir* hydrates
- 1,2- et 1,3- —, protection sélective des — 808
- à partir des alcènes et du tétraoxyde d'osmium 442-3, 905-6
- analyse rétrosynthétique des — 720
- conversion en époxydes, avec rétention de la stéréochimie 1125-6
- par dihydroxylation 442-6, 905-6
- asymétrique 1123-6
- par époxydation asymétrique des alcools allyliques 1120-2
- par ouverture d'un époxyde avec l'eau 442
- par oxydation bactérienne des cycles aromatiques 1103
- par réaction pinacolique 981
- réarrangement des — 945-6
- syn* 442-3
- dioxanne, comme solvant 790, 794
- dioxolane 227-8, 247, 429
- comme groupe protecteur, pour les cétones 548-9



pour les 1,2-diols 808  
 dioxyde de carbone, comme solvant 480  
   dans le métabolisme primaire 1134-5  
   réaction avec le phénol 481-2  
   réaction avec les organométalliques 190-1  
   supercritique, comme solvant 1136  
 dioxyde de sélénium, dans l'oxydation allylique des alcènes 919  
 dioxyde de soufre 658  
 diphenylméthane, synthèse 492-3  
 dipolarophile, définition 901  
 1,3-dipôle et 1,3-diène différence entre — 901  
   définition 901  
   linéaire 902-3  
 dipôles, rôle dans les réactions 108-9  
 diradical 681  
 diradical benzène, par cyclisation de Bergmann 1088  
 disaccharide 229, 1146  
*Discodermia* 1130  
 discodermolide, synthèse 1130-1  
 disiloxanes, par hydrolyse des éthers d'énol silylés 469  
 disparlure 5, 1121  
 Dispersol 9  
 disrotatoire 925-6  
 dissociation, des acides 169  
   du chlorure d'hydrogène, en ions ou en radicaux 970  
 disulfures 658, 659  
   à partir des thiols, dans la nature 1140  
 dithianes 661, 662, 663, 795  
   à partir des dithiols 662, 633  
   comme équivalents d'anions acyles 663, 795  
   hydrolyse des — 663  
 dithioacétal 227, 238, 657, 662 *voir aussi* dithiane, thioacétal  
 dithiolane, décomposition du — 795  
 Djerassi, Carl 950  
 DMA (*N,N*-diméthylacétamide), rotation lente de la liaison 256  
 D-mannose 1105  
 DMAP (*N,N*-diméthylaminopyridine) catalyseur d'acylation 726  
   pK<sub>a</sub> de la — 740  
   structure de la — 726  
 DMDO *voir* diméthylidioxirane  
 DMF (*N,N*-diméthylformamide) 39  
   barrière de rotation de la — 362  
   comme solvant pour les réactions S<sub>N</sub>2 344, 345, 352, 586, 596  
   comme source électrophile du groupement formyle (—CHO) 216-20  
   dans la réaction de Vilsmeier 734  
   spectre de RMN-<sup>13</sup>C 156, 409  
   spectre de RMN-<sup>1</sup>H 274, 282  
 DMP *voir* periodinane de Dess-Martin  
 DMS *voir* diméthylsulfure  
 DMSO (diméthylsulfoxyde), comme solvant 39, 255, 345, 586, 597  
   dans l'oxydation de Swern 667-8  
*Dolabella* (lièvre de mer), agent anticancéreux 861  
 dolastatine, synthèse à partir de l'isoleucine 861  
 donation d'électrons, par les groupements alkyle 484  
 dopa (l-dopa, dihydroxyphénylalanine) 1103, 1159

synthèse industrielle de la — 1118  
 synthèse par oxydation de Baeyer-Villiger 954  
 dopamine 1160  
 double effet anomère 803  
 double hélice de l'ADN 1137-8  
 double liaison, région dans le spectre IR 65, 70-1  
 double marquage isotopique pour déterminer les mécanismes 1038-9  
 doubles liaisons carbone-carbone *voir* alcènes  
 doublet de doublets, en RMN-<sup>1</sup>H, 292-3  
 doublet de triplets, en RMN-<sup>1</sup>H 293-4  
 doublet, en RMN-<sup>1</sup>H 285, 287-8  
 doublets libres axiaux et équatoriaux dans les hétérocycles 800-1  
 doublets libres, comme nucléophiles 112  
   dessin 21  
   orientation des — 790, 794, 800-1, 803-5  
 doxpicomine 715  
 drosophile, phéromone de la — 803  
 du Vigneaud 555  
 dualité onde-particule 83  
 dysfonction érectile, médicament pour le traitement de la — 768-70

## E

EA *voir* époxydation asymétrique  
 eau lourde (D<sub>2</sub>O), comme solvant de RMN 272  
 eau, addition sur le groupement carbonyle 133-5  
   comme acide et comme base 167-8, 470  
   comme nucléophile 113  
   comme solvant dans la réaction de Diels-Alder 888  
   comme solvant dans la synthèse des amides 177  
   comme solvant pour les composés organiques 163-4  
   concentration de l'—, dans l'eau 169, 243  
   constante d'ionisation (K<sub>e</sub>) 168  
   deutérée (eau lourde, D<sub>2</sub>O), comme solvant de RMN 272, 284-5  
   forme de la molécule 82  
   pK<sub>a</sub> de l'— 169, 170  
   réaction avec les dérivés d'acides carboxyliques (hydrolyse) 206  
   solvation des sels par l'— 255  
 échange de proton, en RMN-<sup>1</sup>H 284-5, 833  
 échange, des protons acides en RMN-<sup>1</sup>H 283-5  
   vitesse d'—, en RMN (équation) 374  
 échange, halogène-lithium 188  
   halogène-métal 188-9  
 ecstazy *voir* MDMA  
 ectocarpène 915  
 EDTA (acide éthylènediaminetétraacétique), spectre de RMN-<sup>1</sup>H 284-5  
 ee *voir* excès énantiomérique  
 « Effet de toit » en RMN-<sup>1</sup>H 298, 822  
 effet anomère, sur la force des liaisons 803  
   explication orbitale de l'— 802-3  
   sur les hétérocycles saturés 801-3  
 effet Horeau 1111  
 effet inductif 134  
   sur la nucléophilie et la basicité des amines cycliques 792  
   sur l'électrophilie des esters 644  
   sur les déplacements chimiques aromatiques en RMN-<sup>1</sup>H 279-80  
   sur les spectres IR 411-12  
 effet isotopique cinétique (EIC) 1050-2  
 effet isotopique du solvant, utilisation pour déterminer les mécanismes réactionnels 1055-6  
 effet isotopique inverse du solvant, en catalyse acide spécifique 1054  
 effet *ortho*, *para* orienteur 480, 483  
 effet Overhauser Nucléaire (NOE) 799-800  
 effet poussée-traction, dans les fragmentations 961-2  
   dans les réarrangement pinacoliques 945-6  
 effet Thorpe-Ingold 808-10  
 effet α, dans l'anion hydroperoxyde 513  
   dans la pyridazine 748  
 effets de concentration dans l'addition radicalaire 994-5  
 effets de solvant, dans S<sub>N</sub>1 et S<sub>N</sub>2 344-6  
 effets électroniques, dans S<sub>N</sub>1 et S<sub>N</sub>2 346-7  
 effets gauche, des acétals acycliques 804  
 effets stéréoelectroniques 789-824  
   conditions orbitales des — 804  
   dans les acétals acycliques 804  
   dans les esters 804-5  
   effet anomère 801-3  
   et conformation des hétérocycles saturés 801-5  
   explication des règles de Baldwin 810-14  
   résumé 801  
 EIC *voir* effet isotopique cinétique 1050-2  
 eicosanoïdes 1163  
 électro-aimants, dans les spectromètres de RMN 53, 277  
 électron, particule et onde 83  
   dans une orbitale 83-4  
   masse de l'— 51  
   spin de l'— 84  
 électronégativité, et déplacements chimiques en RMN-<sup>1</sup>H 272  
   des métaux 183  
   du soufre 657  
   effet sur le couplage en RMN-<sup>1</sup>H 295-300  
   effet sur les déplacements chimiques en RMN 55-6, 422  
   effet sur les orbitales moléculaires 96  
   et polarisation du groupement carbonyle 126-7  
   origine et tendances de l'— 95  
   résumé des éléments courants 114  
   tableau des valeurs *voir le tableau périodique à la fin du livre*  
 électrons de liaison, comme nucléophiles 113  
 électrophiles 109  
   allyliques, activés par le palladium 1088-92  
   carbonyles non-énolisables comme — 622  
   choix pour l'alkylation (tableau) 587  
   durs et mous 507  
   effets de la structure pour orienter vers S<sub>N</sub>1 ou S<sub>N</sub>2 (tableau) 347  
   époxydes comme — 351-2, 354  
   éthers comme — 351  
   identification des — 113, 120  
   orbitales vides comme — 113  
   pour l'addition conjuguée des énolates 605-13  
   pour l'alkylation des énamines 592-3  
   pour l'alkylation S<sub>N</sub>1 des éthers d'énol silylés 595

- sels de sulfonium comme — 664  
silicium comme — 632  
types d'— 113-16  
électrophilie des dérivés d'acides carboxyliques 205-7  
des esters et des carbonates, comparaison 644  
éléments organiques 11, 23, 42  
résumé 42  
élimination de Peterson 671, 675, 688-9  
stéréospécificité de l'— 689-90  
élimination des groupements fonctionnels, halogènes, par l'hydruure de tributylé-tain 493-4, 539-43, 991  
élimination d'hydruure en  $\beta$ , dans les complexes des métaux de transition 1077-82, 1096-8  
élimination réductrice, dans les réactions catalysées par le palladium 1074-87, 1093, 1096  
dans les complexes des métaux de transition 1074-5  
élimination,  
de Peterson 671  
« règle de Hofmann » 399  
« règle de Saytsev » 399  
E1 386-8  
acido-catalysée 383-4  
comparée à l'isomérisation des alcènes 434  
compétition avec la réaction  $S_N1$  467-8  
des alcools 389, 616  
effet des solvants polaires 389, 393-4  
équation de vitesse 386  
état de transition de — 392-4  
exemple de substrats 388  
force de la base nécessaire 388-7  
pour former des alcènes *E* 684  
régiosélectivité de — 391-4  
stéréosélectivité de — 855, 391-3  
E1bc 399-404  
catalyse basique de — 399-400  
constante d'équilibre de la déprotonation 401  
dans la nature 1154, 1156, 1162  
dans le mécanisme de la déprotection de Fmoc 559  
des aldols 616  
des composés  $\beta$ -halogénocarbonylés 400-1  
des produits de Mannich 621  
énolate intermédiaire dans — 399  
étape déterminante de la vitesse et équation de vitesse 401-2  
favorisée par la délocalisation 400  
groupes partant dans — 400  
pour former des alcènes *E*  
pour la formation d'énone ou d'énal 616  
régio- et stéréosélectivité 402, 569  
stabilisation de l'intermédiaire 401  
E2 382-3, 386  
dans la formation des diènes 387  
des cyclohexanes, effets de la conformation 396-7  
des halogénures d'alkyle 383, 385-7  
des halogénures de vinyle pour donner des alcynes 398  
effets de la base sur la régiosélectivité de — 398-9  
effets de l'encombrement stérique 395  
effets stéréoélectroniques dans — 801-2  
équation de vitesse de — 383, 386  
état de transition antipériplanaire de — 395-7  
exemples de substrats 388  
pour préparer les alcynes 398  
preuve du mécanisme réactionnel 396-7  
régiosélectivité de — 398-9  
stéréospécificité de — 395-6, 853  
avec un nucléophile basique 382-3  
étape de la formation d'acétals 225  
radicalaire 974  
réductrice, dans les réactions catalysées par le palladium 1074-87, 1093, 1096  
dans les complexes des métaux de transition 1074-5  
 $\alpha$ , dans la synthèse des carbènes 1008-9  
des dihalogénoalcane 1008-9  
des halogénures d'alkyle 1008-9  
du chloroforme 1008-9  
élongation antisymétrique, dans les spectres IR 67, 70  
élongation symétrique, dans les spectres IR 67, 70  
émetteur  $\beta$  1038  
énals 500 *voir* aldéhydes  $\alpha,\beta$ -insaturés  
énamines 233-4  
acylation des — avec les chlorures d'acyle 650  
addition sur les composés carbonylés 591-3  
agents alkylants pour les — 591-3, 650  
attaque axiale sur les — 830-1  
comme équivalents d'énol spécifiques 608, 624, 632  
de la lysine, équivalent d'énolate dans la nature 1151-3  
formation 233, 591, 791  
contrôle thermodynamique de la — 592  
formes tautomères 456-7  
nucléophilie comparée avec les énoles 591  
réarrangement [3,3]-sigmatropique des — 916  
spectre de RMN- $^1H$  280-1  
stabilité 233  
énantiomères 303, 309, 313, 315, 852  
dans la nature 322, 1104-6  
et diastéréoisomères, distinction entre — 313-16  
séparation des — 322-7  
énantiomériquement pur 308  
énantiosélectif *voir aussi* asymétrique  
énantiotopique 821  
faces —, définition et exemples 856  
encombrement stérique 129  
dans les additions nucléophiles sur les composés carbonylés 129  
dans les réactions  $S_N1$  et  $S_N2$  342-3, 380-1  
effet sur la réactivité des radicaux 979  
effet sur la régiosélectivité de la substitution électrophile aromatique 483  
ène réaction du carbonyle 895-6  
asymétrique 1180  
ènediolate, de la réaction acyloïne des esters 983-4  
ènediols, à partir des acides carboxyliques 456  
ènediynes 1088  
énergie d'activation 108-9, 250  
des réactions de fermeture de cycle 806-7  
 $E_a$  ou  $\Delta G^\ddagger$  250-3  
effet d'un catalyseur 254  
et vitesses 256  
énergie de dissociation des liaisons (tableau) 971  
*voir aussi* force des liaisons  
énergie, des intermédiaires et des états de transition 250-3, 320-3  
énergies de dissociation (tableau) *voir aussi* force des liaisons 971  
énolate cinétique, formation 601, 634-5, 654  
énolate *cis*, effet sur la diastéréosélectivité de l'aldolisation 868-71  
énolate de bore, contrôle de la géométrie 870-1  
dans les aldolisations asymétriques 1129-30  
formation de radicaux 999  
énolate thermodynamique, formation de l'— 636  
énolate *trans*, dans les aldolisations 868-71  
énoles 449-70  
addition conjuguée des — 605-13  
alkylation des — 584-613, 760-1  
régiosélective 590, 592, 595-7, 598-604, 613  
résumé des méthodes (tableau) 612  
stéréosélective 603, 304-5, 844-5  
attaque axiale sur le cycle à six chaînons 831-2  
bromation baso-catalysée 462-3  
chiraux, conformation 867-8  
alkylation stéréosélective 867-8, 1110  
*cis* et *trans* 869  
comme intermédiaires dans les réactions d'élimination E1bc 399-404  
comme nucléophiles 453, 460-8  
condensation avec le formiate d'éthyle 771  
contrôle de la régiochimie par l'utilisation d'énones 1-5  
cyclisation des —, dans le réarrangement de Favorskii 952  
de l'acide malonique 629-30  
de lithium, réarrangement [3,3]-sigmatropique de Cope des — 914  
à partir des éthers d'énol silylés 466-7  
alkylation des — 588-90, 604, 607, 610  
comme équivalents spécifiques d'énol 465-6, 624, 625  
contrôle de la géométrie 870-1  
dans l'addition conjuguée 607  
dans les aldolisations 625  
des composés carbonylés, pour empêcher l'auto-condensation 587-90  
des esters 631  
formation à l'aide de LDA 465-6  
géométrie des — 870-1  
mécanisme cyclique de la formation 625  
mécanisme de formation 588  
structure tétramère des — 625, 626  
de sodium et de potassium 589  
des aldéhydes, problèmes avec les — 590  
des amides 455  
des cétones, régiosélectivité de la formation des — 454, 601  
des esters 454-5, 631  
des métaux alcalins, addition conjuguée des — 607  
des  $\beta$ -lactones 833  
du malonate de diéthyle 629  
équilibration des — 600  
équivalents stables 465-6 *voir aussi* équivalents d'énol spécifiques

- éthers d'énol silylés comme équivalents d'énolate stables des — 466-7  
 formation des —, par addition conjuguée 503, 603-5, 792  
   choix de la base 454-6, 595  
   contrôle cinétique et thermodynamique 599-601, 634-6, 654  
 géométrie des —, contrôle 869-71  
   effet de la diastéréosélectivité 868-71, 1132  
 orbitales moléculaires des — 453  
 par énolisation baso-catalysée 452-4  
 pour l'aldolisation et l'acylation sur le carbone, résumé (tableau) 652  
 préférence pour l'alkylation sur C ou O 466-8, 560  
 réaction, avec les chlorures d'acyle 453  
   avec les composés carbonyles **614-54**  
   avec les halogénures d'alkyle 453  
 répartition des charges dans les — 453  
 représentant des synthons 712  
 résumé des types d'— **453**  
 stabilité des —, influence de la substitution 599, 610  
 substituants stabilisateurs d'anions pour promouvoir l'addition conjuguée des — 610  
 énolates de lithium, réarrangement [3,3]-sigmatropique de Cope 914  
   à partir des éthers d'énol silylés 466-7  
   alkylation des — 588-90, 604, 607, 640  
   comme équivalents spécifiques d'énol 465-6, 624, 625  
   contrôle de la géométrie 870-1  
   dans l'addition conjuguée 607  
   dans les aldolisations 625  
   des composés carbonyles, pour empêcher l'auto-condensation 587-90  
   des esters 631  
   formation avec le LDA 465-6  
   géométrie des — 870-1  
   mécanisme cyclique de la formation des — 625  
   mécanisme de formation 588  
   structure tétramère des — 625, 626  
 énolates de magnésium 649  
 énolates de potassium 589  
   addition conjuguée des — 589  
 énolates de sodium 589, 607  
 énolates des métaux alcalins, addition conjuguée des — 607  
 énolisation 450-1  
   acido-catalysée 452, 461  
   analogue azoté d'un équilibre imine/énamine 234  
   baso-catalysée 452-4, 615, 618  
   chimiosélectivité de l'— 582  
   comme mécanisme de racémisation ou d'épimérisation 459-60, 826  
   conditions nécessaires pour l'— 456  
   des aminoacides 460  
   impossibilité de l'— 454, 622  
   migration des doubles liaisons par — 459  
   substituants empêchant l'— (tableau) 622  
 énoles **449-70** voir aussi énolates  
   à partir des composés 1,3-dicarbonylés 457-8  
   à partir des esters 631  
   bromation, comparaison avec les alcènes 461  
   comme intermédiaires dans l'addition conjuguée 503-4  
   comme intermédiaires de réaction 460-8, 503-4  
   comme nucléophiles 460-8  
   équivalents voir équivalents spécifiques d'énol  
   nitrosation des — 464-5  
   réaction sur l'atome d'oxygène 466-8  
   régioisomère 454  
   résumé des types d'— **453**  
   stabilité des — 451, 457-9  
   sulfénylation des — 470  
   tautomérie des — 457-8  
 énones 500 voir aussi cétones  $\alpha,\beta$ -insaturées  
   addition conjuguée sur les — 603-5, 609  
   alkylation réductrice des — 601-5  
   formation par élimination E1bc 616, 621  
   formation par réaction de Mannich 621  
   par élimination de sulfoxydes 684-5  
   par oxydation catalysée par le palladium des éthers d'énol silylés 1097  
   réaction avec l'hydroxylamine 419  
 énophiles 895  
 enrichi énantiomériquement 1110  
 enthalpie libre de Gibbs voir enthalpie libre  
 enthalpie libre  $\Delta G$  243-4, 246-9  
   effet sur la constante d'équilibre 243-4  
 enthalpie,  $\Delta H$ , dans les réactions intra- et intermoléculaire 247  
   et équilibres 246-9  
 entropie d'activation, dans les cycloadditions 1052  
   dans l'ouverture des époxydes 1052-3  
   dans les réactions de fermeture de cycle, relation avec la taille 806-7  
 entropie,  $\Delta S$ , 246-7  
   et décomposition 249  
   et équilibres 246-9  
   comme facteur de la formation des hémiacétals et des acétals 247-8  
 ényne, par réaction de couplage de Sonogashira 1087-8  
 enzymes « sauvages » 1180  
 enzymes 309, 1134-5  
   alcool déshydrogénase du foie 1150  
   aldolase 1151-3  
   aminotransférase 1151  
   cétoréductase 1132  
   citrate synthase 1153  
   comme catalyseurs 1132-3, 1149-68  
   de condensation 1162  
   de conversion de l'angiotensine (ACE) 1140-1  
   énoyl-ACP réductase 1162  
   évolution dirigée des — 1180  
   glycosidase 1145  
   protéase 1170  
   pyridoxal transaminase 1159  
    $\beta$ -cétol-ACP réductase 1162  
 éphédrine 314-15, 1105  
   comme agent de résolution 1106-7  
 épibatidine 739, 740  
 épichlorhydrine, régiosélectivité de l'attaque 703-4, 785, 1034-5  
 épimères 1112  
 épimérisation 1112  
 épinéphrine voir adrénaline  
 époxycétones 513  
   dans la fragmentation d'Eschenmoser 965  
 époxydation asymétrique 1120-3  
 époxydation voir alcènes, époxydation  
   asymétrique 1120-3  
   avec l'acétoacétate de vanadyle 850-1  
   de Jacobsen 1122-3, 1126, 1173  
   des alcènes chiraux, stéréosélectivité de l'— 866-7  
   des alcènes cycliques, stéréosélectivité de l'— 835-6, 840, 843-4, 850, 855  
   des alcools allyliques, stéréosélectivité de l'— 850-1, 856, 867  
   des alcools homoallyliques 856  
   des composés carbonyles  $\alpha,\beta$ -insaturés 513-14  
   enzymatique, dans le métabolisme 432-3  
   modèle de Houk pour l'— 866-7  
   réactifs pour l'— 429-33, 513-14  
   régiosélective, des diènes 432  
   stéréospécificité de l'— 854-5  
 époxydes, couplage en RMN-<sup>1</sup>H 815  
   à partir des alcènes 429-33, 513-14 voir aussi époxydation ; alcènes, époxydation  
   alcènes électrophiles 513-14  
   bromoalcools (bromhydrines) 437, 1126  
   composés  $\alpha$ -halogénocarbonyles 640  
   diols 1125-6  
   ylures de soufre 665-7,744  
 comme électrophiles dans les réactions  $S_N2$  351-0, 354  
 condensés sur les cycles à six chaînons, attaque axiale sur les — 836-9, 873  
 conditions stéréochimiques pour la formation par fermeture de cycle 836-7  
 dans les déconnexions 1,2 703  
 entropie d'activation dans l'ouverture des — 1052-3  
 ouverture acido-catalysée des — 438-9  
 ouverture des — 351-2, 354, 438-9, 838-9, 1120-3  
   catalyse basique spécifique 1055  
   régiosélectivité 438-9, 1125  
   stéréospécificité de l'ouverture des — 854  
 par fermeture des cycles 437, 1126  
 réactifs pour la synthèse 429-33, 513-14  
 réaction avec les alcools pour former des éthers 703-4  
   avec des amines 439  
   avec un bromure 439  
   avec un imidazole 742-3  
   avec un thiol 151-3  
   avec un triazole 743  
   avec une base 438  
   avec une hydrazine 704  
 réarrangement de Payne des — 938-9  
 réarrangement de type pinacolique, pour former des aldéhydes 946  
 sensibilité à l'acide 432  
 spiro 432  
 tension de cycle dans les — 351-2  
 vinyl—, synthèse 1090  
 vitesse de formation par réaction de fermeture de cycle 808-9  
 équation d'Arrhénius 257  
   vitesse 257-62  
 équation de vitesse **257-62**  
   détermination expérimentale de l'— 330  
   pour  $S_N1$  332  
   pour  $S_N2$  330

- équilibration, comme moyens de contrôle stéréochimique 826, 829, 832  
 des alcènes conjugués et non-conjugués 679-81  
 des énolates 600  
 équilibre 240-9, 264-6  
 constante d'— 242-3  
 acidité ( $K_a$ ) 169  
 relation avec la composition de l'équilibre 243-4  
 variation avec la température 248-9  
 variation avec  $\Delta G$  243-4  
 contrôle de l'— 208-10, 244-6  
 enthalpie et — 246-9  
 entre l'acétal et le composé carbonylé 226, 247  
 entre les conformères axial et équatorial 374-8  
 entre l'hémiacétal et le composé carbonylé 223, 247  
 entropie et — 246-9  
 parasite 618  
 équilibre parasite 618  
 équivalents d'anion acyle 663  
 équivalents de carbène 1017-78  
 équivalents de cétène, dans les cycloadditions [4+2] 899  
 équivalents de double liaison 75-6  
 équivalents d'énol spécifiques (tableau) 624-5  
 à partir de composés 1,3-dicarbonylés 628  
 pour le contrôle de l'acylation 648-52  
 pour les aldéhydes et les cétones 591-5, 595, 632, 634  
 pour les esters 631  
 réactifs de Wittig comme — 627  
 équivalents d'énol, énamines comme —, dans l'addition conjuguée 608  
 dans la nature 1151-4  
 pour les aldéhydes et les cétones 591-5  
 équivalents d'énolates 465-6 *voir aussi* équivalents spécifiques d'énol  
 pour les aldéhydes 632  
 pour les cétones 634  
 ergostérol, déplacement [1,7]-sigmatropique photochimique de l'— 922  
 érythronolide A 187  
 érythrose 4-phosphate 2255  
 Eschenmoser, Albert 965  
 esoméprazole 11  
 essence, énergie de combustion 250  
 ester allylique, réarrangement [3,3]-sigmatropique 914  
 ester de 2,4,6-trichlorophényle, pour l'activation des acides carboxyliques 558-9  
 estérification 208  
 avec la pyridine comme catalyseur nucléophile 726  
 estérification de Fischer 208-9  
 esters 31  
 — d'éthyle et de *t*-butyle, comme groupes protecteurs 555-6  
 —  $\gamma,\delta$ -insaturés, synthèse par réarrangement de Claisen 912  
 à partir des alcools et des chlorures d'acyle 198-9, 258-9  
 des alcools et des acides carboxyliques, sous catalyse acide 208, 244-6  
 des alcools et des anhydrides 198-9  
 des alcools, résumé 209  
 du diazométhane avec un acide carboxylique 1003-4  
 aldolisation des — contrôle 631-2  
 alkylation des — 589, 595-8, 613  
 analyse rétrosynthétique des — 695, 698, 707  
 comparés aux carbonates 644  
 lactones 804-5  
 thioesters 1153  
 condensation de Claisen des — 645  
 conformation et effets stéréoelectroniques 804-5  
 dans les réactions d'addition conjuguée 606, 607, 610  
 de *t*-butyle, comme groupe protecteur 556  
 déplacements chimiques du carbonyle en  $R\%N\text{-}^{13}C$  408-9  
 énolates à partir des — 454-5, 588  
 équivalents d'énol des — 631-2  
 dans la nature 1151-3  
 éthylique, comme groupe protecteur 555  
 formation des —, problèmes stéréochimiques 351  
 hydrolyse chimiosélective en présence d'amide 529, 557-8  
 hydrolyse des — 206  
 catalyse acide/base spécifique 1053, 1056  
 chimiosélective 546-7  
 étude du mécanisme par marquage isotopique 211  
 mécanisme en milieu acide et basique 209-12, 262-4, 1053, 1056  
 relation de Hammett dans — 1041-4  
 IR pour l'identification des — 411  
 non-énolisables 643  
 odeur et goût des — 31  
 orbitales moléculaires des — 804-5  
 par homologation carbène de Arndt-Eistert de l'acide 1021  
 par oxydation de Baeyer-Villiger d'une cétone 953-8  
 par réarrangement de Favorskii d' $\alpha$ -halogénocétone 950-2  
 participation de groupe voisin par les — 932-3  
 réaction acyloïne pour former des  $\alpha$ -hydroxycétone 983-4  
 réaction avec les amines 203-4  
 réaction avec les bases 454-5  
 réaction avec les organolithiens ou avec les réactifs de Grignard 216-17, 297-8, 710  
 réduction, en aldéhydes avec le DIBAL 533  
 en alcools avec l'aluminohydru de lithium 217, 531  
 en alcools avec le borohydru de lithium 531  
 réversibilité de la formation 208-9, 244-6  
 esters benzyliques, comme groupes protecteurs 557  
 esters de Mosher, utilisation pour l'analyse de l'excès énantiomérique 1111  
 esters d'énol 642  
 esters méthyliques, avec le diazométhane et les acides carboxyliques 1003-4 *voir aussi* esters  
 esters  $\alpha,\beta$ -insaturés, par aldolisation 628  
 analyse rétrosynthétique 714-15  
 estomac, pH de l'— 163  
 Et, définition 23  
 $\eta$ , nombre hapto, définition 1070  
 étain(II), chlorure, pour la réduction des sels de diazonium en hydrazines 777  
 étain, diminution de l'usage de l'— 1099  
 hydru de l'—, dans la formation radicalaire des liaisons carbone-carbone 993-4  
 pour la réduction des groupements nitro aromatiques 495  
 tétrachlorure d'—, comme acide de Lewis 595  
 étape déterminante de la vitesse 257-8  
 changement de l'— 1049  
 dans les réactions  $S_N1$  et  $S_N2$  330, 332  
 détermination expérimentale de l'— 1041-8  
 état de transition cyclique, aldolisation 625, 626  
 pour la formation des énolates de lithium 625  
 état de transition de Zimmerman-Traxler, pour l'aldolisation 869-70, 1130  
 état de transition lâche de  $S_N2$  437-8, 441  
 état de transition, cyclique, pour contrôler la stéréochimie des réactions 850-1, 862-5, 869-70  
 comment dessiner l'— 251  
 de Felkin-Anh 859-62  
 de la formation des réactifs de Grignard 185  
 de la réaction de Diels-Alder 878, 885, 891  
 de la réaction ène d'Alder 896  
 de la réaction  $S_N2$  340-1, 343  
 de la réduction des cétones par le borohydru 251  
 de l'oxydation de Baeyer-Villiger 956  
 de Zimmerman-Traxler 869-70, 1130  
 définition de l'— 251, 253  
 des réactions catalysées 254  
 des réarrangements [2,3]-sigmatropiques 917  
 du réarrangement de Claisen 910-11  
 effet du solvant sur l'— 256  
 imitant les inhibiteurs de la protéase du VIH 1171  
 investigation expérimentale sur l'— 1041-8  
 postulat de Hammond et — 989  
 pour la rotation de la liaison C-N des amides 256  
 pour l'époxydation diastéroselective 835-6, 850  
 pour les réductions CBS 1115  
 pour l'ouverture du cycle d'un époxyde 837  
 état d'oxydation, comparaison avec le niveau d'oxydation 32  
 des métaux dans les complexes 1072  
 du soufre 657  
 état photostationnaire 681  
 états de transition aromatiques, dans les réactions de Diels-Alder 891, 894  
 éthane, barrière de rotation dans l'— 362  
 angles de liaison 364  
 conformation de l'— 363-4  
 liaisons et orbitales moléculaires 100, 116  
 éthane-1,2-diol *voir* éthylèneglycol  
 éthanol, spectre de RMN- $^{13}C$  55  
 métabolisme de l'— 28  
 $pK_a$  de l'— 172  
 éthène *voir* éthylène  
 éther 29, 37 *voir aussi* éther diéthylique  
 éther d'éthyle et de vinyle, spectre de RMN- $^1H$  300  
 éther diéthylique, comme nucléophile 117  
 nom trivial «éther» 37  
 par réaction acido-catalysée de l'éthanol 121-2  
 stabilité en présence d'organolithiens 795



éthérate de trifluorure de bore, comme acide de Lewis 180, 662, 676  
 dans l'ouverture des époxydes 794  
 éthers allyliques, réarrangement sigmatropique 909-18  
 éthers benzyliques, comme groupes protecteurs 551-2  
 éthers de benzyle et d'allyle, dans les réarrangements [2,3]-sigmatropiques 917  
 éthers de méthyle, comme groupes protecteurs 552  
 éthers de silyle  
 comme groupes protecteurs 549-50, 635, 670  
 pour les alcools 670  
 coupure par TBAF 669  
 élimination des — 550  
 par la réaction acyloïne des esters avec TMSCl 984  
 éthers d'énol silylés thermodynamiques, formation 636  
 éthers d'énol silylés, réarrangement [3,3]-sigmatropique des — 914  
 alkylation des — 595  
 comme équivalents d'énol spécifiques 624, 466-7  
 dans les additions conjuguées 608-9  
 dans les aldolisations 626  
 des esters 631  
 formation, à partir des énolates de lithium 466  
 contrôle thermodynamique de la — 599-600, 636  
 oxydation en énonnes catalysée par le palladium 1097  
 pour l'halogénéation sélective 469  
 réaction avec PhSCI 470  
 spectre de RMN-<sup>1</sup>H 280-1, 282  
 stabilité, influence de la substitution sur la — 600  
 éthers d'énol *voir aussi* éthers d'énol silylés  
 à partir des aldéhydes 467-8  
 à partir des cycloadditions de Diels-Alder 890  
 à partir des énols et des énolates 466-8  
 comparaison avec les alcènes et les éthers 469  
 constantes de couplage en RMN-<sup>1</sup>H des — 280-1, 295, 300  
 hydrolyse des — 468  
 par décomposition des acétals 467-8  
 par méthylation des énolates 467  
 réaction avec les alcools 469  
 éthers, allyliques, réarrangement sigmatropique des — 909-18  
 à partir des alcools et des halogénures d'alkyle 338, 340  
 à partir des phénols 173, 1004  
 analyse rétrosynthétique des — 696, 698, 699, 704, 708, 717  
 comme diénophiles dans les réactions S<sub>N</sub>2 351  
 coupure par les acides de Lewis 351  
 cycliques, par oxypalladation intramoléculaire 1097  
 ouverture du cycle 794  
 réactivité augmentée avec les acides de Lewis 794  
 de trityle 337  
 par réaction des alcools avec l'acide sulfurique 173-4  
 par réaction des alcools et des époxydes 703-4  
 participation de groupe voisin des — 934-5

éthylate de sodium, comme base 644, 596  
 éthylate, comme base 596, 642  
 éthylène, liaisons et orbitales moléculaires 100-1, 142  
 éthylèneglycol (éthane-1,2-diol) 228, 247  
 déshydratation de l'— 457  
 éthyne, liaisons 102 *voir aussi* acétylène  
 éthynyloestradiol 187  
 eucaryotes 1141  
 évolution dirigée du développement des enzymes 1180  
 exaltone, synthèse par extension de cycle 964-5  
 excès énantiomérique, mesure de l'— 1110-12  
*exo*-brévicomine, synthèse par fragmentation d'Eschenmoser 965  
 exosquelette des insectes et des crustacés 1147  
 expériences croisées 1038-9  
 explosifs 354, 744-5  
 extension de chaîne, par réaction de Arndt-Eistert 1021  
 extension de cycle, par fragmentation 963-5  
 dans la synthèse de l'alcool de l' $\alpha$ -caryophyllène  
 des cétones cycliques avec le diazométhane 949  
 extraction acido-basique 164-5  
 extrait d'amande, acide mandélique (synthèse) 213-14

## F

fabrication des fibres polyester 210  
 face *endo*, dans les composés bicycliques pontés 840  
 face *exo*, dans les composés pontés, définition 840  
 facteur pré-exponentiel, A 257  
 farnésol 187  
 Feldène *voir* piroxicam  
 félodipine, structure et synthèse 765  
 fénarimol 192  
 fenfluramine 702  
 fenpiprane 710  
 fentiazac 772  
 fer, comme catalyseur de bromation 488, 567  
 ferrates, dans la réaction DA 1123-6  
 ferrocène, structure 1072  
 fialuridine 12  
 Fischer, Emil 775-6, 1084  
 flèches, courbes *voir* flèches en hameçon, dans les mécanismes des réactions radicalaires 972  
 rétrosynthétiques 694  
 types de —, résumé 123, 266, 694  
 flèches courbes 106, 116-24  
 à double pointe 217  
 conseils pour le dessin 267  
 dans les mécanismes de réaction 120-4  
 en forme de S pour les migrations 940  
 en hameçon, dans les mécanismes des réactions radicalaires 972  
 résumé 120  
 spécifiques 119, 131  
 flèches rétrosynthétiques 694  
 Fleming, Ian 913  
 fleurs de pyrèthre, acide chrysanthémique des — 292  
 flexibilité, par réaction de McMurry intramoléculaire 983  
 fluconazole, structure et synthèse 744  
 fluor, atome, diagramme de niveaux d'énergie du — 86  
 couplage avec <sup>19</sup>F en RMN 416-17  
 fluorénylméthoxycarbonyl *voir* Fmoc  
 fluoroalcane, comme groupement fonctionnel 30  
 fluorobenzène, spectre de RMN-<sup>13</sup>C 416  
 bromation du — 490  
 nitration du — 489-90  
 fluoroborate de triméthylxonium *voir* sel de Meerwein  
 5-fluorouracile 1169-70  
 fluorure d'alkyle, comme groupement fonctionnel 30  
 fluorure de tétra-*n*-butylammonium *voir* TBAF  
 fluorure d'hydrogène, pK<sub>a</sub> du — 171, 172  
 fluorure, comme groupe partant dans la substitution nucléophile aromatique 515, 518  
 flupirtine, synthèse 728  
 Fmoc, groupe protecteur 559  
 fonctions d'onde des orbitales *voir* orbitales, fonctions d'onde  
 force des acides et structure  
 corrélation entre — 1041-4  
 résumé des facteurs affectant la — 171 *voir aussi* pK<sub>a</sub>  
 force des liaisons, effet anomère sur la — 803  
 C=O et C-O 126, 154, 198, 208  
 C-C 961  
 C-H 951  
 C-O 451, 961  
 faible corrélation avec la réactivité 207  
 importance relative dans les réactions radicalaires 971, 987-8  
 O-H 961  
 P=O 238  
 S=O 665  
 S-X, comparaison avec d'autres éléments 657  
 Si-X, comparée à C-X 668  
 tableau de la — 971  
 force du champ, en RMN-<sup>1</sup>H et effet sur les spectres 288-9  
 forêts de pin, parfum 28  
 formaldéhyde, échec de l'aldolisation avec le — 620  
 hexaméthylènetétramine à partir de — par réaction avec l'ammoniac 1179  
 hydratation du — 133-5  
 orbitales moléculaires du — 126-7  
 réaction avec les organométalliques 191  
 réaction avec le cyanure 108  
 salicylaldehydes par réaction avec les phénols 1179  
 utilisation dans la réaction de Mannich 620  
 formation des cycles, contrôle cinétique de la — 806-10  
 contrôle thermodynamique de la — 808-10  
 effet Thorpe-Ingold dans la — 808-10  
 vitesse et relation avec la taille 806-7  
 formation des liaisons C-C  
 asymétriques 1126-32  
 avec les organométalliques 182-96  
 en utilisant les réactions d'aldolisation et de Claisen 614-655  
 par alkylation des alcynes 189

par alkylation des énolates **584-613**  
 par des réactions radicalaires 992-9  
 par la réaction de Wittig 237-8  
 forme céto des composés carbonylés 450  
 forme d'aile, conformation du cyclobutane 369  
 forme énolique, d'un composé carbonylé 450 *voir aussi* énols  
 forme, des molécules **80-105**  
 formiate d'éthyle, dans la condensation croisée des esters 643, 771  
 formiates, spectre de RMN-<sup>1</sup>H 282  
 pyrolyse des — 968  
 formol 620  
 formule moléculaire, par la spectrométrie de masse à haute résolution 50  
 foscarnet 12  
 FR-900848 (« jawsamycine »), structure 1016  
 fragmentation de Beckmann 959-60  
 détermination du mécanisme 1065-6  
 fragmentation d'Eschenmoser 965  
 fragmentation, en spectrométrie de masse 48  
 Frédéricamycine, lithiation dans la synthèse de la — 564  
 fréquence d'élongation, en IR *voir aussi* spectres IR  
 fréquences de déformation des liaisons dans les spectres IR 72  
 Friedel et Crafts 492-4  
 acylation de —, avantages sur l'alkylation 493-4  
 acide phosphorique comme catalyseur de l'— 494  
 avec l'anhydride succinique 722  
 avec les anhydrides et les anhydrides cycliques 494, 722  
 du benzène 477-8  
 du furanne 735  
 du thiophène 735, 737  
 intramoléculaire 494  
 régiosélectivité de l'— 568  
 sur la pyridine, absence d'— 727  
 alkylation, asymétrique 1128  
 dans la synthèse du BHT 491  
 du benzène 477-8  
 problèmes de l'— 492-3  
 réarrangement des halogénures d'alkyle au cours de l'— 493, 945  
 substitutions multiples 492-3  
 synthèse du diphenylméthane 492-3  
 déconnexion de — 720, 722, 782  
 frontaline, structure et spectre de RMN-<sup>1</sup>H 822  
 fructose, à partir du glycéraldéhyde et de la dihydroxyacétone 1151  
 Fukui, Kenichi 892  
 fumarate de diéthyle, addition conjuguée sur le — 606  
 fumarate de diméthyle, comme diénophile dans la réaction de Diels-Alder 882  
 par inversion du maléate de diméthyle 679  
 propriétés physiques 677  
 furanne 735-8  
 à partir des 1,4-dicétones 738, 759  
 acylation de Friedel et Crafts du — 735  
 adduit *exo* des réactions de Diels-Alder du — 739  
 analyse rétrosynthétique du — 758-60  
 bromation du — 736  
 comme diène dans la réaction de Diels-Alder 880, 884

couplages RMN du — 817  
 dialdéhyde maléique (*cis*-butènedial) à partir du — 736  
 formation d'acétal du — 736  
 hydrolyse du — 736  
 lithiation du — 737-8  
 nitration du — 735-6  
 oxydation du — par le DMDO 736  
 par réduction d'une lactone 761  
 régiosélectivité des réactions du — 735  
 structure et réactivité du — 735-8  
 substitution électrophile aromatique sur le — 735  
 furannose 1143  
 furfural 737  
 furonol 9

## G

galactosamine 1147  
 galvinoxyle 975, 998-9  
 gauss, unité de couplage en RPE 976  
 gaz moutarde 664-5  
 participation des sulfures dans le — 935  
 gaz naturel, odeur du — 4  
 gel-douche, ingrédients 6-8  
 gelée royale, synthèse 685  
 géométrie des alcènes, et relation avec les propriétés 677-8  
 contrôle de la — 677-93  
 par addition nucléophile sur un diyne 683-4  
 par élimination de Julia stéréospécifique 686-8  
 par élimination de Peterson stéréospécifique 688-9  
 par élimination stéréosélective 684-9, 691-3  
 par élimination stéréospécifique 688  
 par équilibration 679-81  
 par fragmentation 965-6  
 par réaction de Wittig 689-93  
 par réduction des alcynes 684-3, 707  
 par synthèse de composés cycliques 678-9  
 par synthèse stéréosélective 681-8  
 par synthèse stéréospécifique 688-93  
 résumé 678, 693  
 dans les cycles 678-9  
 équilibration 241, 264-6  
 par addition conjuguée 680  
 par la lumière 680  
 nomenclature *cis/trans* et *Z/E* 392, 679  
 résumé de la terminologie 105  
 géométrie *voir aussi* géométrie des alcènes  
 attribution de *E* et de *Z* 392  
 des alcènes, résumé de la terminologie 405  
 des diènes, dans les réactions de Diels-Alder 882-9  
 des diénophiles dans la réaction de Diels-Alder 881-2  
 des énolates 869-71  
 géraniol, hydrogénation asymétrique du — 1119  
 Gibbs, Willard 243  
 gingérol, analyse rétrosynthétique du — 635, 713  
 GlaxoSmithKline (GSK) 178  
 GlaxoWellcome 178  
 Gleevec ou Glivec *voir* imatinib

glucosamine 1147  
 glucose 229, 1134-5, 1142-4  
 conformation et effets anomères 801-2  
 structure cyclique d'hémiacétal 137  
 glutamine 555  
 glutathion 657, 1140  
 glycéraldéhyde 1151  
 importance dans la nomenclature d,l 310-11  
 protégé, du mannose 1105  
 glycérol (propane-1,2,3-triol) 211, 1147  
 3-phosphate 1147-8  
 dans la synthèse de Skraup de la quinoléine 782  
 monoester 1147  
 structure 17  
 trioléate 1148, 1161, 1163  
 glycine 554  
 composant du collagène 1141  
 spectre de RMN-<sup>1</sup>H 284-5, 833  
 structure 16  
 structure achirale de la — 307, 822, 856  
 glycolyse 1154  
 glycosidase, enzyme 1145  
 glycosides, dans la nature 1144-6  
 graisse insaturée 31, 536  
 graisses polyinsaturées 31  
 graisses saturées 31, 211, 536  
 graisses, hydrolyse 211-12  
 saturées et insaturées 536, 1148  
 structure des — 31  
 grandisol 25, 1021  
 grands cycles 368, 807  
 vitesse de réaction 806-7  
 graphite, structure atomique 81  
 Grignard, Victor 1084  
 grippe porcine 1174-5  
 groupe protecteur **548-60**  
 acétal, pour les aldéhydes et les cétones 228, 549, 1175  
 benzylamine, pour les amines 552  
 ester benzyle, pour les acides carboxyliques 557  
 éther benzyle, pour les alcools 551  
 Boc, pour les amines 558, 739-40, 1172  
 Cbz, spectre de RMN-<sup>1</sup>H 275  
 Fmoc, pour les amines 559  
 éther méthyle, pour les alcools 551  
 silyle, pour les alcynes terminaux 671  
 ester de *tert*-butyle, pour les acides carboxyliques 555, 1172  
 THP (tétrahydropyrannyle), pour les alcools 550  
 éther de silyle pour les alcools 550, 635, 670-1  
 glucose, comme dans la nature 1144-5  
 Cbz, pour les amines 556-7, 1172  
 acétonides, pour les 1,2-diols 808  
 acétals avec le benzaldéhyde, pour les 1,3-diols 808  
 groupe voisin, définition 962  
 groupement alkyle, migration du — 940-4  
 groupement allyle 150-3  
 groupement amine 29 *voir aussi* amines  
 3-aminocétones, analyse rétrosynthétique 716  
 groupement carbonyle *voir aussi* composés carbonylés  
 addition nucléophile sur le — **125-40**

angle de l'attaque nucléophile sur le — 129-30  
 changement de l'angle de liaison lors de l'attaque nucléophile 128-9  
 comme électrophile 114-15  
 comme groupement fonctionnel 30-1  
 comme substituant activant dans la substitution nucléophile aromatique 519  
 conjugué, *voir aussi* composés carbonylés  $\alpha,\beta$ -insaturés  
   effet des conditions réactionnelles sur la réactivité 489, 498-503  
 déplacements chimiques en RMN- $^{13}\text{C}$  408-9  
 diagramme des niveaux d'énergie du — 104  
 doublets libres du — 103  
 effet du — voisin sur la réaction  $\text{S}_{\text{N}}2$  341-2  
 élimination du — via les thiocétals 540  
 énergies et longueurs des liaisons 126-7  
 importance en chimie organique 125  
 interactions HOMO-LUMO dans les réactions du — 126-7  
 IR, effets de la tension de cycle et des substituants 412-13  
   tableau des fréquences 413  
 liaisons et hybridation dans le — 103  
 orbitales moléculaires du — 103-4, 126-7  
 polarisation et réactivité du — 104  
 réaction, avec l'ion cyanure 125  
   avec le borohydrure de sodium 330-2  
   avec l'eau (formation d'hydrate) 134  
   avec les réactifs organométalliques 132-3  
 réactions de substitution sur le — 197-221  
 substitution du  $\text{C}=\text{O}$  222-39  
 groupement carboxyle 31  
 groupement cyano 31 *voir aussi* nitrile  
   comme substituant activant de la substitution nucléophile aromatique 519  
 groupement éthyle, spectre de RMN- $^1\text{H}$  292  
 groupement hydroxyle *voir aussi* alcool 29  
   aromatique, à partir des groupements amine par diazotation 521  
   effet sur la solubilité des composés organiques 29  
   protection et déprotection 549-52  
 groupement isobutyle 26  
 groupement isopropyle 26  
 groupement méthine, en RMN- $^1\text{H}$  274-6  
 groupement méthyle, en RMN- $^1\text{H}$  272-6  
 groupement méthylène, diastérotopie dans le — 820-4  
   en RMN- $^1\text{H}$  274-6  
   réaction d'insertion du —, par les diazoalcanes 963  
   dans les composés carbonylés par la réaction de Wittig 237-8  
 groupement nitro 30  
   attraction d'électrons par le — 488  
   comparaison avec le groupement nitroso 464-5  
   conversion en sel de diazonium 495  
   dessin 30, 70  
   effet activant en substitution nucléophile aromatique 516-17  
   élongation symétrique et antisymétrique du spectre IR 70  
   équivalence des liaisons  $\text{N}-\text{O}$  dans le — 70, 154  
   réduction en amine 538  
   spectre IR du — 70  
   stabilisateur d'anion 587  
   structure et conjugaison 154

groupement nitroso, structure du — 464-5, 522, 901  
 groupements benzyle, dans les spectres de RMN- $^1\text{H}$  274-6  
   sensibilité à l'hydrogénolyse 538-9  
 groupements bloquants, effet sur la conformation des cyclohexanes 377-9  
 groupements électro-attracteurs, effet sur les déplacements chimiques 488  
   effet sur la stabilité des radicaux 978-9  
   effet sur la substitution électrophile aromatique 487-9  
   effet sur  $\text{S}_{\text{N}}1$  par rapport à  $\text{S}_{\text{N}}2$  346-7  
 groupements électro-donneurs, effet sur la stabilité des radicaux 978-9  
   effet sur  $\text{S}_{\text{N}}1$  par rapport à  $\text{S}_{\text{N}}2$  346-7  
 groupements fonctionnels 16, 27-33  
   dessin 19, 21  
   effet sur la stabilité des radicaux 978-9  
   effet sur le déplacement chimique en RMN (tableau) 423-5  
   niveau d'oxydation des — 33  
   nomenclature 35  
 groupements silylés, comme « super-protons » 671-3  
 groupes partants 197-8  
   axiaux et équatoriaux 379-81  
   DABCO, dans la réaction de Baylis-Hilman 792  
   dans la substitution nucléophile aromatique 516, 518, 728  
   dans les réactions d'élimination 390  
   dans  $\text{S}_{\text{N}}1$  et  $\text{S}_{\text{N}}2$  347-52, 357-8  
   hydroxyde comme —, cas rares 400, 1154  
   phosphates dans l'ATP 1136  
 groupes partants et nucléophiles, comparaison 357-8  
 groupes protecteurs, évaluation de la nécessité des — 552  
   pour la synthèse des peptides 553-9  
   pour les sucres 808  
   résumé 560  
 Grubbs, Robert 1025, 1084  
 guaiazulène, synthèse et RMN- $^1\text{H}$  814  
 guaïol 814  
 guanidine, basicité de la — 175, 178, 512-13  
   dans la synthèse du triméthoprim 771  
   dans la toxine de l'araignée des jardins 236  
   déconnexion de la — en analyse rétrosynthétique 718  
 guanine 1136  
   dégradation dans le métabolisme humain 751  
 guanosine, modifiée pour le traitement de l'herpès 1138

## H

HAART (thérapie antirétrovirale extrêmement active) 1171  
 haloforme, réaction 462-3  
 halogénéation, des énols et des énolates 461-4, 469  
   des éthers d'énol silylés 469  
 halogènes, réduction par l'hydruure de tributylétain 991-2  
   comme électrophiles 115  
   comme substituants aromatiques 489-90  
   composés contenant des — 12  
   homolyse par la lumière 971  
 halogénoalcanes 30 *voir aussi* halogénures d'alkyle  
   à partir des alcènes 427-9  
   élimination des 1,2-dibromoalcènes pour donner des alcynes 398  
 halogénobenzènes *voir aussi* chlorobenzènes, bromobenzènes, iodobenzène  
   à partir des sels de diazonium 522-3  
   nitration des — 489-90  
   réactivité vis-à-vis de la substitution nucléophile aromatique 518  
 halogénolactonisation pour le régiocontrôle 568-9  
 halogénure bicyclique ponté, inertie 335  
 halogénures allyliques 336-7 *voir aussi* chlorures allyliques, bromures allyliques  
   dans les réactions  $\text{S}_{\text{N}}2$  et  $\text{S}_{\text{N}}2'$  341, 574-9  
 halogénures benzyliques, dans les réactions de substitution 341-2, 356-7  
 halogénures d'alkyle 30 *voir aussi* bromures d'alkyle, chlorures d'alkyle  
   à partir des alcools 329-30, 336-7, 348  
   à partir d'halogénures d'hydrogène et d'alcènes 434-5  
   addition radicalaire sur les alcènes 992-6  
   réaction avec les énolates 453  
   réaction  $\text{S}_{\text{N}}1$  avec les alcools pour donner des éthers 338  
   réaction  $\text{S}_{\text{N}}2$  avec les alcools pour donner des éthers 340-1  
   substitution de l'halogène par l'hydrogène 991  
   tertiaires, alkylation des énolates avec les — 595  
   réaction avec l'eau 334, 336  
    $\alpha$ -élimination des — 1008-9  
 halogénures d'aryle *voir* halogénobenzènes  
 halogénures de cyclohexyle, élimination E2 des — 396-7  
 halogénures de silyle, réaction régiosélective avec les énolates 466-7  
 halogénures, comme nucléophiles dans l'addition conjuguée 500  
 halomon 12  
 Hammett, constante de réaction  $\rho$  1043-4  
   constante du substituant  $\sigma$  1042-3  
   graphes non-linéaires 1048  
   relation de —, dans l'hydrolyse des esters 1041-4  
   dans la détermination des mécanismes 1041-8  
 Hammett, Louis P. 1041  
 Hantzsch, Arthur 763  
 HCl *voir* chlorure d'hydrogène, acide chlorhydrique  
 Heck, Richard F. 1084  
 Hegedus, Louis 1098-9  
 hélénaline 508  
 hélium, incapacité à former des liaisons 91  
   atome d'—, diagramme des niveaux d'énergie 85  
 hémiacétals cycliques, stabilité des — 223, 247  
 hémiacétals, formation des — catalysée par acide/base 137-8, 223-4  
   cycliques, effets anomères dans les — 801  
   à partir des hydroxyaldéhydes 136-7  
   à partir des hydroxycétones 137  
   dans la nature 229  
   dans les sucres 229, 801, 1143

- décomposition 224
- formation, par hydrolyse des acétals 338-9
  - à partir des alcools et des composés carbonylés 135-8, 197, 223-4, 247
- instabilité 198, 223-4, 247
- par réduction des lactones 533
- hémiaminal 230-1
- heptan-2-one, spectre de RMN-<sup>1</sup>H 294
  - spectre de masse de l'— 48, 51
- héroïne 793
- herpès, médicament pour l'— 708, 1138
- hertz, conversion en ppm en RMN 288
- hétéroatomes, définition 32
  - nucléophilie dans les cycles 791-2
  - protons liés aux —, en RMN-<sup>1</sup>H 282-5
- hétérocycles 723-824, 1089
  - aromaticité des — 162
  - aromatiques, amination par couplage croisé de Buchwald-Hartwig 1093
    - à cinq chaînons, synthèse des — 759, 903-4
    - à six chaînons, synthèse des — 759-60
  - analyse rétrosynthétique des — 757-88
  - condensés avec un cycle benzénique, structure et réactions 745-8
  - contenant de l'azote
    - acridine, 750
    - adénine 750
    - imidazole 725
    - indole 745
    - indolizine 750
    - isoquinoléine 749
    - purine 750-1
    - pyrazine 724
    - pyrazole 725
    - pyridazine 724
    - pyridine 724
    - pyridone 728-9
    - pyrimidine 724
    - pyrrole 725
    - quinoléine 749
    - tétrazole 744
    - triazole 725
  - contenant de l'azote et de l'oxygène, isoxazole 751
    - oxazole 751
  - contenant de l'azote et du soufre
    - 1,2,5-thiadiazole 752
    - isothiazole 751
    - thiazole 751
  - contenant de l'oxygène
    - cation pyrylium 732
    - furanne 735-8
    - pyrone 732
  - contenant du soufre, thiophène 735-7
  - couplage par la réaction de Suzuki 1086
  - dans les réactions de Diels-Alder 738-40
  - exemples (tableau) 754-5
  - produits naturels contenant des — 723
  - structures et réactions des — 723-56
  - synthèse par des réactions de cycloaddition (résumé) 787
  - synthèse, par modification de cycle 787-8
  - comme bases des nucléotides 1135-6
  - nomenclature utilisée pour les — 724, 725
  - saturés 789-824
    - conformation des — 796-805
    - contenant de l'azote, effet anomère sur la conformation des — 804
    - comme nucléophiles 791
    - dans les médicaments 793
    - ouverture du cycle 793
    - par des réactions de fermeture de cycle 806
    - réactions des — 790-4
    - contenant de l'oxygène, couplages en RMN-<sup>1</sup>H 801-3
      - dans les sucres 801-2
    - effets anomères dans les — 801-3
    - ouverture de cycle 794
    - réactions des — 794-5
    - spirocétals, effet anomère dans les — 803
    - contenant du soufre, réactions des — 795
    - effet de la stéréoelectronique sur la conformation 801-5
    - exemples de produits naturels contenant des — 790
    - nomenclature 793
    - orientation des doublets libres 800-1
    - par des additions de Michael intramoléculaires 812
    - par substitution nucléophile intramoléculaire 805-10, 812
    - réactions des — 790-5
    - synthèse des — 805-14
      - par des réactions de fermeture de cycle 805-13
- hétérocycles aromatiques
  - structures et réactions des — 723-56
  - synthèse des — 757-88
- hétérocycles azotés, saturés, réactions des — 790-4
- hétérocycles condensés, structure et réactions des — 745-8
- hétérocycles oxygénés, saturés, réactions des — 794-5
- hétérocycles soufrés, saturés, réactions des — 795
- hétérolyse (coupure hétérolytique), définition de l'— 571, 970
- hexachloroacétone, dans la synthèse des chlorures allyliques secondaires 577-8
- hexaméthylsilazide de lithium (LHMDS) 588, 635
- hexaméthylsilazide de potassium (KHMS) 589, 687
- hexaméthylsilazide de sodium (NaHMDS) 589
- hexaméthylsiloxane 469, 670
- hexaméthylènetétramine 1179-80
- hexatriène, fermeture de cycle électrocyclique du — 922-3
  - forme et spectre de RMN 145
- himalchène 631
- hirsutène 992
- histamine, pK<sub>a</sub> de l'— 178
- histidine, comme acide et base 555, 754, 1153
- HOBt voir hydroxybenzotriazole
- Hoffmann, Roald 892
- HOMO, définition 111
  - de la pyridine 729-30
  - du butadiène 889-90
  - du cation et de l'anion allyle 150-3
  - du cyclopentadiène 920-1
  - du pyrrole 733, 744
  - d'un carbocation 941-2
  - d'un nucléophile 111, 356
  - rôle dans les réactions de Diels-Alder 886-91
- homolyse (coupure homolytique) ; définition 571, 970
  - du chlorure d'hydrogène 970
  - facilité de l'— (tableau) 971
  - photochimique 971
- homotopique 820
  - faces —, exemples de — 856
- hormone juvénile 183, 191, 677-8, 965-6
- hormone juvénile de *Cecropia* 183, 191, 677-8
- hormone sexuelle 379, 949, 1167
- hormones 1140
  - sexuelles 1167, 379
- houblon, terpènes du — 1164
- Houk, K., N. 865
- HPLC, utilisation pour la détermination de l'excès énantiomérique 1111
- HRMS voir spectrométrie de masse à haute résolution
- huile de bois de santal, parfum 942
- huile de géranium 790
- huile de noix de coco, composant principal de l'— 211
- huile de palme 212
- huile de racine de valériane 948
- huile de violette 707
- huile d'olive, lipide dans l'— 1148, 1161, 1163
- huiles essentielles 1164
- humulène 1164
- hybridation 99-103
  - changement de l'— au cours des réactions du groupement carbonyle 127
  - effet sur le pK<sub>a</sub> 175-6
- hydratation, des aldéhydes, profil d'énergie 243
- des alcènes 444-5
- des alcynes 445-6
- hydrates de carbone 29, 1105, 1142, 1146
- hydrates, formation 134-5
  - constantes d'équilibre 135
- hydrazide maléique, structure et synthèse 748
- hydrazine, par réduction des sels de diazonium 777
  - dans la synthèse de la pyridazine et du pyrazole 759-60, 767-8
  - réaction avec les époxydes 704
- hydrazone 232
  - dans la formation des aza-énolates 650
  - formation dans la synthèse de l'indole de Fischer 776
- hydroaluminatation, des alcynes 683
- hydroboration 446-7
  - stratégies pour le régiocontrôle 570
- hydrobromation, des alcènes 118-19
  - radicalaire et ionique, comparaison 571-2
- hydrochloration, du cyclopentadiène 579
- hydroformylation des alcènes 1077
- hydrogénation 534-9
  - asymétrique, des alcènes 1117-19
  - avec le catalyseur de Lindlar 681-2
  - chaleur d'—, comme mesure de la stabilité 157-8, 241
  - de la cétone de Wieland-Miescher 845
  - des composés nitrés aromatiques 769
  - des imines en amines 235
  - énantiosélective, dans la synthèse de l'indinavir 1172
  - homogène 1117-19
  - stéréospécificité et stéréosélectivité de l'— 842, 845



- transfert 1115-17
- hydrogénation catalytique 534-9
- catalyseurs métalliques pour l'— 535
  - dans la synthèse de la margarine 536
  - des alcènes 535-7
  - des alcynes 537
  - des chlorures d'acide 537
  - des groupements nitro 538
  - des imines 538
  - pour l'élimination du groupe protecteur éther benzylique 551
  - séquence de réactivité des substrats 539
  - stéréosélectivité de l'— 535
- hydrogénation des acides carboxyliques  $\alpha,\beta$ -insaturés 11118, 1119
- analyse rétrosynthétique 714
- hydrogénation homogène 1117-19
- hydrogénation par transfert 1115-17
- hydrogène, abondance de  $^1\text{H}$  269
- hydrogènes axiaux et équatoriaux en RMN- $^1\text{H}$  415
- hydrogènes équatoriaux et axiaux, en RMN- $^1\text{H}$  415
- hydrogénolyse, des liaisons C—O et C—N benzyliques 538-9, 717
- des sulfures et des thioacétals 663
- hydrolyse, des acétals 227, 247, 338-9
- des acétals cycliques, effets stéréoélectroniques sur l'— 800-1
  - des amides, cinétique réactionnelle de l'— 260-1
  - des dérivés d'acide carboxylique 206
  - des dithianes 663
  - des énamines 592-3
  - des esters 209-12, 262-4, 547
  - en présence d'amide 529, 557-8
  - relation de Hammett 1041-4
  - des éthers d'énol 468
  - des éthers d'énol silylés 469
  - des glycosides dans la nature 1145-6
  - des graisses et des glycérides 211
  - des imines 231-2, 594, 632
  - des nitriles 213-14
  - des nitroalcane (réaction de Nef) 612
  - des orthoesters 248
  - des oximes 232
  - des thioesters dans la nature 1153
  - prévention de l'— dans la formation des acétals 226-7, 247-8
- hydrométallation 1076-7
- hydropalladation-déshydropalladation 1081-2
- hydroperoxyde, comme nucléophile pour l'élimination de l'auxiliaire oxazolidinone 1112, 1121
- pour l'époxydation des composés carbonyles  $\alpha,\beta$ -insaturés 513-14
  - réaction avec les boranes 446-7
- hydroxyacides, par diazotation des aminoacides 1105
- naturels 1105
- hydroxybenzotriazole, dans le couplage des aminoacides 747-8
- hydroxycétone, synthèse à partir des oxydes de nitrile 903-4
- hydroxyde de baryum, utilisé comme base dans les aldolisations 615
- hydroxyde de benzyltriméthylammonium (Triton B) 613
- hydroxyde, comme base dans l'élimination E2 386
- comme groupe partant dans l'élimination E1bc 400, 1154
  - comme nucléophile 113, 117
  - dans la réaction de Cannizzaro 620
  - dans l'élimination E2 382-3
  - par dissociation de l'eau 168
  - $pK_a$  de l'— 170
- hydroxylamine 229, 901
- addition sur les énonés 419
  - effet du pH sur la réactivité 773
  - réaction, avec les composés 1,3-dicarbonylés 772-3
- hydroxyproline, dans le collagène 1141
- hydroxypyridines, tautomérie des — 728
- hydroxytoluène butylé voir BHT
- hydrure de diisobutylaluminium voir DIBAL
- hydrure de potassium, comme base pour la formation thermodynamique des énolates 599
- dans les réarrangements sigmatropiques accélérés par les bases 914
- hydrure de sodium, comme base dans la condensation de Claisen 645, 654
- hydrure de tributylétain 991-4
- hygrine 1157-8
- hyoscamine 1156
- Hyoscamus niger* (belladone) 1156
- hyperconjugaison voir conjugaison  $\sigma$
- hypertension, médicament pour traiter l'— 699, 700
- hypochlorite de calcium, comme oxydant 195
- hypochlorite de sodium (eau de javel) 195, 1123
- hypoglycine, structure 1016
- Hz, conversion en ppm, en RMN 288
- I**
- $I$ , spin nucléaire, de  $^1\text{H}$  et de  $^{13}\text{C}$  279
- i*-Bu voir isobutyle
- ibuprofène 26, 324-5
- racémisation de l'— *in vivo* 460
  - spectre de RMN- $^{13}\text{C}$  409
- IBX, précurseur du DMP (periodinane de Dess-Martin) 545
- identification, des produits naturels 421-2
- des composés inconnus 418-22
- if du Pacifique 1170
- IGF voir interconversion des groupements fonctionnels
- image par résonance magnétique nucléaire voir RMN
- images spéculaires 302-6
- images spéculaires superposables, et chiralité 303-4
- imatinib 11, 1169-70
- imidazole 178, 451, 725, 741, 754
- comme catalyseur dans la formation des éthers d'énol silylés 741
  - délocalisation dans l'— 741
  - nitration de l'— 742
  - $pK_a$  de l'— 178, 741
  - propriétés acido-basiques 741
  - réaction avec les électrophiles 742-3
  - structure de l'— 725
  - tautomérie de l'— 451, 742
- Imigran 777
- imines, alkylation des — 593-4
- comparaison (et interconversion) avec les énamines 233-4, 456-7
  - dans la synthèse des  $\beta$ -lactames par cycloadditions [2+2] 900
  - dans les aldolisations 632
  - formation des — 229-37
  - comparaison avec la formation d'acétal 233
  - variation de la vitesse avec le pH 263
  - hydrolyse des — 231-2, 594, 632
  - $pK_a$  des — 726, 793
  - réaction avec le cyanure 236
  - réduction des — 234-6
  - stabilité des — 231-2
  - stéréoisomères des — 231
  - tautomérie des — 456-7
- indène époxydation azymétrique avec l'— 1123
- indice de réfraction, variation, détection par HPLC 1111
- indigo 9, 149-50
- indinavir (Crixivan), synthèse de l'— 1066-7, 1123, 1171-4, 1179
- indole 745
- acylation de l'azote 779
  - alkylation énantiosélective de l'— 745-6
  - analyse rétrosynthétique de l'— 775-9
  - méthylation de l'azote 778
  - par cyclisation catalysée par le palladium 1098
  - réaction de Mannich de l'— 746-7
  - réaction de Vilsmeier de l'— 746
  - réactions régiosélectives, comparaison avec le pyrrole 745-6
  - rôle en biochimie et en médecine 755
  - substitution du produit de Mannich 747
  - substitution électrophile aromatique 745-6
  - synthèse de Fischer 775-80
  - synthèse de Reissert 779-80
- indolizine, structure de l'— 750
- indométhacine 744, 779
- substitut tétrazolique 774
- influenza, médicament pour traiter l'— 1174-9
- Ingold, Sir Christopher 240, 308, 329-30, 358
- inhibiteur de COX-2, synthèse 1129
- inhibiteur de la collagenèse 1112-13
- inhibiteur de la transcriptase inverse 1171
- inhibiteurs de la neuraminidase 1175
- inhibiteurs de la protéase, pour le traitement du VIH 1170-4
- inositol 318
- insaturé, signification 29
- insecticide, décaméthrine 1016
- groupe des pyrèthrine 664, 815
- insertion d'oxygène, dans la réaction de Baeyer-Villiger 953-6
- insertion migratoire 1075-7
- insertion oxydante 184-5
- N-oxyde, de la pyridine 730
- intégration, de la RMN- $^{13}\text{C}$  799
- de la RMN- $^1\text{H}$  270
- interaction HOMO-LUMO 110-11
- dans l'addition conjuguée 502-3
  - dans les cycloadditions [2+2] photochimiques 897-8
  - dans les cycloadditions [2+2] thermiques 898-901

- dans les cycloadditions [3+2] 901, 903  
 dans les réactions du groupement carbonyle 126-7  
 dans  $S_N2$  355-6  
 interaction LUMO-HOMO *voir* interaction HOMO-LUMO  
 interaction métal-ligand, concepts 1069-72  
 interactions diaxiales 374-7  
 interconversion des groupements fonctionnels (IGF), en analyse rétrosynthétique 699-702  
 dans la synthèse des amines 700-2  
 des alcènes 707  
 intermédiaire oxanamide, analyse rétrosynthétique de l'— 713  
 intermédiaire oxaphosphétane, dans la réaction de Wittig 238, 690-2  
 intermédiaire tétraédrique 199-202  
 formation de l'étape déterminante de la vitesse 258  
 preuve de l'existence de l'— 201-2  
 stabilité de l'— 200-1, 218-20  
 intermédiaires réactionnels 253  
 détection par spectroscopie 419-20, 1060-3  
 effet du solvant sur les — 256  
 variation de la concentration avec le temps 264  
 intermédiaires, cycliques, dans les participations de groupes voisins 932  
 dans les chemins réactionnels 253  
 détection par spectroscopie 419-20, 1060-3  
 effet du solvant sur les réactions 256  
 piégeage 893-4  
 pour contrôler la stéréochimie 847-50  
 preuve expérimentale pour les — 1031  
 variation de la concentration avec le temps 264  
 inversion de configuration dans  $S_N2$  343-4, 351, 352, 380-1  
 inversion de cycle, de la *cis*-décaline 845  
 dans les cyclohexanes substitués 838  
 des cycles à six chaînons 373-4, 376-81  
 impossibilité de l'— dans la *trans*-décaline et les stéroïdes 378-9, 381  
 iode, composés hypervalents pour l'oxydation 545  
 utilisation pour l'équilibration des alcènes 680  
 iodoalcane 30 *voir aussi* halogénures d'alkyle  
 iodobenzène, à partir des sels de diazonium 522-3  
 nitration de l'— 489-90  
 iodolactamisation, dans la synthèse de l'oseltamivir (Tamiflu) 1178  
 iodolactonisation, régiosélectivité 568-9  
 stéréosélectivité et stéréospécificité 847-8, 853-4  
 iode de cuivre, utilisé comme co-catalyseur dans la réaction de couplage de Sonogashira 1087-8  
 iode de sodium, solubilité dans l'acétone 255  
 iode d'hydrogène, addition sur les alcènes 434-5  
 $pK_a$  du 170, 172  
 iode, comme catalyseur nucléophile 358  
 comme groupe partant dans le réarrangement semi-pinacologique 948  
 réactions  $S_N2$  avec les éthers pour former des alcools 351  
 iode, d'alkyle, comme groupement fonctionnel 30  
 iode, d'aryle, synthèse à partir des sels de diazonium 522-3 *voir aussi* iodobenzènes  
 iodures d'alkyle *voir* halogénures d'alkyle  
 ion acylium, comme intermédiaire dans les acylations de Friedel et Crafts 477, 493-4  
 ion aziridinium, formé au cours du réarrangement d'une  $\beta$ -halogénoamine 938  
 ion bromonium 428  
 N-bromosuccinimide *voir* NBS  
 ouverture stéréospécifique de l'— 441-2  
 régiosélectivité de l'attaque nucléophile sur l'— 436-7  
 ion épisulfonium (ion thiiranium) 665  
 ion formiate, comme réducteur 620  
 ion hydronium ( $H_3O^+$ ) 166  
 concentration dans l'eau 168  
 ion hydrure,  $H^-$ , comme base 130 *voir aussi* hydrure de sodium, hydrure de potassium  
 absence de nucléophilie de l'— 586  
 diagramme des niveaux d'énergie 84  
 migration d'— 941-2  
 $pK_a$  237  
 transfert d'— 530-1  
 ion mercurinium 444-6  
 ion moléculaire, en spectrométrie de masse 48  
 ion nitronium ( $NO^+$ ) 476  
 par traitement acide du nitrite de sodium 521  
 ion oxonium, comme électrophile 122  
 attaque sur l'— par les allylsilanes 676-7  
 comme intermédiaire dans la formation d'acétal 225, 233  
 dans les réactions  $S_N1$  338  
 dans l'hydrolyse des éthers d'énol 468  
 ion phénonium, dans la participation de groupe voisin 935-6  
 ionisation chimique 46, 48  
 ionisation par électronébuleur 46, 48  
 ionisation, en spectrométrie de masse 46-8  
 ions ammonium, comme groupes partants dans les réactions d'élimination 390  
 ions iminium 233  
 ioxynil 491  
*i*-Pr *voir* isopropyle  
 iproniazide 26  
 ipsénol, synthèse 1106  
*ipso* 416, 473  
 substitution — des arylsilanes 672-3  
 Ireland, Robert E. 914  
 iridium, dans le complexe de Vaska 1074  
 isobornéol, réarrangement de Wagner-Meerwein de l'— 943-4  
 isobucaïne, synthèse 546  
 isobutanol, spectre de RMN- $^{13}C$  62  
 isobutène, réaction avec le bromure d'hydrogène 433-4  
 isobutyraldéhyde, dans les aldolisations croisées 632  
 isocyanate de chlorosulfonyl, dans la synthèse des  $\beta$ -lactames 898, 900-1  
 isocyanates,  $\beta$ -lactames à partir des — 898, 900-1  
 dans les cycloadditions [2+2] 898, 900-1  
 par réarrangement de Curtius ou de Hofmann 1022  
 isoleucine 554, 874-5  
 isomenthol 377  
 isomère, définition et exemples 26  
 isomères *cis/trans* 306, 311  
 isomères *E/Z* 306, 311  
 isomères géométriques 306, 311  
 calcul de la différence d'énergie entre les — 265  
 contrôle des — 681-93  
 des imines et des oximes 231  
 équilibration en milieu acide 254, 264-6  
 propriétés des — 677-8  
 isomères, de constitution 306  
 géométriques, propriétés des — 677-8  
 stéréo- — 306, 311  
 isomérisation *cis/trans* du butène 254  
 isomérisation d'une liaison amide, constantes de vitesse de l'— 256  
 des alcènes, par catalyse acide 254, 264-6, 434-5  
 par une séquence d'hydropalladation et de déshydropalladation 1081-2  
 des bromures d'allyle 435-6  
 isonopinone, structure 947  
 isooctane (2,2,4-triméthylpentane) 3, 28  
 énergie de combustion 250  
 isoprène (2-méthylbuta-1,3-diène) 1164-5  
 réaction avec le bromure d'hydrogène 435  
 isopropanol, comme source d'hydrogène 1115-17  
 isopulégol, de la réaction éne d'Alder du citronellal 896  
 isoquinoléine 749, 755  
 par réaction de Vilsmeier intramoléculaire 784  
 rôle en biochimie et en médecine 755  
 spectre de RMN- $^1H$  282  
 substitution électrophile de l'— 749  
 isothiazole, structure 751  
 isothiocyanates, dans les légumes verts 1145  
 isotopes radioactifs, usages et inconvénients des — 1037-8 *voir aussi* marquage isotopique  
 isotopes, abondance de  $^1H$  et de  $^{13}C$  269  
 abondance relative des — 50  
 détection des — par spectrométrie de masse 49-50  
 radioactifs, utilisation et inconvénients des — 1037-8  
 isoxazole, par cycloaddition [3+2] 903  
 à partir des 1,3-dicarbonyles et d'hydroxylamine 772-3  
 à partir d'oxydes de nitrile et d'alcynes 772-4  
 analyse rétrosynthétique de l'— 772  
 réduction de l'— 751  
 structure et aromaticité de l'— 751, 903  
 itraconazole 1094  
 IUPAC 34
- J**
- J*, constante de couplage, définition 288 *voir aussi* constante de couplage  
 Jacobsen, Eric 1122  
 japonilure 4, 1104  
 jasmone 2, 9  
 javel (hypochlorite de sodium), comme oxydant 195, 1123  
 jawsamycine *voir* FR-900848 1016  
 Julia Sylvestre 687-8  
 Julia, Marc 686  
 jusquiame (*Hyoscyamus niger*) 1156

## K

*k*, symbole de la constante de vitesse 257  
*K*, symbole de la constante d'équilibre 242-3  
*K<sub>a</sub>*, symbole de la constante d'acidité 169  
 Katsuki, Tsutomu 1120, 1123  
 kcal (kilocalories), utilisation de l'unité 244  
*K<sub>e</sub>* (constante d'ionisation de l'eau) 168  
 KHMDS voir hexaméthylsilazote de potassium  
 kilocalories (kcal), utilisation de l'unité 244  
 Knoevenagel, Emil 629-30  
 Knowles, William 1116  
 Kociński, Philip 687  
 K-sélectride (tri-*sec*-butylborohydrure de potassium), pour réduire les énonés en énoles 603

## L

L et *L<sub>m</sub>*, signification de — 1075  
 lactame, fréquence d'élongation de C=O 413  
 lactate de méthyle spectre de RMN-<sup>1</sup>H 275  
 lactate déshydrogénase 28  
 lactol 136-7  
 lactones, énoles des — 617, 618  
 bicycliques condensées, par iodolactonisation 848  
 comparaison de la réactivité avec les esters 804-5  
 dans les condensations de Claisen 654  
 réduction en hémicétons 533  
 réduction par le borohydrure de sodium 617  
 lactonisation 400-1  
 laetile 31-2  
 LAH voir aluminohydrure de lithium  
 lamivudine (3TC) 1138, 1171  
 lampes à vapeur de sodium 82  
 LDA (diisopropylamide de lithium) 26, 39, 174  
 chimiosélectivité dans la formation des énoles 465-6  
 comme base dans l'élimination E2 398  
 comparé à LiTMP 793  
 dans la chimie des aldols 625-6, 631, 634  
 formation du — 588  
 préparation des énoles à partir des imines 594  
 préparation des énoles de lithium 465-6, 1110  
 préparation des esters d'énol 642  
 régiosélectivité dans la formation de l'énolate cinétique 600-1  
 variantes du — 588  
 l-dopa voir dopa  
 Lehn, Jean-Marie 936  
 lèpre, médicaments pour traiter la — 657  
 leptospermone, émol stable et herbicide 458  
 lettres grecques, dans la nomenclature des composés organiques 459, 500  
 leucémie, médicaments pour traiter la — 1169  
 leucine 16, 554, 1105, 6  
 leucotriènes 854, 1162-3  
 synthèse de diastéréoisomères uniques des — 854-5  
 lévrotatoire 310  
 LHDMS voir hexaméthylsilazide de lithium  
 liaison amide 31  
 conjugaison et délocalisation dans la — 241-2  
 rotation de la —, profil d'énergie 256  
 constantes de vitesse 256  
 indiquée par la RMN-<sup>1</sup>H 274  
 structure et conjugaison 154-6  
 liaison carbone-métal 183  
 liaison dative 110  
 liaison hydrogène, dans l'époxydation des alcools allyliques 856  
 dans la stabilisation des énoles 458  
 dans les spectres IR 67-8  
 liaison ondulées 306, 680  
 liaison peptidique 31, 1140  
 liaison phosphore-oxygène, énergie de la double liaison P=O 238  
 liaison  $\pi$ , comme nucléophile 113, 118  
 liaison  $\sigma$ , comme nucléophile 113, 119  
 liaison, en pointillé, en gras, ondulée 302, 306, 680  
 résumé des types de — 97  
 liaisons en coin 302  
 liaisons N-O, groupements fonctionnels contenant des — 901  
 liaisons simples, région des — dans le spectre IR 65  
 liaisons, dans les complexes des métaux de transition 1070-3  
 recouvrement des orbitales et — 98  
 LiAlH<sub>4</sub> voir aluminohydrure de lithium  
 lièvre de mer (*Dolabella*), agent anticancéreux extrait du — 861  
 ligand chiral, (–)-sparteïne 1113-4  
 BINAP 118-20  
 BINOL 1127  
 DHQ et DHQD 1123-6  
 phosphoramidite 1127  
 salen 1122-3  
 tartrate de diéthyle (DET) 1120-2  
 TsDPEN 1115-17  
 ligands chiraux  
 carbènes *N*-hétérocycliques, dans les catalyseurs de métathèse 1025  
 métal de transition, catégories et caractéristiques 1070-2  
 pour la dihydroxylation asymétrique de Sharpless 749, 1123-6  
 pour la réaction de couplage croisé de Buchwald-Hartwig 1093  
 ligands venant de la phthalazine, dans la réaction DA 1124-6  
 ligne ondulée, signification 21  
 limonène 28, 1102-3  
 linéarmycine 22  
 lipides 1134-5, 1147-9  
 dans les membranes cellulaires 1147  
 Lipitor voir atorvastatine  
 liqueur mère 324  
 lisinopril 1140-1  
 lithiation 563-4  
 du furanne 737-8  
 du thiophène 737  
 LiTMP voir tétraméthylpipéridure de lithium  
 loi de Hooke 64  
 longifolène, synthèse 650, 945  
 longueur de liaison, C=C dans les alcènes 144, 295  
 C–C, de l'hexatriène 145  
 C–C, du butadiène 148  
 C–C, du cycle benzénique 144, 295

C–C, du cyclooctatétraène 157  
 C–C, du naphthalène 161, 295  
 C–C, liaison simple 144, 295  
 C–N et C=N 155  
 C–O, dans l'anion caboxylate 154  
 C–Si 669  
 Cl–O 172  
 N–CO dans la DMF 155  
 longueur d'onde, absorption et couleur (tableau) 64, 149  
 L-phénylalanine, source d'auxiliaire chiral 1113  
 LSD (diéthylamide de l'acide lysergique), structure 745  
 L-sélectride (tri-*sec*-butylborohydrure de lithium), pour réduire les énonés en énoles 603  
 réductions diastéréosélectives de cétones cycliques par le — 828, 834  
 L-sérine, comme produit de départ en synthèse asymétrique 873-5, 1107  
 LTMP voir tétraméthylpipéridure de lithium  
 lumière polarisée 309-10  
 lumière polarisée plane, rotation de la — 309-10  
 lumière ultraviolette ; énergie associée à la — 971  
 pour l'amorçage des radicaux 572  
 lumière, énergie associée 971  
 équilibration des alcènes par la — 680  
 LUMO 111  
 de la pyridine 726-7  
 des groupements carbonyle voisins d'atomes électro-négatifs 862  
 du cation et de l'anion allyle 150-3  
 du cyclopentadiène 920-1  
 d'un carbocation 841-2  
 d'un électrophile 111, 356  
 d'un oxyde de nitrile 903  
 rôle dans les réactions de Diels-Alder 886-91  
 lycopène, pigment rouge des plantes 141  
 lysine 16, 23, 555  
 énamines de —, équivalent d'énolate en biochimie 1151-3  
 structure radiocristallographique 20  
 lyxose 316

## M

*m*- comme préfixe voir *méta*-  
 Macmillan, David 1128  
 macrolide 219  
 magnésium(II), catalyseurs dans la nature 166-7  
 Maissner, Carl F. W. 1156  
 mal des transports, médicament contre le — 791  
 maladie de Parkinson 1103, 1118  
 maladie des vomissements de la Jamaïque, agent infectieux 1016  
 maladies autoimmunes 1163  
 malaria, médicament pour traiter la — 724  
 malayamycine A 1100  
 maléate de diméthyle, comme diénophile dans la réaction de Diels-Alder 882  
 propriétés physiques 677  
 synthèse à partir de l'anhydride maléique 679  
 malonate de diéthyle voir malonates  
 malonate de diméthyle voir malonates  
 malonates, en rétrosynthèse 708  
 alkylation des — 596

- comme équivalents d'énol spécifiques 629  
dans l'addition conjuguée 606  
décarboxylation des — 597  
malonylcoenzyme A 1131-4  
maltol 9  
maltose 229  
manganèse(VII), pour l'oxydation des alcools 546  
manganèse, comme catalyseur dans l'époxydation asymétrique 1123  
manicone 627  
margarine, fabrication de la — 536  
marquage isotopique, par  $^{13}\text{C}$ , détection par RMN 417  
avec  $^{13}\text{C}$  417, 1038-9  
avec  $^{14}\text{C}$  623  
avec  $^{18}\text{O}$  201-2, 211, 223  
avec le deutérium 811, 1162, 1166  
dans la détermination des mécanismes 211, 1019, 1032, 1037-8  
dans le mécanisme d'hydrolyse des esters 211  
dans les expériences croisées 1038-9  
des composés carbonylés avec  $^{18}\text{O}$  223  
double, avec  $^{13}\text{C}$  1038-9  
exemples d'atomes utilisés 1037  
effet isotopique cinétique 1050-2  
par  $^{82}\text{Br}$  dans  $\text{S}_{\text{N}}2$  345-6  
pour élucider les chemins biosynthétiques 1157, 1159, 1162, 1166  
pour montrer la participation de groupe voisin 937  
marquage *voir* marquage isotopique  
masse atomique exacte des éléments courants 51  
masse réduite 64-5  
*m*-CPBA (acide *méta*-chloroperbenzoïque), pour l'époxydation des alcènes 430-2  
dans l'époxydation diastéroselective 836, 840-1, 843-4  
dans les oxydations de Baeyer-Villiger 953  
pour l'oxydation de la pyridine en *N*-oxyde 730  
pour l'oxydation des sulfures et des séléniures 685-6  
stéréosélective époxydation d'un alcène bicyclique condensé *cis* 843-4  
MDMA 5  
Me, définition 23  
mécanisme d'addition-élimination, dans les réactions du benzyne 523-6  
mécanisme de réaction, détection du changement de — 1048  
dessin des flèches courbes pour le — 109, 120-4  
détermination expérimentale 1029-68  
relation avec la cinétique 258  
mécanismes  $\text{S}_{\text{N}}1$  et  $\text{S}_{\text{N}}2$ , choix entre les — 333, 347  
comparaison des vitesses relatives 345-6  
conséquences stéréochimiques 343-4  
différences entre les — 342-7  
effet du groupe partant 347-52, 357-8  
effet du nucléophile 352-8  
effets de solvant 344-6  
effets électroniques 346-7  
effets stériques 342-3, 380-1  
preuve cinétique des — 329-33  
vitesse de réaction et structure (tableau) 342, 345-6, 347, 355-6  
mécanismes, étude détaillée des — 240-68, 1029-68  
dessin des flèches courbes pour — 120-4  
en chimie biologique 1149-56  
relation avec la cinétique de réaction 258  
résumé des 266-7  
versions abrégées 204, 217, 267  
médicament anti-inflammatoire non-stéroïdiqes (NSAID) 324(5, 1104, 1119  
médicament anti-obésité 698-9, 701, 703  
médicaments anticancéreux, mode d'action 508  
médicaments antiviraux 12, 1138, 1170-9  
médicaments chiraux 325-6  
médicaments, synthèse, à l'échelle industrielle 1119, 1113, 1333  
chiraux 325-6, 1103  
mégahertz, conversion en ppm en RMN 288  
mélange racémique 307-8  
membranes cellulaires, composants des — 1147  
mémoire chirale, exemple de — 835  
mémoire stéréochimique 835  
menthofuranne, structure et synthèse 760  
menthol 2, 1104  
synthèse par la réaction ène d'Alder 896  
utilisation pour la résolution 324  
mercaptop *voir* thiol 659, 663  
Merck 816, 1023, 1066, 1171-3  
mercure(II), pour l'hydrolyse des thioacétals 663, 795  
dans l'hydratation des alcènes et des alcynes 444-6  
mercure, déclin de son usage comme catalyseur 1099  
mésitylène (1,3,5-triméthylbenzène) 1115-17  
mésylate *voir* méthanesulfonate  
*méta*, signification 36, 479  
métabolisme primaire 1134-5  
métabolisme secondaire 1134, 1156  
métacyclophane 662  
métallacyclobutane, intermédiaire de la métathèse ène-yne 1024  
métallacyclobutène, intermédiaire de la métathèse ène-yne 1026-7  
métallation, du furanne 737-8  
du thiophène 737  
métallocarbènes 1007  
*méta*-substitution, formation régiosélective 525  
métathèse 1023-7, 1099-100  
catalyseurs pour la — 1027  
croisée 1025-6  
ène-yne 1026-7  
par fermeture de cycle 1023-4  
métathèse croisée 1025-6  
métathèse ène-yne 1026-7  
métaux carbonyle 1073  
métaux dans les complexes, états d'oxydation des — 1072  
métaux de la mine du platine 1070  
métaux de transition  
catalyse par les, or 1099  
palladium 1069-99  
ruthénium 1099-100  
complexes des —, liaisons et réactions 1073-8  
chiraux 1115-17, 1117-26  
stabilité et règle des 18 électrons 1070  
dans la formation des carbènes 1007  
électrons de valence des — (tableau) 1070  
oxydants 194-5  
méthacrylate de méthyle ; spectre de RMN- $^{13}\text{C}$  409  
méthadone, synthèse par réarrangement pinacolique 947  
méthane, liaisons et orbitales moléculaires 98-100  
forme du — 81  
 $\text{pK}_{\text{a}}$  du — 170  
méthanesulfonate, comme groupe partant 349, 390-1  
dans les éliminations 391, 400  
étape E1bc dans le mécanisme de formation 403-4  
synthèse à partir des alcools 349  
méthanol, comme solvant des réactions  $\text{S}_{\text{N}}1$  346-7  
méthionine 16, 23, 555, 1136, 1139  
structure cristalline 44  
méthode borane-oxygène, dans les réactions radicalaires 998-9  
méthode de Schotten-Baumann 203  
méthode d'Eschweiler-Clarke 716, 778  
méthodes spectroscopiques, pour l'identification des composés inconnus 72-8, 418-22  
résumé des — 46, 408  
méthylate, comme base dans la condensation de Claisen 647  
comme nucléophile dans l'addition conjuguée 502  
méthylation 467 *voir aussi* alkylation  
de l'azote de l'indole 778  
des amines par amination réductrice avec le formaldéhyde 234-5  
en chimie biologique 1136-7  
méthyllithium, spectre de RMN- $^{13}\text{C}$  152  
addition sur les esters  $\alpha,\beta$ -insaturés 582  
méthylmycaminoside, synthèse du — 872-3, 1107  
2-méthylloxirane *voir* oxyde de propylène  
méthylphénylsulfone 660  
méthylphénylsulfoxyde 660  
méthylphénylsulfure 660  
2-méthylpropan-1-ol *voir* isobutanol  
2-méthylpropan-2-ol *voir* *tert*-butanol  
méthylvinylcétone, addition conjuguée sur la — 606  
métamide 178-9  
métronidazole, synthèse 743  
mévalonolactone 1165  
MHz, conversion en ppm, en RMN 288  
micelles 1148-9  
microscopie de force atomique 81  
migration du ligand 1076  
migration, au cours de l'oxydation des boranes 447  
— 1,2, stéréochimie de la — 955  
des groupements alkyle de C à N, dans le réarrangement de Curtius 1022  
des groupements alkyle des carbocations 940-4  
des groupements aryle et alkyle des carbènes 1021  
d'hydrure 941-2, 1018-20  
origine et terminus 939  
vers l'oxygène, dans la réaction de Baeyer-Villiger 953-8  
milbemycine, synthèse 551  
millitesla, comme unité de couplage en RPE 976  
minimums d'énergie local et global, définition 370  
Mitsunobu, Oyo 349  
modèle de Felkin-Anh 859-62, 874  
effet des atomes électronégatifs dans le — 801, 861-2



modèles moléculaires 361  
 molécule d'hydrogène, diagramme des niveaux d'énergie 89  
 molécules cycliques, effet sur la nucléophilie des hétéroatomes 791-2, 794  
   réactions des —, effets stéréoelectroniques dans les — 801  
   stéréosélectivité dans les — 825-51  
 moment dipolaire, effet sur les spectres IR 71  
 montelukast (Singulier), synthèse 1117  
 Mori, K. 873-5, 1106  
 morphine 793  
 morpholine 790-1  
   comme amine pour la formation d'énamines 592, 608  
   dans la préparation des énamines 650  
   pK<sub>a</sub> de la — 650  
 Mosher, Harry S. 1111  
 mouche domestique, phéromone de la — 540-1  
 mouffette, odeur de la — 657  
 moxnidazole 704  
 Moxsyte *voir* thymoxamine  
 MsCl *voir* chlorure de méthanesulfonyle  
 Mukaiyama, Temaki 636  
 multiplet, en RMN-<sup>1</sup>H 291-2  
 muscalure, chimiosélectivité dans la synthèse du — 540-1  
 muscone 25  
   synthèse par extension de cycle 964-5  
 myrténal, spectre de RMN-<sup>1</sup>H 274, 282, 300

## N

N-acétylgalactosamine 1147  
 N-acétylglucosamine 1147  
 N,N-diméthylacétamide *voir* DMA  
 N,N-diméthylaminopyridine *voir* DMAP  
 N,N-diméthylformamide *voir* DMF  
<sup>13</sup>N, marquage isotopique par —, pour élucider des voies de biosynthèse 1157  
 NAD, NAD<sup>+</sup>, NADH (nicotinamide adénine dinucléotide) 1140, 1149-50  
 NADP, NADPH, NADPH<sub>2</sub> (nicotinamide adénine dinucléotide phosphate) 1132, 1149-50  
 nafimidone 704-5  
 NaHDMS *voir* hexaméthylsilazide de sodium  
 naphthalène 161  
   constantes de couplage en RMN-<sup>1</sup>H 295  
   dessin 473-4  
   longueur des liaisons C-C 295  
   régiosélectivité de la substitution électrophile aromatique 565-6  
 naproxène 1104  
   résolution du — 324-5  
   synthèse asymétrique du — 1119  
 nature, chiralité dans la — 323, 1102-3  
 N-Boc-pyrrolidine, lithiation asymétrique de la — 1113  
 NBS, comme source de brome 441, 573, 836, 990  
 n-butanol, spectre de RMN-<sup>13</sup>C 62  
   réaction avec PBr<sub>3</sub> 329  
 Negishi, E-i, 1084  
 néopentyle (*t*-butylméthyle), structure 940  
   chlorure de —, absence de réactivité en S<sub>N</sub>1 et S<sub>N</sub>2 343  
   iodure de —, réarrangement induit par le nitrate d'argent 940  
 nérolidol 193-4  
 neutron, masse du — 51  
 Nexium *voir* ésoméprazole  
 NHC *voir* carbène N-hétérocyclique  
 nickel de Raney 537  
   pour la réduction des groupements nitro aromatiques 728  
   pour la réduction des sulfures et des thioacétals 540, 663  
   pour la réduction du thiophène 737  
 nickel, catalyseur d'hydrogénation 535-7  
 Nicolaou, Kyriacos Costa 926  
 nicotinamide adénine dinucléotide phosphate *voir* NADP  
 nicotinamide adénine dinucléotide *voir* NAD  
 nicotine 790, 1157  
   spectre de RMN-<sup>1</sup>H 275  
 nisoxétine 717  
 nitrate d'argent, dans le réarrangement de l'iodure de néopentyle 940  
 nitrate, structure 901  
 nitration, conditions de la — 476  
   de la pyridine, stratégies pour la — 727  
   de la quinoléine 749  
   de l'acridine N-oxyde 750  
   de l'imidazole 742  
   de l'ion phényltriméthylammonium 486-7  
   de l'isoquinoléine 749  
   des halogénobenzènes 489-90, 566-7  
   du 3,4-diméthoxybenzaldéhyde 492  
   du benzène 475-6, 487-9  
   du benzoate de méthyle 489  
   du furanne 735-6  
   du nitrobenzène 487-9  
   du *para*-xylène (1,4-diméthylbenzène) 780  
   du phénol 481  
   du pyrazole substitué 769  
   du pyridine N-oxyde 730  
   du trifluorométhylbenzène 487  
   piégeage des intermédiaires 1060-1  
   régiosélectivité de la — 486-7  
 nitrènes, formation et réarrangement 1022  
 nitriles 31  
   à partir de bromure d'alkyle et de cyanure de sodium 716  
   alkylation des — 585-6  
   comme nucléophile dans la réaction de Ritter 353  
   cycloaddition avec l'azoture dans la synthèse du tétrazole 774  
   déprotonation des — 456  
   hydrolyse en acides carboxyliques 213-14, 586  
   insaturés, comme accepteurs de Michael 510-13, 610  
   par des réactions d'addition conjuguée 500  
   par déshydratation des amides 213  
   pK<sub>a</sub> des — 175  
   réaction avec les réactifs de Grignard 220, 231  
   réduction en aldéhyde avec le DIBAL 534  
   réduction en amine 236, 716  
 nitriles α,β-insaturés, comme électrophiles en substitution conjuguée 510-13  
 nitrite d'alkyle comme source de nitronium 521  
 nitrite de sodium, dans la formation des composés diazonium 521

  dans la nitrosation des énoles 464-5  
 nitrite, structure 901  
 nitroalcanes 623  
   addition conjuguée des — 611, 623  
   addition conjuguée sur les — 511, 904  
   alkylation des — 586-7  
   comme équivalents de cétène dans les cycloadditions [4+2] 899  
   comme produits de défense des termites 623, 624  
   conversion en cétones 612, 899  
   cycliques, synthèse des — 587  
   dans les spectres de RMN-<sup>1</sup>H 280-1, 282  
   déprotonation des — 177, 456, 611, 622  
   hydrolyse en cétone (réaction de Nef) 612  
   pK<sub>a</sub> des — 177, 586, 611  
   réaction avec l'ozone pour former des cétones 612  
   réaction pour former des oxydes de nitrile 773  
 nitrobenzène 476  
   bromation du — 488  
   dans la synthèse de Skrap de la quinoléine 782  
   halogéné, substitution nucléophile aromatique sur le — 518  
   nitration du — 487-9  
   par nitration du benzène 487-9  
   spectre de RMN-<sup>1</sup>H 282, 488  
 4-nitrocinnamaldéhyde, spectre IR 70  
 nitrométhane, anion du — 622-3  
   pK<sub>a</sub> du — 177, 586  
 nitrone, comme dipôle 1,3 901  
   synthèse 902  
 nitrosamine 521  
 nitrosation des composés carbonyles 464-5  
 9-nitrosojulolidine 3  
 niveaux d'énergie nucléaire, et spectres de RMN 270, 287-91  
 niveaux d'énergie, en RMN 53, 270, 287-91  
   des électrons dans les atomes 82-3  
 niveaux d'oxydation, du carbone 32-3  
 N-méthoxy-N-méthylamide (amide de Weinreb) 219  
 N-méthylaniline, spectre IR de la — 66  
 N-méthylmorpholine N-oxyde *voir* NMO  
 N-méthyl-N-nitrosotoluènesulfonamide, comme source de diazométhane 1004  
 N-méthyl-N-nitrosourée, comme source de diazométhane 1004  
 NMO 1123  
   comme réoxydant du tétraoxyde d'osmium 442  
   dans la dihydroxylation par le tétraoxyde d'osmium 906  
   dans l'oxydation par TPAP 545  
 NO *voir* oxyde nitrique  
 NO<sup>+</sup> *voir* nitronium  
 NOE (effet Overhauser nucléaire) 799-800  
 nœuds, dans les orbitales 85-6  
 nombre hapto η, définition 1070  
 nombres « E », conservateurs courants 165, 168  
 nomenclature des composés 33-42  
   acronymes 39  
   contenant des cycles benzéniques 36  
   structures ramifiées 36  
   utilisation de *ortho*, *méta*, *para* (*o*-, *m*-, *p*-) 36, 479  
   utilisation de suffixes et de préfixes 35

- utilisation des lettres grecques 500
  - utilisation des nombres 35-6
  - utilisation des noms triviaux 37
  - nomenclature *dig*, dans les règles de Baldwin 810
  - nomenclature *endo*, dans les règles de Baldwin 810
  - nomenclature *exo* dans les règles de Baldwin 810
  - nomenclature *syn/anti* 858
  - nomenclature systématique 34-41
  - nomenclature *tet*, dans les règles de Baldwin 810
  - nomenclature *trig* dans les règles de Baldwin 810
  - nomenclature, +/- 310
    - anti/syn* 858
    - cis/trans* et *Z/E* 679
    - d/l 310-11
    - de la géométrie des alcènes 392
    - de la géométrie des énoles 869
    - des composés azo 1006
    - des composés bicycliques 839
    - des faces et des groupements prochiraux 856-7
    - des hétérocycles 724, 725
    - des hétérocycles saturés 793
    - des produits naturels 1156
    - systématique 34-41
    - termes utilisés dans les règles de Baldwin 810
    - triviale 33-4, 36-9
  - noms courants *voir* noms triviaux
  - noms triviaux 33-4, 36-9
  - nootkatone, synthèse par fragmentation 966-9
  - norbornadiène, dans la réaction de Diels-Alder 881
  - norbornane, dessin conformationnel 839-40
  - norbornanone, attaque diastéréosélective sur la — 840
  - norbornène, attaque diastéréosélective sur la — 840-1
  - norcaradiène, par fermeture électrocyclique du cycloheptatriène 922
  - noréphédrine, utilisation comme auxiliaire chiral 1109
  - Novartis, 10-11, 1130
  - Novrad 326, 1103
  - noyaux, différences des niveaux d'énergie en RMN-<sup>1</sup>H 270
    - actifs en RMN 53
    - RMN-<sup>1</sup>H 270, 287-91
  - Noyori, Ryoji 604, 1116
  - N-propylglucosamine, comme agent de résolution 325
  - NSAID *voir* médicament anti-inflammatoire non stéroïdique
  - Nu *voir* nucléophile
  - nucléophiles 109, 112-13
    - addition sur les alcynes pour former des alcènes *Z* 683-4
    - allylsilanes comme — 675-7
    - anioniques et neutres, comparaison 205
    - basicité des — 177
    - composés carbonylés comme — 584-613, 614-55
    - corrélations entre l'attaque axiale ou équatoriale sur les — 380-1, 826-8, 832, 834
    - dans la réaction S<sub>N</sub>1 352-3
    - dans la réaction S<sub>N</sub>2 353-8
    - durs et mous 357, 385, 444, 453, 506-7
      - attaque sur l'ATP 1136
      - et addition conjuguée 506-7
      - et alkylation des énoles 462, 590
      - et élimination 385
    - et groupes partants, comparaison 357-8
    - hétérocycles azotés saturés comme — 790-5
    - identification des — 112-13, 120
    - nitroalcanes comme —, dans l'addition conjuguée 611
    - pour l'addition ou la substitution conjuguée 507
    - radicaux 998
    - résumé des types de — 113
    - solvant comme — 337-8
  - nucléophiles soufrés, en S<sub>N</sub>2 354-5, 380
  - nucléophilie, comparaison des énamines et des énoles 591
    - augmentation de la — en l'absence de solvation 344
    - dans les réactions S<sub>N</sub>2 355-6
    - des amines par rapport aux amines cycliques 791, 794
    - par rapport à l'eau et aux alcools 177
    - des organométalliques 183-4
    - des thiols par rapport aux alcools 177
    - effet inductif sur la —, 792
    - vis-à-vis de C=O, relation avec le pK<sub>a</sub> 792
  - nucléosides 1135-6, 1170-1
  - nucléosides cycliques 1138-9
  - nucléotides, dans le métabolisme primaire 1135
    - NADH et NADPH comme — 1149-50
  - numérotation, utilisation dans le nom des composés 35
  - Nurofène *voir* ibuprofène
  - NutraSweet *voir* aspartame
  - nylon, synthèse par réarrangement de Beckmann 958
- O**
- o*-, comme préfixe *voir* ortho-
  - OA *voir* orbitale atomique
  - objets chiraux dans la vie quotidienne 304-5
  - oblivion 529
  - ocfentanil 701-2
  - octadécanoate d'éthyle 6
  - octatriène, fermeture de cycle électrocyclique de l'— 924
  - odeur et stéréochimie 1102-3
  - œstradiol 25
  - œstriol 1005
  - œstrone 187, 548, 949
    - synthèse de l'— 548
  - ofloxacin 783
    - synthèse de l'— 783
  - ofornine 699-700
  - O-glycosides 1145
  - Olah, George 334-5, 338
  - oléfination de Julia 686-8
    - en une étape 687-8
  - oléfine *voir* alcène
  - oléum, pour la sulfonation 476-7, 485-6
  - OM *voir* orbitale moléculaire
  - ondansétro 755
    - analyse rétrosynthétique et synthèse de l'— 778
  - ondes radio, en RMN 53
  - Oppolzer, camphorsulfam auxiliaire d'— 1113
  - Oppolzer, Wolfgang 631, 650
  - opsine 681
  - or, catalyse par l'— 1099
  - orbitale atomique **84-8**
    - 2p 86
    - 2s 85
    - facteurs affectant les interactions entre les — 98
    - hybride, sp 102
    - sp<sup>2</sup> 100-102
    - sp<sup>3</sup> 99-100
  - orbitale dsp 1073
  - orbitale liante 88-91
  - orbitale moléculaire (théorie) **88-89**
    - antiliante 88
    - dans la réaction ène d'Alder 895-6
    - dans les réactions d'addition conjuguée 502-3
    - de l'éthène (éthylène) 142
    - des allylsilanes 676
    - des carbènes 1011-12
    - des molécules polyatomiques 98-103
    - des radicaux 976-9
    - des vinylsilanes 674
    - du benzène 160
    - du butadiène 146-8
    - du butadiène 683
    - du cation allyle 336
    - du cation et de l'anion allyle 150-3
    - du cyclooctatriène 160
    - du groupement carbonyle 126-7
    - effet sur la rotation de la liaison 105
    - et états excités 897
    - liante 88
    - symétrie des — 92-3
    - π 91-5
    - π\* 91-5
    - σ 91-5
    - σ\* 91-5
  - orbitale moléculaire la plus haute occupée *voir* HOMO
  - orbitale moléculaire occupée par un seul électron *voir* SOMO
  - orbitale moléculaire vide la plus basse *voir* LUMO
  - orbitale p 86
  - orbitale s 84-5
  - orbitale π 91-5
  - orbitale π\* 91-5
  - orbitale σ\* 91-5
  - orbitale σ, 91-5
  - orbitale, atomique **84-8**
    - dsp 1073
    - effet de l'alignement des couplages en RMN 796-8, 800-1
    - fonction d'onde des — 84, 87
    - forme des — 84-6
    - hybride *voir* hybridation
    - moléculaire **88-99**
    - orientation des — 86
    - phase des — 82
    - recouvrement des — 108-11
      - dans la cycloaddition de Diels-Alder 878-882
      - dans la formation de cyclopropanes par les carbènes 1015-16
      - dans la réaction ène d'Alder 895
      - dans l'effet anomère 802-3
      - dans les cycloadditions [2+2] thermiques 898-9

- dans les réactions de Baeyer-Villiger 955, 957  
 dans les réactions de fragmentation 962-3  
 dans l'insertion de carbène dans C-H 1020  
 effet sur les liaisons 102  
 et inertie du dichlorométhane 804  
 et règles de Baldwin 810-14
- orbitale, sp 102  
 sp<sup>2</sup>, 100-2  
 sp<sup>3</sup>, 99-100
- orbitales antiliantes 88-91  
 dans les électrophiles 114
- orbitales atomiques, combinaison 88  
 effet de la taille, recouvrement et orientation  
 lors des liaisons 98  
 énergie des —, différence entre les éléments 95  
 nœuds dans les — 85-7
- orbitales frontières *voir aussi* HOMO, LUMO  
 dans l'addition conjuguée 502, 889  
 dans les cycloadditions 886-7  
 dans les additions radicalaires 995-6  
 dans les déplacements d'hydrogène [1,5]-sigmatropiques 920-1  
 dans les réarrangements [3,3]-sigmatropiques 913
- ordre de liaison, des molécules diatomiques 91  
 dans les spectres IR 70
- ordre des réactions 259
- organocatalyse 1127-9 1131-2, 1180  
 comparaison avec les catalyseurs métalliques 1128
- organolithiens **182-93**  
 à partir des 1,2-dibromoalcènes 398  
 chiraux 1113-14  
 comme bases 132-3  
 comme nucléophiles 132-3  
 dans l'ouverture du cycle des éthers cycliques 794  
 décomposition des solvants par les — 795  
 liaison polarisée dans les — 132  
 pour la formation des dianions et des trianions 547-8  
 préparation des — 185-7  
 réaction avec les chlorures d'acyle pour former des cétones 218  
 réaction avec les esters pour former des alcools tertiaires 216-17
- organomagnésiens *voir* réactif de Grignard
- organométalliques, structures en agrégats 184, 185  
 comme bases 132-3  
 comme nucléophiles 132-3  
 couplage avec les halogénures/triflates organiques 1082-8  
 disponibles dans le commerce 186  
 en catalyse **1069-101**  
 formation des — 184-90  
 par déprotonation avec un autre organométallique 187  
 par échange halogène-métal 188-9  
 métaux de transition 1069-101  
 nature polaire de la liaison carbone-métal 132  
 nucléophilie des — 183-4  
 polaires **182-96**  
 réaction avec le dioxyde de carbone 190-1  
 réaction avec les composés carbonyles **182-96**  
 réaction avec les composés carbonyles  $\alpha,\beta$ -insaturé 508-9
- réactions régiosélectives des — 563-4  
 sensibilité à l'eau 132-3  
 solvants pour les — 794
- organozinciques 189
- ornithine, alcaloïdes pyrrolidiniques à partir de l'— 1157-8
- ortho*, signification 36, 479
- orthoamides, utilisation dans les réarrangements de Claisen 911-12
- orthoesters 248  
 à partir de la participation de groupe voisin d'un acétate 937  
 dans les réarrangements de Claisen 912  
 hydrolyse des — par catalyse acide générale 1059
- ortholithiation 563-4
- oseltamivir (Tamiflu) 10  
 synthèse de l'— 1174, 1177-9
- osmate, ester 905-6
- osmates, sels, dans la réaction DA 1123-6
- osmiat de potassium, dans la réaction DA 1123-6
- osmylation *voir* dihydroxylation
- ostéoporose, médicament pour traiter l'— 1100
- ouverture de cycle, règles de Baldwin pour l'— 810, 813-14  
 de l'aziridine 793, 929  
 des époxydes, stéréospécificité de l'— 854  
 des éthers cycliques 794  
 des petits cycles, par des réactions électrocycliques 928-9  
 électrocyclique 922-4, 928-9  
 régiosélective, des oxydes de cyclohexène 836-9
- ouverture *trans*-diaxiale d'un époxyde 849
- « Owen Brackets », symbole [O] 626
- oxalate de diéthyle, dans les condensations de Claisen 645  
 dans la synthèse d'indole de Reissert 779  
 dans les condensations croisées d'esters 643
- oxalate *voir* oxalate de diéthyle
- oxaloacétate, dans la synthèse de l'acide citrique 1153
- oxazole 725, 751
- oxazolidinones, comme auxiliaire chiral 1108-13, 1129-30  
 amides de Weinreb à partir des — 1112
- oxénoïde 1018
- oxétane 429, 794  
 ouverture du cycle de l'— 794  
 par réaction de fermeture de cycle 805, 808-9  
 spectre de RMN-<sup>1</sup>H 291-2
- oximes 229-30, 232  
 dans la fragmentation de Beckmann 959-60  
 dans la synthèse du pyrrole 762  
 dans le réarrangement de Beckmann 958-9  
 hydrolyse et stabilité des — 232  
 oxydation en oxyde de nitrile 773  
 par nitrosation des composés carbonyles 464-5  
 réduction des — 702, 762  
 stéréoisomères des — 231  
 structure des — 901
- oxine (8-quinolinol) ; synthèse 782
- oxirane *voir* oxyde d'éthylène
- oxiranes *voir* époxydes
- oxychlorure de phosphore (POCl<sub>3</sub>), réaction avec les pyridones 729  
 réaction avec les quinolones 784
- oxydant 195, **544-6**  
 tableau de la chimiosélectivité 544
- oxydants, pour la dihydroxylation asymétrique 1123-6
- oxydation de Baeyer Villiger, stéréochimie 955  
 quel est le groupe migrant dans l'— 953-8
- oxydation de Fleming-Tamao 673
- oxydation de Jones ; réactif de Jones 544, 731-2
- oxydation de Swern 545, 626, 667-8  
 mécanisme de l'— 668
- oxydation de Tamao *voir* oxydation de Fleming-Tamao 673
- oxydation de Wacker 1096
- oxydation des alcools, par le chrome(VI) 194-5  
 avec les métaux de transition 194-5
- oxydation, de Baeyer-Villiger 953-8  
 de Fleming-Tamao 673  
 de Jones 544  
 de la dihydropyridine 763, 764  
 de la quinoléine avec le permanganate de potassium 750  
 de Swern 545, 667-8  
 de Wacker 1096  
 des alcools, des aldéhydes ou des cétones en acides carboxyliques 195, 546  
 des alkylboranes en alcools 446-7  
 des sulfures 685  
 du furanne avec le DMDO (diméthylidioxirane) 736  
 du thiophène 739
- oxyde d'argent, acide de Lewis sélectif pour les halogènes 934
- oxyde de carbonyle, intermédiaire de l'ozonolyse 443, 906
- oxyde de mésityle, addition conjuguée sur l'— 503
- oxyde de nitrile, cycloaddition [3+2] de l'— 773-4, 903-5  
 structure de l'— 901  
 synthèse de l'— 773, 902-3
- oxyde de platine *voir aussi* catalyseur d'Adam 535
- oxyde de propylène, spectre de RMN-<sup>13</sup>C 62
- oxyde d'éthylène 429, 794
- oxyde nitrique (NO) 95-6
- oxygène, <sup>18</sup>O, marquage isotopique par — 201-2, 211, 223  
 dans les intermédiaires tétraédriques 201-3, 211
- oxygène, atome, diagramme des niveaux d'énergie 86
- oxygène, O<sub>2</sub>, avec le borane, comme amorceur de réactions radicalaires 998-9
- oxymercuration, dans les réactions d'hydratation 445-6
- oxypalladation 1096-7  
 — inverse 1097
- oxytocine 555
- ozone 906  
 cycloaddition 1,3-dipolaire sur les alcènes 906-7  
 dans l'oxydation de la quinoléine 750  
 réaction avec les alcènes 443-4, 906-7  
 réaction avec les nitroalcènes pour donner des cétones 612
- ozonide, à partir d'ozone et d'alcène 906-7
- ozonolyse 443-4, 612, 906-7

## P

- p*-, comme préfixe voir *para*-  
 paclitaxel voir Taxol 1169-70  
 réduction *in situ* du —, mécanisme 1080-1  
 paires de bases, dans l'ADN 1137-8  
 palladium(0), catalyse par le — 1069-99  
 palladium(II), catalyse par le — 1072, 1078, 1080-1, 1096-9  
 palladium, complexes  $\pi$ -allyle du —, utilisation en synthèse 1089-92  
   activation des électrophiles allyliques 1088-92  
   allylations et alkylations avec le — 1088-91  
   amination catalysée par le — 1092-5  
   catalyse par le — 1069-99  
   choix et coût 1078  
   comme catalyseur d'hydrogénation 535-9  
   complexes stables du — 1070  
   coordination avec les alcènes 1096-8  
   sur carbone, pour la réduction des groupements nitro 495  
   tétrakistriphénylphosphine 12  
 pallescensine A 649  
 palytoxine 15  
 pamplemousse, odeur et goût du — 5, 659, 969  
*Papaver somniferum* (pavot à opium) 1159  
 papavérine 755, 1159-60  
*para*, signification 36, 479  
 paracétamol 31, 696  
   spectre de RMN-<sup>13</sup>C 58-9  
   spectre IR 68  
   synthèse du — 481  
 paraformaldéhyde 621  
*para*-toluène sulf... voir toluènesulf...  
*para*-xylène (1,4-diméthylbenzène), nitration 780  
 parfum 9  
 parfum de lilas 709-10  
 parfum de menthe, (*R*)-(-)-carvone 1102-3  
 parfum de menthe, produit chimique responsable du — 760  
 parfum d'œillet 706  
 parfum fruité de la pivoine 710-11  
 parois cellulaires bactériennes, aminoacides dans les — 1103, 1141-2  
 parois cellulaires, aminoacides des — bactériennes 1103  
 participation de groupe voisin 931-8  
   dans l'activité du gaz moutarde 935  
   effet sur la stéréochimie 932-4, 936-7  
   effet sur les vitesses 931-2  
   études par marquage de la — 937  
   ion phénonium dans la — 935-6  
   par les alcènes 935  
   par les amines 938  
   par les cycles phényle 935-6  
   par les esters 932-3  
   par les éthers 934-5  
   par les groupements carboxylate 934  
   par les sulfures 932, 934  
   racémisation par — 936-7  
 participation  $\pi$ , dans l'oxydation de Baeyer-Villiger 956  
 participation  
   des systèmes  $\pi$  935-6  
   du soufre, dans la synthèse de l'io épisulfonium 665  
 pavot à opium (*Papaver somniferum*) 1159  
 PCC (chlorochromate de pyridinium) 39, 194-5, 545, 731-2  
 PDC (dichromate de pyridinium) 194, 731-2, 545, 1121  
 pédérine, structure et RMN-<sup>1</sup>H 819  
 Pedersen, Charles 936  
 péfloxacin 780-1  
 pénarésidine A, synthèse 873-5, 1107  
 pénicilline 657  
   mode d'action 1141-2  
 pénicilline V, élimination E1bc dans la synthèse de la — 403  
 pentacène, vu par microscopie de force atomique 81  
 pentachlorure de phosphore (PCl<sub>5</sub>) dans la synthèse des chlorures d'acyle 215  
 pentaérythritol, synthèse 620  
 pentalénolactone 1020  
 pentane, conformation de plus basse énergie 804  
 pentazole 744  
 penténal, IR et RMN 412  
 pentoxyde d'arsenic, dans la synthèse de Skraup de la quinoléine 782  
 pentoxyde de phosphore (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), dans la synthèse des nitriles à partir des amides 213  
 PEP (phosphoénolpyruvate) 1153-4  
 peptides 156, 1140  
   groupes protecteurs 553  
   RMN-<sup>13</sup>C des groupements carbonyle 409  
   synthèse biologique 1138-42  
   synthèse des — 553-9  
 periodate de sodium 443, 661  
 periodinane de Dess-Martin 545  
 périplanone B 929-30  
 permanganate de potassium, pour l'oxydation des alcools 546  
   pour l'oxydation de la quinoléine 750  
 peroxyacides, comparaison avec les carbénoïdes 1018  
   dans les oxydations de Baeyer-Villiger 953  
   pour l'époxydation des alcènes 439-32  
   synthèse des — 430  
 peroxyde de dibenzoyl, comme amorceur de radicaux 571, 971, 985  
   élimination du radical du — 974  
   homolyse du — 971  
 peroxyde d'hydrogène, pour la synthèse des peracides 430  
   dans l'oxydation de Baeyer-Villiger 954  
   dans l'oxydation des pyridines en *N*-oxydes 730  
   réactions avec les boranes 446-7  
 peroxyde, comme oxydant dans l'oxydation de Sharpless 1120  
   d'hydrogène 430, 513  
   réduction par le glutathion 1140  
 perruthénate de tétra-*n*-propylammonium voir TPAP  
 péthidine, synthèse par réarrangement de Favorskii 952-3  
 petits cycles, définition 368, 806  
   effet sur le p*K*<sub>a</sub> 794  
 pétrole brut comme source de composés organiques 3, 6  
 Pfizer 11, 529, 657, 744, 768  
 pH 166  
   de l'estomac 163  
   effet sur la vitesse de formation des iines 231, 263  
   effet sur les réactions de l'hydroxylamine 773  
   relation avec le p*K*<sub>a</sub> 167, 168-9  
 Ph 24-5  
 phase stationnaire chirale 325-7  
   dans la détermination de l'excès énantiomérique 1133  
 phase stationnaire, chirale, pour la détermination de l'excès énantiomérique 1111  
   en chromatographie 325-7  
 phase, d'une orbitale 87  
 phéniramidol 703  
 phénoglycodol 720-1  
 phénol 37  
   comparaison avec les énols 471-2  
   deutération avec D<sub>2</sub>O 472  
   effet *ortho*, *para*-orienteur dans le — 480  
   effet stabilisant de l'aromaticité 471-2  
   forme céto 472  
   nitration du — 481  
   orbitales du — 480  
   p*K*<sub>a</sub> du — 173  
   réaction avec le brome 479-80  
   réaction avec le dioxyde de carbone 481-2  
   répartition des électrons dans le — 480  
   spectre de RMN-<sup>1</sup>H 472, 480  
 phénols, par réarrangement des diénones 949-50  
   à partir d'aniline via le sel de diazonium 521  
   préférence pour la forme énol 459  
   réaction avec le diazométhane 1004  
   réaction avec le formaldéhyde dans la synthèse des salicylaldéhydes 1179  
   spectre IR des — 67  
   substitution électrophile aromatique des — 479-82  
 phénylalanine 16, 554, 1104, 1154  
   dans la synthèse de l'aspartame 1118  
   spectre de RMN-<sup>1</sup>H 274  
 phényle (Ph) 24  
   participation de groupe voisin par le — 935-6  
 phénylglycine 236  
 phénylhydrazine 232  
   dans la synthèse de Fischer de l'indole 916  
   réaction avec les composés carbonyles 775-6  
 phénylhydrazone 232  
   réarrangement [3,3]-sigmatropique 916  
 8-phénylmenthol, comme auxiliaire chiral 1113  
   synthèse du — 832  
 phénylsilane 668  
 phénylsodium, déprotonation des dihalogénoalcanes avec le — 1008  
 phényltriméthylammonium, ion, nitration 486-7  
 phéromone de l'abeille 47, 51, 57-8, 294  
   spectre de masse de la — 47  
 phéromone des algues, réarrangement [3,3]-sigmatropique de la — 915  
 phéromone, de l'abeille 47, 51, 57-8, 294  
   de la drosophile 803  
   de la mouche domestique 540-1  
   de la tordeuse du pois 360-1, 707  
   de l'algue brune marine 915  
   de l'anthonome du cotonnier 1021  
   du cochon 1103



- du scarabée japonais 4, 1104  
 du termite 685  
 du ver à soie 692
- phosgène 742
- phosphate cyclique, dans cAMP 1139
- phosphates, cycliques, dans cAMP 1136  
 comme groupes partants dans l'ATP 1136  
 dans le métabolisme primaire 1135  
 dans les nucléotides 1135-6
- phosphine 656  
 comme ligands du palladium 1072, 1078, 1093  
 pour la réduction *in situ* de Pd(II) 1080-1
- phosphine oxyde 238, 656  
 réduction en phosphine 1119-20  
 sous-produit de la réaction de Wittig 690
- phosphinimine 1176-8
- phosphite de diméthyle, spectre de RMN-<sup>1</sup>H 416
- phosphites, comme ligands pour l'addition conjuguée asymétrique 1127
- phosphoénolpyruvate (PEP) 1153-4  
 2-phosphoéthylglycérate 1154
- phosphonate, stabilisation de l'énolate par le — 628
- phosphoramidites, comme ligands pour l'addition conjuguée asymétrique 1127
- phosphorane 327, 689
- phosphore, couplage avec <sup>31</sup>P en RMN 416
- phosphorylation, dans la nature, par l'ATP 1154
- photolyse, du diazométhane 1005  
 des halogènes 986, 988
- photorhodopsine 681
- pigments, capsaïcine des — 690
- pigments et colorants, définition 149
- pinacolone, par réarrangement du pinacol 945
- $\alpha$ -pinène 28, 840, 1164, 1167
- $\beta$ -pinène 895-6
- pipérazine 791  
 couplage croisé de Buchwald-Hartwig de la — 1094-5
- piroxicam 458, 657
- pK<sub>a</sub> 163-81, 205  
 de HBr 172  
 de HCl 169, 172  
 de HF 171, 172  
 de HI 170, 172  
 de la dibutylamine 792  
 de la diéthylamine 792  
 de la DMAP 740  
 de la morpholine 792  
 de la pipérazine 792  
 de la pipéridine 175, 630, 726, 792  
 de la pyrazine 748  
 de la pyridazine 748  
 de la pyridine 175, 630, 726, 792  
 de la pyrimidine 748  
 de la quinuclidine 791  
 de la triéthylamine 174, 791  
 de l'acétaldéhyde 176  
 de l'acétone 176  
 de l'acétonitrile 585  
 de l'acétylène (éthyne), un alcyne 170, 187  
 de l'acide acétique 169, 172, 176  
 de l'acide chlorique (HClO<sub>3</sub>) 172  
 de l'acide de Meldrum 1090  
 de l'acide difluoroacétique 176  
 de l'acide fluoroacétique 176  
 de l'acide hypochloreux (HClO) 172  
 de l'acide méthanesulfonique 173  
 de l'acide perchlorique (HClO<sub>4</sub>) 172  
 de l'acide sulfurique 170  
 de l'acide trifluoroacétique 176  
 de l'ammoniac 171  
 de l'aniline 174-5  
 de l'aziridine 793  
 de l'eau 169, 170  
 de l'histamine 178  
 de l'hydroxyde (OH<sup>-</sup>) 170  
 de l'imidazole 178, 741  
 de l'imine de la benzophénone 793  
 de l'ion hydrure 237  
 des « hydrures » des éléments de la première rangée, tableau 171  
 des acides carbonés 176-7  
 des acides carboxyliques 173, 176  
 des acides inorganiques 170  
 des acides organiques courants 172-3  
 des alcools 173  
 des alcynes 188  
 des amides 175, 176  
 des amides protonées 175, 212  
 des amidines 175  
 des amines 174  
 des composés 1,3-dicarbonylés 629  
 des composés carbonylés 595  
 des composés soufrés 660  
 des imines 726  
 des ions ammonium 174, 213  
 des nitriles 175  
 des nitroalcane 177, 586  
 du benzène 188  
 du butane 188  
 du cyanure d'hydrogène 188  
 du cyclohexanol 173  
 du DABCO (1,4-diazobicyclo[2.2.2]octane) 791  
 du DBU 175  
 du méthane 170  
 du *para*-chlorophénol 176  
 du *para*-nitrophénol 176  
 du phénol 173, 176  
 du pyrrole 732, 740  
 du *tert*-butylate de potassium 213  
 du tétrazole 744  
 du triazole 743
- pK<sub>a</sub> et chimiosélectivité de l'aldolisation 623  
 calculs avec le — 169, 170, 171  
 comparaison des acides carbonés, azotés et oxygénés 176-7  
 corrélation entre la réactivité et le — 1041-4  
 définition du — 165-9  
 effet de la délocalisation 175-3, 175  
 effet de l'électronégativité 170, 171, 176-7  
 effet de l'hybridation 175-6, 188  
 effet des groupements électro-attracteurs 175-6, 179  
 effet des petits cycles sur le — 794  
 effet des substituants 175-6, 179  
 effet inductif sur le — 792  
 effets sur l'échange halogène-lithium 188  
 et aptitude des groupes partants 202-4, 347-8, 792
- et nucléophilie 177, 355, 792  
 et substitution sur le carbone saturé 331, 347-8, 355-6
- facteurs déterminant le — 170-7  
 limites du — en fonction du solvant 170-4  
 prise en compte dans la condensation de Claisen 641  
 prise en compte dans les aldolisations 629  
 relation avec le pH 167, 168-9  
 relation avec les déplacements en RMN-<sup>1</sup>H des protons OH 283  
 résumé des facteurs affectant le — 171  
 rôle dans le développement du médicament cimétidine 178-80
- pK<sub>aH</sub>, définition et utilisation 174 voir aussi basicité
- planéité, preuve de l'absence de — dans les structures cycliques 368, 370
- plans de symétrie 304-6, 312, 320-1
- plantes, terpènes des — 1164-7
- platine, catalyseur d'hydrogénation 535, 537-8
- plissée, conformation du cyclobutane 369
- POCl<sub>3</sub> voir oxychlorure de phosphore
- poison de la ciguë 1156
- poivre vert, composé responsable du parfum du — 752-3
- polarimétrie 309-10  
 dans l'analyse de l'excès énantiomérique 1111
- polarisation des liaisons 183
- polarisation, effet sur la coupure des liaisons 960-2
- polarité des solvants courants (tableau) 256
- polycétides 1129-30, 1156, 1163-4
- polyéthylène, structure 22
- polymérisation de Ziegler-Natta 1076
- polymérisation, entropie et — 249  
 du pyrrole en milieu acide 733  
 Ziegler-Natta 1076
- polysaccharides 229, 1135
- polystyrène 26
- polyvinyle (chlorure de), PVC 30, 259
- polyzonimine 692
- pool chiral 1104-6  
 inconvénients de l'utilisation du — 1106  
 synthèse asymétrique avec le — 872, 873-5  
 synthèses énantiosélectives avec des composés du — 1107-13, 1131-2
- Popilia japonica* 1104
- poranthérine, synthèse 549
- porphyrine, aromaticité 753  
 analyse rétrosynthétique de la — 761-2  
 dans l'hémoglobine 761-2  
 formation à partir du pyrrole 753
- position anomérique des sucres 1143
- position beaupré 370
- position mât 370
- postulat de Hammond 989
- PP voir pyrophosphate
- PPA voir acide polyphosphorique
- ppm, conversion en Hz, en RMN 288
- Pr, définition 23
- préférence conformationnelle, dans les oxydes de cyclohexène 837-8  
 dans les cycles à cinq chaînons 834-5  
 dans les cycles à quatre chaînons 833  
 dans les cycles à six chaînons 826-32, 837-9
- préfixes, dans les noms des composés 27, 35

- principe de Curtius-Hammett 860  
 principe de Le Chatelier 249  
 principe d'exclusion de Pauli 84  
 principe d'incertitude de Heisenberg 83  
 prismane, isomère du benzène 143  
 prix Nobel :  
   Kurt Alder (Chimie, 1950) 878  
   Svante Arrhénius (Chimie, 1903) 257  
   Derek Barton (Chimie, 1969) 379  
   James Black (Physiologie et Médecine, 1988) 180  
   Herbert C. Brown (Chimie, 1979) 999  
   Yves Chauvin (Chimie, 2005) 1025, 1084  
   Elias James Corey (Chimie, 1990) 1177  
   Donald Cram (Chimie, 1987) 936  
   Francis Crick (Physiologie et Médecine, 1965) 1137  
   Otto Diels (Chimie, 1950) 878  
   Emil Fischer (Chimie, 1902) 776, 1084  
   Kenichi Fukui (Chimie 1981) 892  
   Victor Grignard (Chimie 1912) 1084  
   Robert Grubbs (Chimie, 2005) 1025, 1084  
   Roald Hoffmann (Chimie, 1981) 892  
   William Knowles (Chimie, 2001) 1116  
   Jean-Marie Lehn (Chimie, 1987) 936  
   Ei-ichi Negishi (Chimie, 2010) 1084  
   Ryoji Noyori (Chimie, 2010) 604, 1116  
   George Olah (Chimie, 1994) 334-5  
   Charles Pedersen (Chimie, 1987) 936  
   Robert Robinson (Chimie, 1947) 638  
   Richard Schrock (Chimie, 2005) 1025, 1084  
   K. Barry Sharpless (Chimie, 2001) 1116  
   Akira Suzuki (Chimie, 2010) 1084  
   Vincent du Vigneaud (Chimie, 1955) 555  
   James D. Watson (Physiologie et Médecine, 1962) 1137  
   Geoffrey Wilkinson (Chimie 1973) 1084  
 procaryotes 1141  
 procédé de décaféination 1136  
 procédé Kolbe-Schmidt 481  
 procédé OXO 1077  
 procédé Toray 986  
 prochiral, définition 822, 856-7, 1114  
   faces et groupements, nomenclature 856-7  
 prochiralité, en synthèse asymétrique 1114  
   dans les réactions diastéréosélectives 856-8  
 produit cinétique *voir* contrôle cinétique  
 produit *exo* de la réaction de Diels-Alder 884  
 produits agrochimiques 11  
 produits de départ, choix, pour la synthèse 711-12  
 produits naturels, biosynthèse 1156-67  
   contenant des hétérocycles aromatiques 723  
   nomenclature 1156  
 projection de Newman 363-4  
 projections de Fischer 316  
 proline 16, 554, 1104  
   dans le collagène 1141  
   pour catalyser les aldolisations 1131-2  
   précurseur du catalyseur CBS 1114  
 propagation, des réactions radicalaires 572-3, 985  
 propane, barrière de rotation dans le — 365  
   angles de liaison du — 365  
   conformation du — 365  
 propane-1,2,3-triol 1147 *voir aussi* glycérol  
 propanolol 703-4  
   synthèse 1064, 1121-2  
 propénal *voir* acroléine  
 propène, spectre de RMN-<sup>13</sup>C 152  
 propiconazole 11  
 propiolate de méthyle (propynoate de méthyle), spectre IR 69  
 propionate d'isobutyle, parfum du — 31  
 propiophénone, réduction en propylbenzène 493-4  
 prostaglandines 533, 1162-3  
   prostaglandine E<sub>2</sub>, synthèse 604-5  
 protection *voir* groupes protecteurs  
 protéines 1134-5, 1139-42  
   biosynthèse des — 1139-42  
   structurelles 1141  
 protodésilylation 674  
 proton, comme électrophile 117  
 masse du — 51  
 solvation par l'eau 166  
 protonation, des alcools par l'acide sulfurique 173  
   des amides 212  
 protons, échange avec le deutérium en RMN-<sup>1</sup>H 275, 283-5  
 provitamine D<sub>2</sub> 921, 927  
 pseudo-axial 829, 834  
   attaque — ou pseudo-équatoriale, sur la cyclopentanone 834  
*Pseudomonas putida* 1103  
*p*-toluènesulfonique *voir* toluènesulfonique  
 PTSA *voir* acide toluènesulfonique  
 pulégone, synthèse 832  
 pureté optique 1111  
 purine, dégradation dans le métabolisme humain 751  
 purines, comme base dans les acides nucléiques 1136  
   structure des — 750-1  
 putrescine 29, 1159  
 PVC *voir* chlorure de polyvinyle  
 pyranique, cycle 569  
   dans les sucres 1143  
 pyranose 1143  
 pyrazine 9, 724  
   pK<sub>a</sub> de la — 748  
 pyrazole 725  
 pyrazoles, alkylation du — 769  
   à partir des 1,3-dicétones et de l'hydrazine 760, 768, 769  
   analyse rétrosynthétique des — 768-9  
   nitration des — 769  
 pyréthrine 11, 664, 1016  
 pyridazine 724  
   spectre de RMN-<sup>1</sup>H 752  
   pK<sub>a</sub> de la — 748  
   analyse rétrosynthétique de la 767  
   effet α dans la — 748  
   substitution nucléophile de la — 748-9  
   à partir de la dihydropyridazolone 757-8  
   à partir des 1,4-dicétones et d'hydrazine 759-60, 767-8  
 pyridine 37  
   activée, substitution électrophile aromatique de la — 729-60  
   analyse rétrosynthétique de la — 763, 766  
   base faible 337  
   catalyseur nucléophile de la bromation 726, 731  
   catalyseur nucléophile de l'acylation 199-200  
   comparaison avec la structure du benzène 724  
   complexe avec le trioxyde de chrome (réactif de Collins) 194  
   conjugaison dans la — 282  
   HOMO de la — 729-30  
   inertie vis-à-vis de la nitration 727  
   inertie vis-à-vis de l'acylation de Friedel et Crafts 727  
   N-oxyde de la — 730-1  
   2-méthyl—, réaction avec l'anhydride acétique 731  
   réduction en pyridine 730  
   pK<sub>a</sub> de la — 175, 630, 726, 792  
   réactivité de la — 725-6  
   solvant organique polaire 337, 726  
   spectre de RMN-<sup>1</sup>H 282, 724  
   structure des orbitales de la — 724  
   substitution électrophile aromatique de la 726-7  
   substitution nucléophile sur la — 728  
   synthèse à partir de 1,5-dicétones 759, 765-6  
   synthèse de Hantzsch 763-5, 783  
   synthèse, à partir d'acétaldéhyde et d'ammoniac 758  
   utilisation dans la réaction de Mannich 624  
 pyridones 728-9, 781  
   à partir d'acétamide et de 1,3-dicarbonyles 766-7  
   à partir des hydroxypyrimidines 728  
   chloration par réaction avec POCl<sub>3</sub> 729  
 pyridoxal 235, 1151  
 pyridoxal phosphate 1157-8  
 pyridoxal transaminase 1159  
 pyridoxamine 235, 1151  
 pyrimidine 724  
   pK<sub>a</sub> de la — 748  
   spectre de RMN-<sup>1</sup>H 285-6  
 pyrimidines, comme bases des acides nucléiques 1136  
   à partir d'amidine et de 1,3-dicétones 760, 770-1  
   analyse rétrosynthétique des — 770  
   rôle en biochimie et en médecine 754  
 pyrolyse, du groupement formiate 968  
 pyrones, réaction de Diels-Alder des — 739  
   structure et régioisomères des — 732  
 pyrophosphate (PP) 1166  
 pyrophosphate de diméthylallyle 1166  
 pyrophosphate de géranyle 1166  
 pyrophosphate de néryle 1166  
 pyrophosphate d'isopentyle 1166  
 pyrrole 725  
   acylation par la réaction de Vilsmeier 733-4  
   analyse rétrosynthétique du — 758, 761-2  
   bromation du — 733  
   décarboxylation des — 735  
   délocalisation dans le — 733  
   ester de *tert*-butyle comme groupement bloquant 761  
   formation des porphyrines à partir du — 753  
   HOMO du — 733, 744  
   longueur des liaisons du — 733  
   nucléophilie de l'azote 740  
   orbitales du — 725  
   pK<sub>a</sub> du — 732



polymérisation en milieu acide 733  
 protection Boc du — 740  
 réaction asymétrique de Friedel et Crafts du — 1128  
 réaction de Diels-Alder du — 739  
 réaction de Mannich du — 734  
 réactions de substitution électrophile aromatique 733-5  
 spectre de RMN-<sup>1</sup>H 283, 422, 725, 733  
 substitution nucléophile sur le — 738-9  
 synthèse de Knorr du — 761-3  
 synthèse, à partir de composés 1,4-dicarbonylés 758-9  
 synthèse, stratégies pour les pyrroles substitués 761-3  
 pyrrolidine 233, 790-1  
 alcaloïdes de la — 1156-8  
 dans la réaction de Mannich 622  
 formation d'énamine avec la — 592, 608  
 N-Boc —, lithiation asymétrique 1113  
 vitesse de formation par réaction de fermeture de cycle 809-10  
 pyruvate 1153-4

## Q

quadruplet, en RMN-<sup>1</sup>H 291-2  
 qualité de groupe partant, et relation avec le  $pK_a$  202-4, 792  
 effet des catalyseurs acides 208  
 effet sur la stabilité des intermédiaires tétraédriques 200  
 effet sur la vitesse de  $S_N1$  et de  $S_N2$  331, 347-8  
 et tension de cycle 351-2  
 quartz cristallin, chiral 323  
 quinine 2, 723, 755, 780  
 ligands dérivés de la —, pour la dihydroxylation asymétrique de Sharpless 749, 1123-6  
 quinoléine 719, 755  
 à partir de composés 1,3-dicarbonylés et d'anilines 781-2  
 analyse rétrosynthétique et synthèse 781-2  
 comme additif dans l'hydrogénation catalytique 537-8  
 nitration de la — 749  
 N-oxyde de la — 750  
 oxydation par le permanganate de potassium 750  
 par réaction de l'aniline avec les composés carbonylés  $\alpha,\beta$ -insaturés 781  
 rôle en biochimie et en médecine 755  
 substitution nucléophile aromatique 784  
 synthèse de Skraup 781-2  
 8-quinolinol (oxine) 782  
 quinolone 781  
 analyse rétrosynthétique et synthèse 782-3  
 antibiotiques 782-3  
 réaction avec  $POCl_3$  783-4  
 synthèse, à partir de diester d'énamine 783  
 quinone, comme diénophile dans la réaction de Diels-Alder 879  
 quintuplet, en RMN-<sup>1</sup>H 291-2  
 quinuclidine,  $pK_a$  de la — 791  
 structure de la — 791

## R

*R* voir constante des gaz  
*R*, comme abréviation du groupement alkyle 29  
*R,S* en nomenclature 308-9  
 raccourcis, admissibles dans l'écriture des mécanismes 204, 217, 267  
 racémisation, dans  $S_N1$  343-4  
 des centres stéréogènes voisins des groupements carbonyle 459-60  
 des médicaments *in vivo* 460  
 radical allylique 573  
 radical cycloheptatriényle, RPE du — 976  
 radical malonate, réactivité du — 996-7  
 radical méthyle, spectres de RPE et d'absorption du — 976  
 radicaux alkyle, addition conjuguée des — 998-9, 993-4  
 par la méthode borane-oxygène 998-9  
 radicaux-anions et radicaux-cations, en spectrométrie de masse 47  
 radicaux capto-datifs 978  
 radicaux électrophiles 995-7  
 radicaux nucléophiles 995-6  
 radicaux persistants 974-5, 979  
 radicaux, par dissociation du chlorure d'hydrogène 970  
 addition conjuguée des — 998-9  
 captodatifs 978  
 cétyle, réaction pinacolique du — 981, 983-4  
 dans la réaction acyloïne 983-4  
 dans la réaction de McMurry 982-3  
 dans les réductions de Birch 542-3  
 écriture des mécanismes impliquant des — 972  
 en spectrométrie de masse 47  
 formation, par addition 973  
 par abstraction d'hydrogène 972-3  
 par élimination 974  
 par homolyse des liaisons faibles 971-2, 974, 985  
 par homolyse photochimique 972-3  
 résumé 974  
 groupements stabilisant les — 979  
 inertes 974-5  
 orbitales moléculaires (SOMO) des — 976-9  
 par des réactions de dissolution d'un métal 542-3  
 persistants 974-5, 979  
 piégeage par la vitamine E 975  
 réactivité dur/mou des — 997-8  
 réduction des groupements carbonyle via les — 981  
 régiocontrôle des réactions des — 571  
 résumé des réactions 980, 998  
 RPE pour la détermination de la structure 975-6  
 stabilité, facteurs affectant la stabilité 977-9  
 radiocristallographie 44-5  
 raie D, de la lampe au sodium 310  
 raisins, bénéfices pour la santé des — 6  
 ranitidine 512  
 rayonnement électromagnétique, longueur d'onde 64  
*Re* et *Si*, dans l'attribution des faces et des groupements prochiraux 856-7  
 réarrangement sigmatropique accéléré par les bases 914  
 réactif de Collins 194  
 réactif de Comins 1079  
 réactif de Lawesson 759  
 dans la synthèse des thioamides 772  
 réactifs chiraux de déplacement chimique 1111-12  
 réactifs chiraux, en synthèse asymétrique 1113-14, 1133  
 réactifs de Gilman 578  
 réactifs de Grignard 182-94  
 addition contrôlée par la chélation 863-4  
 addition diastéréosélective sur les composés carbonylés chiraux 858-64  
 comme acides de Lewis pour le réarrangement des époxydes 946  
 comme bases 132-3  
 comme nucléophiles 133  
 complexe avec l'éther 185  
 liaison polarisée des — 132  
 préparation 184-5, 187, 549  
 réaction, avec les chlorures d'acyle pour former des cétones 218  
 avec les amides ou les nitriles pour former des cétones 219-20, 231  
 avec les composés carbonylés  $\alpha,\beta$ -insaturés 508-9  
 avec les esters pour former des alcools tertiaires 216  
 reconnaissance rétrosynthétique des — 710-11  
 structure détaillée 1074  
 transméallation des — 508-9  
 utilisés comme bases dans la formation des aza-énolates 594  
 réactifs organocuvriques 218, 508-9  
 réaction chélotropique 1015-16  
 réactions d'élimination, comparaison de E1, E2 et E1bc 402  
 compétition avec les réactions de substitution 384-6, 404-5  
 dans les structures bicycliques 389-90  
 effets de la concentration 386  
 effets de la nucléophilie 384-5  
 effets de la température 385-6  
 effets de l'encombrement stérique 385-7  
 effets entropiques 385-6  
 groupes partants dans les — 390  
 stéréosélectives 678, 684-93  
 réaction de Arndt-Eistert 1021  
 réaction de Bamford-Stevens 1007-8  
 réaction de Baylis-Hillman 792  
 réaction de Cannizzaro 164, 620, 1031-4  
 détermination du mécanisme de réaction 1031-4  
 réaction de couplage croisé de Buchwald-Hartwig 1092-5  
 réaction de Darzens 639  
 réaction de Diels-Alder 877-93 voir aussi cycloaddition [4+2]  
 application des règles de Woodward-Hoffmann à la — 892-3  
 avec les hétérocycles aromatiques 738-40  
 catalyse par les acides de Lewis de la — 891  
 contrôle cinétique et thermodynamique dans la — 884-5  
 contrôlée par un auxiliaire chiral 1108-9  
 des pyrones 739  
 diagramme d'orbitales moléculaires de la — 886

- effet du solvant 888
- en analyse rétrosynthétique 882
- énantiosélective 1108-9, 1112, 1117-8
- et réaction ène d'Alder, comparaison 894-5
- état de transition de la — 878, 885
- intramoléculaire 888-9
- inverse à demande d'électrons 887
- mécanisme de la — 878-9
- préférence pour le produit *endo* 884-5, 887-8
- reconnaissance des produits de la — 881
- régiosélectivité de la — 889-91
- stéréochimie de la — 881-4
- sulfone du thiophène 739
- réaction de Diels-Alder asymétrique 1108-9, 1112
- réaction de Duff 1179-80
- réaction de Hajos-Parrish-Edeer-Sauer-Wiechert 1131
- réaction de Heck 1069, 1079-82
- réaction de Henry 622-4
- réaction de Horner-Wadsworth-Emmons 570, 628, 692
- réaction de Horner-Wittig *voir* réaction de Horner-Wadsworth-Emmons
- réaction de Julia-Kociński 687-8
- réaction de Knoevenagel 629-30
- réaction de Mannich 620
  - dans la synthèse d'un 3-aminoalcool 716-17
  - de l'indole 746-7
  - des pyrroles 734
  - en synthèse hétérocyclique 766, 778
- réaction de McMurry 982-3
- réaction de Mitsunobu 349-51, 578
  - pour la synthèse des chlorures secondaires allyliques 577-8
- réaction de Mzingo 540
- réaction de Nef 612
  - TiCl<sub>3</sub> comme alternative à la — 899
- réaction de Paternò-Büchi 896-8
- réaction de Pictet-Spengler 1160-1
- réaction de Reformatsky 631, 713
- réaction de Ritter 353, 1173
  - détermination du mécanisme 1065-6
  - relation avec la fragmentation de Beckmann 959-60
- réaction de Simmons-Smith 1009, 1017-18
- réaction de Staudinger 1176
- réaction de Strecker 236, 307-8, 324
- réaction de Vilsmeier 733-4, 746
- réaction de Wadsworth-Emmons *voir* réaction de Horner-Wadsworth-Emmons
- réaction d'insertion, intramoléculaire, des  $\alpha$ -dicarbonyles 1019
  - des carbènes, résumé 1005
  - dans C=C 1013-18
  - dans C-C 1021
  - dans C-H 1018-20
  - dans O-H et N-H 1023
  - des nitrènes dans C-C 1022
  - de l'oxygène, dans Baeyer-Villiger 953-7
- réaction d'ordre deux 258-9, 329, 331-3
- réaction ène 894-6 *voir aussi* réaction ène d'Alder
- réaction ène d'Alder 894-6
- réaction iodoforme 462-3
- réaction pinacolique 981-4
- réaction radicalaire en chaîne 571-4, 9984-1102
  - des alcènes avec HBr 984-5
  - résumé des étapes 985-6
- réaction S<sub>N</sub>2 340-2, 557
  - des composés allyliques 574, 578-9
  - des cycles à six chaînons 379-81
  - effet des nucléophiles (tableaux) 355-6
  - état de transition de la — 340-1, 343
  - inversion de la stéréochimie dans la — 439-41
  - orbitales moléculaires et — 356
  - pour l'ouverture des époxydes 438
  - stéréosélectivité de la — 853
  - sur un centre secondaire 341-3, 347
  - sur un centre tertiaire 343, 347, 705
- réaction S<sub>N</sub>2' 574
  - comparaison avec S<sub>N</sub>2 574-5
- réactions (réarrangements) sigmatropiques 909-22
  - réversibilité des — 918
- réactions bimoléculaires 258-9
- réactions d'addition-élimination 201-2, 511-14
  - voir aussi* substitution conjuguée
- réactions de couplage croisé, catalysées par le palladium 1082-8
  - réactivité des halogénures et des triflates 1083-4
- réactions de Dalin 954
- réactions de Diels-Alder à demande d'électrons inverse 887
- réactions de fermeture de cycle, par métathèse 1023-4
  - classification des —, par les règles de Baldwin 810
  - contrôle thermodynamique des — 808-10
  - dans la synthèse des hétérocycles saturés 805-13
  - effet de la taille du cycle sur les — 806-7
  - effet Thorpe-Ingold dans les — 808-10
  - électrocycliques 922-3
  - énergie d'activation des — 806-7
- réactions de fragmentation 931, 959-69
  - dans la réaction d'extension de cycle 963-5
  - dans la synthèse de la nootkatone 966-9
  - dans la synthèse du caryophyllène 964
  - de Beckmann 959-60
  - des petits cycles 961
  - d'Eschenmoser 965
  - effet de la polarisation des liaisons sur les — 960-2
  - effet de la stéréochimie sur les — 962-4
  - effet de poussée et de traction dans les — 961-2
  - effets stéréoelectroniques dans les — 801
  - entropie d'activation des — 1052
  - interaction des orbitales dans les — 962-3
  - rétro-aldolisation 962
- réactions de réarrangement 931, 937-59
- réactions des dérivés des acides carboxyliques  $\alpha,\beta$ -insaturés 500, 508
- réactions électrocycliques 922-30
  - photochimiques 926-7
  - règles des — 923-5
  - stéréochimie des — 925-6, 929
  - traitement de Woodward-Hoffmann des — 923-4
- réactions en chaîne radicalaires
- réactions intermoléculaires et intramoléculaires, enthalpie et entropie dans les — 247
- réactions intramoléculaires, régiométrique 568-9
- réactions ioniques, définition des — 877
- réactions péricycliques, classification, résumé 922
  - cycloadditions 877-908
  - électrocycliques 922-30
  - règles de Woodward-Hoffmann des — 892
  - sigmatropiques 909-22
- réactions permises dans les cycloadditions 896
- réactions radicalaires 571-4, 971-1002
  - intramoléculaires 999-1002
  - régiométrique dans la — 571
- réactions radical-radical 980-4
  - par la méthode borane-oxygène 998-9
- réactions S<sub>N</sub>1, compétition avec l'élimination E1 467-8
  - avec le benzène comme nucléophile 477
  - avec les électrophiles aromatiques *voir* substitution nucléophile aromatique, mécanisme S<sub>N</sub>1
  - des systèmes allyliques 576
  - exemples de — 336, 558
  - régiosélectivité dans les — 336-7
  - schéma de profil d'énergie 334
- réactions tandem 603-5, 640
- réactions termoléculaires 260-1
- réactions unimoléculaires 259-60
- réactivité, faible corrélation avec la force des liaisons 207
  - effets quantifiés de la structure (relation de Hammett) 1041-8
  - relation avec les déplacements chimiques en RMN-<sup>1</sup>H 280, 281
- réarrangement, pinacolique 945-9
  - inverse 949-50
  - semi- 947-9
- réarrangements, [1,5]-sigmatropiques 919-22
  - [3,3]-sigmatropiques 731
  - acide benzilique 950
  - allyliques, catalysés par le palladium 1097
  - au cours de l'alkylation de Friedel et Crafts 945
  - conseils de détection 945
  - de Beckmann 958-60, 1145
  - de Claisen 909-12
  - de Cope 913-17
  - de Curtius 882, 1022
  - de diénone en phénol 949-50
  - de Favorskii 950-3, 1061-3
  - de Lossen 1022
  - de Payne 938-9
  - de Wagner-Meerwein 942-4
  - de Wolff 1021
  - des carbènes 1020-1
  - des carbocations 940-5
  - des diols 945-6
  - des époxydes 946
  - des nitrènes 1022
  - des  $\beta$ -halogénoamines 938
  - description par les orbitales des — 941-2
  - détermination des mécanismes 941, 943-5
  - d'Ireland-Claisen 914
  - par extension de cycle pour soulager les tensions 944-5
  - par migration de groupement alkyle 940-4
  - pinacolique 945-9
  - semi-pinacolique 947-9
  - sigmatropique 909-22
  - stéréochimie des — 957-8

- réarrangement [2,3]-sigmatropique 917-19  
réarrangement [3,3]-sigmatropique 731, 909-17  
dans la synthèse de l'indole de Fischer 776  
dans la synthèse du citral 915  
des éthers d'énol silylés et des énoles de lithium 914  
réarrangement allylique, catalysé par le palladium 1097  
réarrangement benzilique 950  
réarrangement de Beckmann 958-60, 1145  
anormal 959-60  
dans la synthèse de la biotine 905  
réarrangement de Beckmann anormal 959-60  
dans la 1,3,5-triazine 804  
dans les hétérocycles oxygénés saturés 801-2  
dans les spirocétales 803  
dans les sucres 801-2, 1143  
double 803  
réarrangement de Claisen 909-12  
aliphatique 910-11  
composés carbonylés  $\gamma,\delta$ -insaturés par — 911-12  
géométrie des alcènes dans le — 910-11  
réarrangement de Johnson-Claisen *voir* orthoesters  
réarrangement de Payne, des époxyalcools 938-9  
réarrangement de Tiffeneau-Demjanov 949, 956-7  
réarrangement de Wolff, des  $\alpha$ -carbonylcarbènes 1021  
réarrangement d'Eschenmoser *voir* orthoamides  
réarrangement d'Hoffmann, 1022  
réarrangement diénone-phénol 949-50  
catalyse acide spécifique du — 1054  
quel groupement migre dans le — 956  
réarrangement oxy-Cope 913-14  
réarrangement oxy-Cope anionique 913-14  
réarrangement pinacolique inverse 949-50  
réarrangement semi-pinacolique 947-9  
reconnaissance des cellules, dans la nature 1142  
recristallisation, pour purification 1112  
pour améliorer l'ee 1113  
RedAl, pour réduire les alcynes en alcènes *E* 682-3  
réducteurs 530-43  
chiraux 1114-17  
dans la nature (NADH ou NADPH) 1140, 1149-50  
effet de la taille sur les réactions diastéréosélectives 826-8, 832, 834  
résumé (tableau) 534  
volumineux 603  
réduction asymétrique, dans la nature 1150  
réduction avec le catalyseur CBS 1114-15  
réduction conjuguée 603  
réduction de Birch 542-3, 973  
des alcynes 543  
des cycles aromatiques 542-3  
des énones 602-3  
réduction de Bouveault et Blanc 981  
réduction de Clemmensen 494, 540, 568  
réduction de Luche 506, 536-7  
réduction de Wolff-Kishner 540  
réduction *voir aussi* hydrogénation catalytique  
asymétrique, avec le catalyseur CBS 1114-5  
asymétrique, par hydrogénation 1115-17  
chimiosélective, de cétone en présence d'ester 529  
tableau résumé des réducteurs chimiosélectifs 534  
dans la nature 1150  
de Birch, des cycles aromatiques ou des alcynes 542-3, 973  
de Bouveault et Blanc 981  
de Clemmensen 493-4  
de Luche 506  
des alcènes 534-7 *voir aussi* hydrogénation  
des alcynes 537, 542-3 *voir aussi* hydrogénation  
des amides 701, 702  
des cétones benzyliques en groupements méthylène 493-4  
des cétones chirales, contrôle par chélation 864  
modèle de Felkin-Anh 861  
des cétones par le borohydrure 119, 257-8  
des cétones  $\alpha,\beta$ -insaturées en présence de chlorure de cérium 506  
des composés carbonylés, chimiosélectivité de la — 530  
des cycles aromatiques 537, 542  
des doubles liaisons conjuguées 603  
des groupements nitro aromatiques 495, 728, 769  
des imines par hydrogénation catalytique 538  
des isoxazoles 751  
des liaisons N-O par le zinc 902  
des nitriles en amines 716  
des nitroalcènes en nitroalcanes 623, 624  
des *N*-oxydes de pyridine 730  
des oximes 702  
des sulfones, par l'amalgame de sodium, dans l'oléfinatation de Julia 686  
diastéréosélective, d'une cyclopentanone 834  
de composés bicycliques pontés 840  
de composés carbonylés ciraux 858-61  
de la cétone de Wieland-Miescher 845  
d'une cétone à quatre chaînons 833  
d'une cétone spirocycloque 847  
du sel de diazonium en hydrazine 777  
du thiophène par le nickel de Raney 737  
par des électrons célibataires 542-3, 973, 981  
par dissolution d'un métal, des énones 602-3  
stéréosélectivité contrôlée par la chélation de la — 863  
réductions par dissolution d'un métal 540-3, 602-3  
réductions par un seul électron 973  
reflux 245  
régiocontrôle *voir aussi* régiosélectivité  
dans la synthèse des composés aromatiques 566-8  
en utilisant des attaches 568-9  
stratégies pour le — 563-82 *voir aussi* régiosélectivité  
région des empreintes digitales 72  
régiosélectivité 562-83  
de la bromation radicalaire des alcènes 986  
de la condensation de Claisen des cétones 645  
de la cycloaddition qui forme des triazoles 775  
de la formation des énamines et des énoles 592  
de la formation des énoles de cétone ; résumé 601  
de la nitrosation des cétones 464-5  
de la réaction de Heck 1080-1  
de la réduction de Birch des composés aromatiques 542-3  
de la substitution allylique avec le palladium 1088-92  
de la substitution électrophile aromatique 479-80, 486-90, 565  
de la substitution nucléophile aromatique 515-17  
de la sulfonation aromatique 565  
de la sulfonation du toluène 485-6  
de l'addition conjuguée sur les composés carbonylés  $\alpha,\beta$ -insaturés 504-8, 581-2  
de l'addition électrophile sur les alcènes 433-5  
de l'alkylation des énoles de cétone 590, 595-604, 613  
de l'alkylation du dianion de l'acétoacétate 601  
de l'attaque nucléophile sur les ions bromonium 436-7  
de l'attaque sur les sulfates cycliques 1125  
de l'halogénéation des cétones 469  
de l'halogénolactonisation 568-9  
de l'hydratation des alcènes et des alcynes 444-7, 571  
de l'hydroboration des alcènes 446-7  
de l'ouverture des époxydes 438-9, 836-9, 1125  
de l'ouverture des époxydes de cyclohexène 836-9  
de l'ouverture du cycle des aziridines 939  
de l'oxydation de Baeyer-Villiger 953-8  
des cycloadditions [2+2] photochimiques 898  
des réactions de Diels-Alder 889-91  
des réactions de l'indole 746  
des réactions d'élimination 569-70  
des réactions des silanes 672-7  
des réactions des vinyl-, aryl- et allylsilanes 676  
des réactions du benzyne 524, 568  
des réactions du pyrrole, du thiophène et du furanne 735  
des réactions intramoléculaires 568-9, 653-4, 891  
des réactions radicalaires comparées aux réactions ioniques 571-4, 986  
des réactions  $S_N1$  336-7  
énones pour contrôler la — dans la formation des énoles 601-5  
par contrôle cinétique ou thermodynamique 566  
régiospécifique, définition 577  
règle de Bredt 390, 914  
règle de Cram, pour les additions nucléophiles sur les carbonyles 860  
règle de Hückel 161-2  
règle de Hund 86  
règle de Markovnikov 433-4  
règle de Saytsev 399  
règle des 18 électrons 1070  
règle d'Hoffmann 399  
règles CIP *voir* règles de Cahn-Ingold-Prelog  
règles de Baldwin 810-14  
exceptions aux — 812  
réversibilité microscopique dans les — 813  
tableau-résumé des — 814  
règles de Cahn-Ingold-Prelog (CIP) 308  
règles de Woodward-Hoffmann 892-3  
et réaction éne d'Alder 895  
et réaction de Diels-Alder 892-3  
et réactions électrocycliques 923-4  
et déplacements d'hydrogène [1,5]-sigmatropiques 960-1  
et réarrangements [2,3]-sigmatropiques 917-18  
relation de Karplus 796-8

- relaxation, des protons, en AMN-<sup>1</sup>H 799  
 entre les molécules 108-9  
 entre les orbites dans la conformation éclipsée 364-5  
 entre les substituants axiaux 374-8  
 répartition des électrons, effet en RMN 55  
 dans les cycles aromatiques 278-9  
 résolution 322-7, 1106-7, 1111, 1133, 1173  
 agent de — 325  
 résonance magnétique nucléaire du proton *voir* RMN-<sup>1</sup>H  
 résonance magnétique nucléaire *voir* RMN, RMN-<sup>1</sup>H ou RMN-<sup>13</sup>C  
 résonance paramagnétique électronique 975-6 *voir aussi* RPE  
 resvératrol 6, 1164  
 rétinal 1, 681  
 spectre de RMN-<sup>13</sup>C 409  
 rétro-aldolisation 605-6  
 rétro-Diels-Alder 739-40, 884-5  
 rétro-donation 1073  
 rétrosynthèse (analyse rétrosynthétique) **694-722**  
 définition des termes utilisés en — 697, 712  
 des 2-aminoalcools 715  
 des 3-aminoalcools 715, 716-17  
 des 3-aminocétones 716  
 des 3-hydroxycétones 713  
 des acétals 715  
 des alcènes 707, 720  
 des alcynes 706-7  
 des amides 695, 696, 701  
 des amines 698, 699-702  
 des composés 1,2-difonctionnels 720  
 des composés 1,3-difonctionnels 713, 717  
 des composés 1,4-difonctionnels 721-2, 760, 770  
 des composés 1,5-difonctionnels 719  
 des composés carbonyles  $\alpha,\beta$ -insaturés 713-14  
 des diols 720  
 des esters 695, 698, 707  
 des éthers 696-9, 704, 708, 717  
 des hétérocycles aromatiques 757-88  
 des sulfures 697-8  
 des  $\beta$ -hydroxycétones 713  
 du furanne 758-9  
 du pyrrole 758  
 en utilisant la déconnexion des esters de Claisen 717  
 en utilisant la réaction de Mannich 716-17  
 en utilisant l'acylation de Friedel et Crafts 720, 722, 782  
 en utilisant l'aldolisation 712  
 interconversion des groupements fonctionnels (IGF) en — 699-702  
 problèmes de chimiosélectivité en — 698-9  
 produits de départ courants pour la — 711-12  
 réactivité umpolung en — 719-21  
 synthons donneurs et accepteurs en — 712  
 réversibilité microscopique 813, 1056  
 réversibilité, de la formation de la cyanhydrine 128  
 de la réaction de Diels-Alder 884-5  
 des réactions par chauffage 248-9  
 des réarrangements sigmatropiques 918  
 $\rho$  (rho), constante de réaction 1043-4  
 rhodium, comme catalyseur, de l'hydrogénation asymétrique 1117-19  
 complexe carbène du — 1007  
 de la réduction des nitriles  
 de l'hydrogénation 535  
 de l'insertion de carbène 1019-20, 1023  
 rhodopsine 681  
 ribofurannose 1143  
 ribonucléotide 1143  
 ribopyrannose 1143  
 ribose 137, 315-16, 1134-7, 1142-3  
 ribosome 1139, 1180  
 ritonavir  
 RMN dynamique 374  
 RMN, spectroscopie 43, **52-63** *voir aussi* RMN-<sup>1</sup>H ou RMN-<sup>13</sup>C  
 couplage hétéronucléaire 415-16  
 délocalisation d'un cation en — 152-3  
 déplacement chimique en — 57  
 effet de l'électronégativité sur le déplacement chimique 55-6, **422** (tableau)  
 effet des groupements fonctionnels sur le déplacement chimique (tableau) **423-5**  
 enregistrement des spectres 270  
 évaluation de la vitesse d'échange (équation) 374  
 fréquence de résonance de <sup>13</sup>C 418  
 fréquence de résonance de <sup>1</sup>H 418  
 groupes diastérotopiques en — 820-4  
 niveaux d'énergie nucléaire en — 270, 287-91  
 rotation des liaisons de la DMF par — 156  
 sensibilité de la — 57  
 solvants pour la — 55, 272  
 symétrie en — 57-8  
 utilisation pour résoudre des structures incon-  
 nues 62, 72-8, 418-22  
 utilisation pour suivre le cours d'une réaction 335  
 RMN-<sup>13</sup>C (résonance magnétique nucléaire du  
 carbone) **54-69**, 269-70, 408-9  
 couplage en — 416-18  
 des composés marqués par <sup>13</sup>C 417  
 intégration en — 799  
 intensité du signal en — 56  
 interprétation de la — 62-3  
 régions du spectre 56  
 spectre avec découplage du proton 418  
 RMN-<sup>19</sup>F, utilisation dans l'analyse de l'excès  
 énantiomérique 1111-12  
 RMN-<sup>1</sup>H (résonance magnétique nucléaire du  
 proton) **59-62**, **269-301**, 414-18  
 abréviations utilisées en — 281-2  
 comparaison avec <sup>13</sup>C 269-70  
 conformation des cycles saturés par — 796-  
 800, 802  
 couplage **285-301**  
 courants de cycle 277-8  
 dédoublement à l'aide du triangle de Pascal 291  
 déplacement chimique 59, **272-85**  
 déplacement chimique négatif 414  
 des alcynes 414-15  
 des petits cycles 414  
 des protons liés à des hétéroatomes 282-5  
 du groupement méthyle (tableau) 273  
 du groupement *t*-butyle 273-4  
 échange des protons acides en — 283-5  
 effet de l'électronégativité sur le déplacement  
 chimique en — 61, 272-3  
 effet de toit en — 298, 822  
 effet des réactifs de déplacement chiraux  
 1111-12  
 effet Overhauser nucléaire en — 799-800  
 effets additifs des substituants sur la — (ta-  
 bleau) 425-6  
 effets inductifs en — 279-81  
 et relation avec la réactivité 280, 281  
 facteurs affectant les constantes de couplage  
 (résumé) 294-5, 300-1  
 intégration en — 270-2  
 pour comparer les répartitions des électrons  
 dans les petits cycles 279-80  
 pour déterminer l'excès énantiomérique  
 1111-12  
 pour étudier les intermédiaires réactifs 940-1  
 preuve de l'inversion de cycle du cyclohexane  
 373-4  
 protons diastérotopiques 822-3  
 protons sur le carbone saturé en — 272-6  
 région des alcènes et des benzènes 277-81  
 région des aldéhydes 281-2  
 régions du spectre 60, 273  
 relation avec le pK<sub>a</sub> 283  
 relaxation des protons en — 799  
 répartition des électrons dans les cycles aroma-  
 tiques 278-9  
 résumé (tableau) 276  
 rotation des liaisons en — 274  
 satellites du carbone en — 417  
 singulets en — 286  
 spectre AX 286-9  
 spectre AX<sub>2</sub> 289-91  
 substitution axiale/équatoriale 818-19  
 système AB 296-8, 822-3  
 systèmes ABX en — 298  
 tétraméthylsilane (TMS) comme référence  
 pour — 270  
 Robinson, Robert 638  
 roglétimide 707-8, 719  
 rose, pigment de la — 1145  
 parfum de la — 4  
 rosoxacin, structure et synthèse 783  
 rotation des liaisons 360-1  
 effet de solvant sur la — 256  
 en RMN 58-9, 274  
 influence sur les orbitales 105  
 rotation optique, dans l'analyse de l'excès énan-  
 tiomérique 1111  
 rotation spécifique 310  
 rotation, de la liaison amide, constantes de vitesse  
 256  
 des liaisons 360-1  
 barrières d'énergie 362-3  
 en RMN-<sup>1</sup>H 274  
 rotation, de la lumière polarisée plane (rotation  
 optique) 309-10  
 Rouge Pigment 254-9  
 RPE (résonance paramagnétique électronique)  
 975-6  
 inconvénients de son usage pour la détermi-  
 nation des mécanismes 1034  
 pour l'observation des carbènes 1006, 1010  
 RSE *voir* RPE  
 ruminants, digestion de la cellulose 1147  
 ruthénium, comme catalyseur 1099-100  
 dans les hydrogénations asymétriques des  
 alcènes 1116-19



pour la métathèse des alcènes 1023-7  
pour la réduction asymétrique du groupement carbonyle 1115-17  
pour l'hydrogénation 535

## S

saccharides 1146-7  
saccharine, synthèse 485  
acide *para*-toluènesulfonique comme sous-produit 227  
saccharose 3, 29, 32, 1146  
S-adénosylméthionine (SAM) 1136-7, 1157-8, 1160  
salbutamol, stratégie de groupe protecteur dans la synthèse de — 552  
salen (salicyléthylènediamine), ligand, 1122-3, 1179  
salméfamol 530  
SAM (S-adénosylméthionine) 1136-7, 1157-8, 1160  
sandavérine, synthèse 793  
santène 942  
saponification 212  
saturé, signification 29  
savon 212, 1148  
s-Bu voir *sec*-Bu  
scarabée du tabac 4  
Schotten, Carl 203  
Schreiber, Stuart L. 929-30  
Schrock, Richard 1025, 1084  
s-cis 879-80  
scorbut, cause et traitement 1141  
Seagal, Irving 1171  
S<sub>E</sub>Ar voir substitution électrophile aromatique  
*sec*-butanol, inversion par S<sub>N</sub>2 343  
*sec*-butyle 26-7  
sel d'alkyldiazonium 521  
sel de diazonium 495, 521  
alkyldiazonium, réarrangement semipinacologique 948-9  
stabilité et décomposition du — 252  
substitution nucléophile aromatique sur un — 520-3  
synthèse du — 521  
sel de Meerwein (tétrafluoroborate de triméthylloxonium) 223, 467, 664  
sel d'Eschenmoser 621  
sel d'iminium, formation 621  
sélectivité *endo*, dans la réaction de Diels-Alder 884-6, 887-8, 1108-9  
sélectivité voir aussi chimiosélectivité, régiosélectivité et stéréosélectivité 528  
sélectride voir L-sélectride, K-sélectride  
sélénium, comparé au soufre 686  
oxydation en sélénioxydes 685-6  
sélénioxydes, par oxydation des séléniures 685-6 dans les réarrangements [2+3]-sigmatropiques 918-19  
élimination pour former des alcènes 686  
sels d'ammonium, formation indésirable en S<sub>N</sub>2 353  
sels de cuivre(I), pour l'addition nucléophile régiosélective sur les composés allyliques 576  
dans la réaction avec les sels de diazonium 522-3

promotion de l'addition conjuguée par les — 508-9, 603-5  
transmétallation avec les — 508-9  
sels de phosphonium 237, 358, 627, 689  
dans la réaction de Wittig 237  
synthèse 358  
semicarbazide 232  
semicarbazone 232  
séparation des énantiomères 322-7  
septamycine, étape de la synthèse de la — 218  
sérine 554, 1104  
sérotonine 1, 755, 777  
serricornine 1  
S-glycosides 1145-6  
Sharpless, aminohydroxylations asymétriques (AA) de — 1120  
dihydroxylation asymétrique (DA) de — 1120, 1123-6  
époxydation asymétrique (EA) de — 1120-3, 1172  
synthèse des triazoles de — 775  
Sharpless, K. Barry 1116  
Si et Re dans la désignation des faces et des groupes prochiraux 859-7  
SIDA (syndrome d'immunodéficience acquise) 1170  
médicaments pour le traitement du — 1066-7, 1123, 1125, 1138, 1142  
σ, constante de substituant 1042-3  
sigmatropique 910  
déplacements d'hydrogène [1,3]-sigmatropiques 921, 919, 22  
déplacements d'hydrogène [1,5]-sigmatropiques 919-21  
déplacements d'hydrogène [1,7]-sigmatropiques 921  
silanes 656, 668  
alcynyl—, pour la protection et l'activation 671-2  
allyl—, comme nucléophiles 675-7  
aryl—, substitution *ipso* par les électrophiles 672-3  
réactivité des —, comparés aux alcènes 675  
régiosélectivité des réactions des — 672-7  
vinyl-, aryl- et allyl—, réactions avec les électrophiles, résumé 676  
vinyl—, substitution électrophile 673-4  
sildénafil voir Viagra  
silice, SiO<sub>2</sub> 325  
silicium, affinité pour les atomes électronégatifs 668-9  
comparé au carbone 668-74  
en chimie organique 669-77  
stabilisation du cation en β par le — 672  
substitution nucléophile sur le — 469, 669  
Singulier voir montelukast  
singulet, en RMN-<sup>1</sup>H 286  
sinigrine 1145  
sirénine 1018  
Smith, Kline et French 178  
SmithKline Beecham 178  
S<sub>N</sub>1 et S<sub>N</sub>2 voir aussi substitution  
S<sub>N</sub>Ar voir substitution nucléophile aromatique  
SOCl<sub>2</sub> voir chlorure de thionyle  
sodium dans l'ammoniac liquide, comme réducteur 542-3, 682  
sodium, pour la réduction des groupements carbonyle 981, 983-5

solanine, alcaloïde 1156  
solénoïde 277  
solubilité, des acides et des bases 163-4  
solvant, comme catalyseur 256-7  
catégories de — (protique, aprotique, polaire, apolaire) 163, 255-6  
choix du —, pour les sels ioniques 187, 345  
dans les réactions inorganiques 255  
pour les organométalliques 187  
comme nucléophile 337-8, 345-6, 353  
comme réactif voir aussi solvolysé  
constantes diélectriques (polarité) des — (tableau) 256  
deutére, pour la RMN 272, 284-5  
effet sur la réaction de Diels-Alder 888  
effet sur la réaction de substitution S<sub>N</sub>1 et S<sub>N</sub>2 377-6  
effet sur les vitesses et les produits de réaction 255-7  
pic du —, en RMN-<sup>13</sup>C 55  
pour les organolithiens et les réactifs de Grignard 186, 255, 795  
pour limiter le pK<sub>a</sub> 170-1  
pyridine comme — 337, 726  
solvants apolaires 255-6  
solvants aprotiques polaires 255-6  
solvants deutérés, pour la RMN 272  
solvants protiques 255-6  
solvation, des sels par l'eau 255  
solvolysé 337-8, 931-2  
SOMO (orbitale moléculaire occupée par un seul électron) 976-7, 995-7  
soufre, force des liaisons avec le — 657  
adaptabilité du — 657  
comparaison avec le sélénium 686  
cristallin 657  
électronégativité du — 657  
en chimie organique 656-68  
états d'oxydation du — 657  
groupements fonctionnels contenant du — 659-60  
stabilisation d'un anion voisin 660, 795  
sous-oxyde de carbone 878  
souvenir de l'information stéréochimique, exemple 835  
spartéine 1113-14  
spectre AX, dans les spectres de RMN-<sup>1</sup>H 286-9  
spectre AX<sub>2</sub>, dans les spectres de RMN-<sup>1</sup>H 289-91  
spectres IR, déformation des liaisons 72  
des amines 66  
échelle 64-5  
effet du moment dipolaire 71  
élongation symétrique et antisymétrique dans les — 67, 70  
estimation des fréquences du carbonyle 413-14  
force des liaisons et fréquences de vibration 66  
formes des pics dans les — 69  
fréquence d'élongation du C=N des oximes 230  
fréquences de déformation typiques 72  
fréquences d'élongation du C=O (tableau) 413-14  
dans les dérivés d'acide carboxylique 206, 215  
dans les N-acylaziridines 794  
effet inductif 411  
effets de la conjugaison 411

- identification des liaisons C-Cl 72
- interprétation des — 66-71
- liaisons hydrogène dans les — 66-8
- région des empreintes digitales 72
- régions des — 65-6
- spectres UV-visible 148-50
- spectromètre de masse, composants du — 46-7
- spectromètre de RMN 54
  - classement en MHz 288-9
- spectrométrie de masse 43, 46-52
  - figures isotopiques 49
  - techniques d'ionisation 46
  - utilisation pour identifier les composés inconnus 72-8
- spectrométrie de masse à haute résolution (HRMS) 50
- spectroscopie 43
  - et vitesses 374
  - pour la détection des intermédiaires réactifs 419-20
- spectroscopie d'émission atomique 82-3
- spectroscopie IR 43, 63-72
  - pour identifier les groupements fonctionnels 63, 66-71
  - pour identifier un composé inconnu 72-8, 498-9
  - vibration des liaisons en — 64
- spectroscopie ultraviolet-visible (UV-vis) 148-50
- spectroscopie vibrationnelle 64
- sphingosine 683
- spin nucléaire,  $I$ , de  $^1\text{H}$  et de  $^{13}\text{C}$  53, 270
- spin, de l'électron 84
  - inversion de —, dans les carbènes 1014-15
- spiro, composés 432, 653
  - chiralité des — 320
  - acétals 803
  - cétals 803
  - cycles, stéréosélectivité dans les — 847
  - synthèse par réarrangement pinacolique 946
  - époxydes 432
- squelette hydrocarboné 17
  - dessin 22
  - nomenclature 34
  - ramifié 25-7, 36
- squelette, des insectes et des crustacés 1147
- stabilité cinétique et thermodynamique 250
- stabilité thermodynamique ou cinétique 250
- stabilité, des hémiacétals et des acétals cycliques et acycliques 223, 227, 247
  - des radicaux, facteurs affectant la — 977-9
  - des intermédiaires tétraédriques 200-1, 218-20
  - relative, des alcènes *cis* et *trans* 241
- stannanes, dans le couplage de Stille 1084-7
- stéarate d'éthyle 6
- stéréochimie 302-27
  - absolue 313
  - contrôle de la — 1102-33
  - cis* et *trans*, et constantes de couplage 815
  - comme moyen de déterminer les mécanismes de réaction 1063-7
  - dans les cycles, contrôle de la — 825-51
  - dans les réactions  $S_N1$  et  $S_N2$  343-4
  - de la formation des esters 351
  - de l'ouverture des époxydes 352, 354
  - des déplacements sigmatropiques, résumé 919-21
  - des réactions électrocycliques 925-6, 929
  - des réarrangements [2,3]-sigmatropiques 917-18
  - des sucres 1142-5
  - dessin 21
  - effet sur la fragmentation 962-4
  - élucidation avec NOE 799-800
  - indication de la participation de groupe voisin 932-4, 936-7
  - inversion de la — dans la réaction de Mitsunobu 350-1
  - relative 313
  - contrôle de la — 825-76
  - stéréochimie absolue 313, 1104
  - contrôle de la 1102-33
  - stéréochimie relative 313, 1104
  - contrôle de la — 825-76
  - stéréogène, centre 306-7
    - azoté, comme dans l'aziridine 794
    - comment dessiner un — 309
    - composés ayant plus d'un — 313-17
  - stéréoisomères 303, 306, 309, 311, 361
  - des cyclohexanes substitués 376-8
  - des imines et des oximes 231
  - nombre de — possibles 316-18
  - stéréosélectif, définition 396, 852
  - stéréosélectivité, effet de la chélation 862-3
    - avec les états de transition cycliques et les intermédiaires cycliques 847-51
    - contrôle de Felkin-Anh 864
    - dans la réaction de Diels-Alder 881-9
    - dans la synthèse des alcènes, résumé 693
    - dans l'alkylation des énolates 603, 604-5, 867-8
    - dans les cycles à cinq chaînons 834-6
    - dans les cycles à quatre chaînons 833
    - dans les cycloadditions [2+2] 897, 900-1
    - dans les molécules bicycliques 839-49
      - composés bicycliques condensés 841-6
      - composés bicycliques pontés 839-41
      - composés bicycliques spirocycliques 846-7
    - dans les molécules cycliques 825-51
    - dans les réactions des vinylsilanes 673-4
    - de la dihydroxylation des alcènes 905-6
    - de la réaction de Heck 1081-2
    - de la réaction de Wittig 690-3
    - de la réaction ène carbonyle 896
    - de la réaction ène d'Alder 842, 845
    - de la substitution allylique avec le palladium 1088-92
    - de l'addition électrophile sur les alcènes 439
    - de l'époxydation des alcènes 514, 866-7
      - cycliques 843-4, 850-1, 855
    - de l'hydrogénation catalytique 535
    - de l'hydrogénation des alcènes 535
    - de l'oléfinatation de Julia 686-7
    - des réactions de réarrangement 957-8
    - des réactions d'élimination 678, 853-5
    - du réarrangement de Claisen 910-11
  - stéréospécificité, dans les réactions de couplage croisé 1082
    - dans la synthèse des alcènes 688-93
    - dans l'époxydation des alcènes 430-1, 514, 854-5
    - de la réaction du carbène singulet ou triplet avec les alcènes 1014-15
- de l'élimination de Peterson 688-9
- des réactions d'addition électrophile 440-1, 853-4
- des réactions d'iodolactonisation 853-4
- des réactions d'ouverture des époxydes 854
- des réactions  $S_N2$  853
- stéréospécifique, définition 396, 852
- stéroïdes 639, 848-50, 1156, 1167
  - conformation des — 379, 841
  - synthèse dans la nature 1167
- stéroïdes anabolisants 379
- stilbène, dihydroxylation asymétrique du — 1174
- époxydation du — 431
- réaction avec la NBS et l'eau 441
- Stork, Gilbert 634
- s-trans 804-5, 879-80
  - conformation — des esters 804-5
- Streptomyces* 1020
- structure de Kekulé du benzène 143, 473
- structure des molécules 80-105
- structure électronique, des carbènes 1011-12
- structures isoélectroniques 102-3
- structures organiques, détermination 43-78
  - conseils pour le dessin 17-22
- structures ramifiées 25-7, 36
- structures tridimensionnelles, dessin 21
- strychnine 25, 745
- styrène, réaction avec le bromure d'hydrogène 433
- substituant, axial et équatorial 371, 374-7
  - constante de —,  $\sigma$  1042-3
  - effet sur la stabilité des radicaux 977
  - effet sur les réactions de formation des cycles 808-10
  - effets du —, dans la relation de Hammett 1041-8
- substituants axiaux 371, 374-7
  - préférence dans les hétérocycles saturés (effet anomère) 801-2
  - répulsion entre les — 374-8
- substituants équatoriaux 371, 374-7
- substitution conjuguée 511-14
- substitution électrophile aromatique 471-97
  - acylation de Friedel et Crafts 493-4
  - alkylation de Friedel et Crafts 792-3
  - bromation 474, 488, 490
  - chlorosulfonation 485-6
  - choix du solvant 480
  - comme déconnexion en synthèse hétérocyclique 769
  - contrôle cinétique et thermodynamique de la régiosélectivité 566
  - de la pyridine 726-7
  - de la quinoléine 749
  - de l'aniline 482-3
  - de l'indole 745-6
  - de l'isoquinoléine 749
  - des alkylbenzènes 484-6
  - des halogénobenzènes, comparaison entre les — 490
  - des phénols 472-3, 479-82
  - des pyridines activées 729-30
  - des pyrroles 733-5
  - diazotation 566-7
  - du benzène 473-8
  - du furanne 735



- du thiophène 735  
 effet de l'encombrement stérique 483  
 effet inductif dans la — 483  
 effets combinés des substituants 486-9  
 effets des substituants, alkyle 484-6  
   azote 482-9  
   électro-attracteurs 486-9  
   groupement nitro 487-9, 566-7  
   halogène 489-90  
   oxygène 479-82  
   trifluorométhyle 487  
 étape déterminante de la vitesse 475  
 groupements bloquants 565  
 groupements orienteurs de la —, ordre de  
   préséance 491-2  
 intermédiaire de la — 474-5  
*ipso*, avec les arylsilanes 672-3  
 nitration 486-90, 492  
*ortho*-substitution régiosélective 563-4  
 piégeage de l'intermédiaire 1060-1  
 position de la — 563  
 preuve du mécanisme 475  
 profil d'énergie 478  
 régiosélectivité 483-7, 563-7  
 résumé des effets orienteurs et activateurs des  
   groupements 491  
 sulfonation du toluène 485-6  
 sulfonation pour contrôler la régiochimie 565  
 tableau résumé des produits 495-6  
 tableau résumé des réactions 478, 496-7  
 vitesses relatives 482  
 substitution électrophile des vinylsilanes 673-4  
 substitution nucléophile aromatique 514-26  
   alcoolate comme nucléophile 518  
   amine comme nucléophile 515  
   azoture comme nucléophile 518  
   comparaison avec le couplage de Buchwald-  
     Hartwig 1095  
   conditions de la — 515-16  
   dans la synthèse de l'ofloxacine 519-20  
   des pyridines 726-8  
   des quinoléines 784  
   groupes orienteurs en *ortho* et *para* 516  
   mécanisme  $S_N1$  de la — 520-1  
   preuve de l'intermédiaire de la — 516-17  
   régiosélectivité de la — 567-8  
   similitudes avec la substitution conjuguée 515  
   substituants activateurs de la — 519  
   types de groupe partant et mécanismes 518  
   vitesse de réaction 518-19  
 substitution nucléophile *voir aussi*  $S_N1$ ,  $S_N2$   
   à côté de l'indole 778  
   à l'aide de palladium 1088-92  
   dans la synthèse des hétérocycles saturés 812  
   de l'oxygène du groupement carbonyle 222-39  
   des composés allyliques 574-9  
   détermination de  $S_N1$  contre  $S_N2$  328-9, 1040,  
     1044-8  
   effet du groupe voisin sur la vitesse de la —  
     931-2  
   intramoléculaire, dans la synthèse des hétéro-  
     cycles saturés 805-10  
   pour donner des chlorures allyliques secon-  
     daires 577-8  
   résumé de  $S_N1$  contre  $S_N2$  (tableau) 347  
   stéréochimie et — 343-4  
   sur la pyridazine 748-9  
   sur le carbone saturé ( $S_N1$  et  $S_N2$ ) 328-59  
   sur le *N*-oxyde de la quinoléine 750  
   sur le pyrrole 738-9  
   sur le silicium 469, 669-70  
   sur les *N*-oxydes des pyridines 730-1  
   sur un groupement carbonyle 197-221  
     résumé 220  
 substitution radicalaire 572-3, 990-2  
 substitution *voir aussi*  $S_N1$ ,  $S_N2$   
   aromatique *voir* substitution nucléophile ou  
     électrophile aromatique  
   comparaison avec l'élimination 404-5  
   dans les anhydrides 198-9  
   dans les chlorures d'acyle 198-9, 202-3, 218  
   et élimination, concurrence avec la — 384-6  
   intramoléculaire, dans la synthèse des hétéro-  
     cycles saturés 812  
   nucléophile, sur le carbone saturé 328-59 *voir*  
     *aussi*  $S_N1$ ,  $S_N2$   
     effet du groupe voisin sur la vitesse de la —  
       931-2  
     mécanismes comparés 328-9  
      $S_N2$  intramoléculaire, dans la synthèse des  
       hétérocycles saturés 805-10  
     stéréospécificité de la — 853  
   radicalaire 972-3  
   stéréochimie et — 343-4  
   sur le carbone saturé et sur C=O, comparaison  
     355-6  
   sur le groupement carbonyle 197-221, 262-3  
     avec perte de C=O 222-39  
     étude cinétique et mécanisme 257-63  
 sucralose 1146  
 sucres 1134-5, 1142-7  
   amino — 1147  
   comme exemples d'hémiacétals et d'acétals  
     stables 229, 808  
   conformation des — 801-2  
   dans les membranes cellulaires 1147  
   protection des — 808  
   stéréoisomères des — 315-16  
 Sudafed 314  
 suffixes, dans les noms des composés 55  
 suif de bœuf 212  
 sulfá, médicaments 753-4  
 sulfaméthoxazole 753  
 sulfaméthoxypyridazine 753  
 sulfanilamide 565  
 sulfapyridine 565, 723  
 sulfate cyclique, à partir d'un diol et de chlorure  
   de sulfuryle 1125  
 sulfate de baryum, support en hydrogénation  
   catalytique 537  
 sulfate de diméthyle 340, 769  
   O-méthylation des énolates par le — 467  
 sulfate, cyclique 1125  
 sulfénate, ester 918  
 sulfène 403-4  
 sulfénylation, des éthers d'énol silylés 470  
 sulfinate, anion 659  
 sulfite 657, 1125  
 sulfonamide 657  
 sulfonates 390, 657 *voir aussi* toluènesulfonate,  
   méthanesulfonate  
   comme groupes partants 349, 390-1  
 sulfonation, des cycles aromatiques 476-7, 485-6,  
   490, 565  
   régiosélectivité de la — 565  
 sulfones 656, 657, 659-60  
   allylique, addition conjuguée sur les — 334  
   anion des — 663, 664  
   comme substituant activateur de la substitution  
     nucléophile aromatique 619  
   réaction avec les aldéhydes 686  
 sulfonium,  
   sel de — 658-9, 664-5  
   dans la *S*-adénylméthionine 1136  
   ylures de 665-7, 1018  
 sulforaphane 1145-6  
 sulfoxyde allylique, par réarrangement [2,3]-sig-  
   matropique d'un sulfénate 918  
 sulfoxydes 659, 660  
   alkylation des — 661  
   allyliques, dans les réarrangements [2,3]-sigma-  
     tropiques 918  
   chiraux 660  
   comme oxydants 545  
   élimination, pour former des alcènes 684-5  
   oxydation 685  
   stabilisation des anions par les — 661  
   substituants activateurs de la substitution  
     nucléophile aromatique 519  
 sulfoxydes chiraux 660  
 sulfure d'hydrogène, addition sur les alcènes 434-5  
 sulfures 656-9, 660  
   à partir des thiols 336  
   alkylation pour donner des sels de sulfonium  
     664  
   analyse rétrosynthétique des — 697-8  
   dans le gaz moutarde 935  
   oxydation des — 685  
   par sulfénylation des éthers d'énol 470  
   participation de groupe voisin par les — 932,  
     934  
   synthèse des —, par  $S_N2$  354-5, 380  
 sumatriptan, structure et synthèse 755, 777, 778  
 superacide 334-5, 485  
 superglue 6  
 super-protons, groupements silyle comme —  
   671-3  
 suprafacial 892  
   dans les réarrangements sigmatropiques 913  
 Suzuki, Akira 1084  
   couplage de — 1083, 1085-7  
 symétrie axiale 320-1  
 symétrie, centre de — 320-2  
   plans de — 304-6, 312, 320-1  
   plans, centres et axes de —, résumé 322  
 syndrome d'immunodéficience acquise *voir* SIDA  
 synpériplanaire 365-6  
 Syntex 325  
 synthèse asymétrique 1102-33  
   à partir des composés du pool chiral 872-6,  
     1107-10, 1112-13, 1131-3  
   avec des auxiliaires chiraux 1107-10, 1112-13,  
     1129-30, 1133  
   avec des catalyseurs chiraux 1114-29, 1131-3  
   avec des réactifs chiraux 1113(14), 1133  
   par contrôle des réactifs 1113-4  
   par contrôle du substrat 1107-13  
   par des réactions diastéréosélectives d'énantio-  
     mères uniques 871-6

par résolution 1106-7, 1133  
résumé des méthodes (tableau) 1133  
synthèse de cycles, par double alkylation des composés 1,3-dicarbonylés 598  
à cinq chaînons, par des cycloadditions [3+2]-dipolaires 901-5  
à dix chaînons, avec le couplage de Stille 1084  
à quatre chaînons, par des cycloadditions [2+2] 897-901  
à sept chaînons, par des cycloadditions [4+3] 893-4  
hétérocycliques, aromatiques 787-788  
saturés 805-14  
par alkylation intramoléculaire 586-7  
par cyclisation catalysée par le palladium 1091  
par des réactions radicalaires intramoléculaires 1000-1  
par métathèse d'alcènes 1023-4  
par réaction acyloïne intramoléculaire d'esters 984  
synthèse de la pyridine de Hantzsch 763-5, 783  
synthèse de l'indole de Fischer 775-80  
réarrangement [3,3]-sigmatropiques dans la — 916  
reconnaissance du modèle de substitution 778-9  
synthèse de l'indole de Reissert 779-80  
synthèse de produit naturel 872-5, 992, 1098-9  
synthèse de Robinson de la tropinone 1158  
synthèse de Skraup de la quinoléine 781-2  
synthèse du pyrrole de Knorr 761-3  
synthèse énantiosélective **1102-23**  
synthèse orientée vers la diversité 1180  
synthèse, asymétrique 1102-33  
de produits naturels 872-5  
orientée vers la diversité 1180  
planification *voir* analyse rétrosynthétique  
synthon 695-6, 712  
donneur et accepteur 712, 719-20  
système AB en RMN-<sup>1</sup>H 296-8, 822-3  
systèmes ABX en RMN-<sup>1</sup>H 298

## T

Taber, Douglass F. 1020  
taille des cycles, et RMN-<sup>1</sup>H 814-17  
contrôle thermodynamique de la — dans la formation des acétals 808  
et couplage géminale (<sup>2</sup>J) 819-20  
et participation du groupe voisin 935  
petits, moyens et grands, définition 806  
Tamiflu *voir* oseltamivir  
tamis moléculaires 226  
tamoxifène, synthèse du — 393  
taranabant 1117  
tartrate de diéthyle (DET), en époxydation asymétrique 1120-2  
tautomérie 629  
céto-énolique 450-1, 471  
de la thioamide 772  
de l'imidazole 451  
des acides carboxyliques 451  
des composés 1,3-dicarbonylés 457-8  
des hydroxypyridines 728  
des imines 456-7  
des triazoles 743  
du tétrazole 744  
en RMN 449-50  
Taxol (paclitaxel) 1169-70  
couplage géminale (<sup>2</sup>J) dans le — 820  
synthèse par des réactions radicalaires pinacoliques 982  
tazadolène 717  
TBAF (fluorure de tétra-*n*-butylammonium) 550, 669  
TBDMS (*tert*-butyldiméthylsilyl), comme groupe protecteur 549-50, 670  
TBDPS (*tert*-butyldiphénylsilyl), comme groupe protecteur des alcools 670  
*t*-Bu, *t*-butyle *voir tert*-butyle  
TCP 480  
température, utilité de -78°C 253  
effet sur la constante d'équilibre 248-9  
effet sur les vitesses de réaction 250-3, 257, 266  
TEMPO (N-oxyde de 2, 2', 6, 6'-tétraméthylpipéridine) 975  
tension allylique 866  
tension artérielle, enzyme de contrôle de la — 1140-1  
tension de cycle 366-8  
effet sur la fréquence d'élongation IR du carbonyle 413  
effet sur la vitesse de formation des cycles 806-7  
effet sur l'hybridation des orbitales 413  
entraînant des réactions d'ouverture de cycle 793-4  
entraînant des réarrangements 944-5  
et qualité de groupe partant 351-2  
tension de l'angle de liaison, effet Thorpe-Ingold sur l'— 808-10  
tension transannulaire, dans les cycles moyens 807  
tension, dans les cycles 366-8  
térébenthine 1164  
terminaison, des réactions radicalaires 572-3  
termite, mécanisme de défense 501, 623, 624  
phéromone du — 685  
térolidine 702  
terpènes 1156, 1164-7  
terpénoides 274  
*tert*-butanol, spectre de RMN-<sup>13</sup>C 62  
comme solvant 1123  
dans la réaction d'élimination E1 383-4  
réaction avec HBr dans la synthèse du bromure de *tert*-butyle 329  
réaction avec les thiols dans la synthèse des sulfures 336  
*tert*-butylamine, spectre de RMN-<sup>1</sup>H 283  
*tert*-butylate de potassium, comme base pour l'addition conjuguée cinétique 607  
comme base dans les éliminations E2 386  
pK<sub>a</sub> du — 213  
*tert*-butylate, comme base dans l'élimination E2 *voir aussi tert*-butylate de potassium  
*tert*-butylcyclohexanol 311, 797  
*tert*-butyldiméthylsilyl *voir* TBDMS  
*tert*-butyldiphénylsilyl *voir* TBDPS  
*tert*-butyle, cation, spectre de RMN-<sup>1</sup>H et -<sup>13</sup>C 940-1  
bromure de —, par réaction du *tert*-butanol avec HBr 329

dans la réaction d'élimination E2 382-3  
ester de —, comme groupement bloquant dans la synthèse du pyrrole 761  
comme groupe protecteur 556  
coupure S<sub>N</sub>1 de l'— 598  
utilisation pour éviter l'auto-condensation de Claisen 589  
éther de — et de méthyle, spectre de RMN-<sup>1</sup>H 61  
groupement — 27  
effet sur la conformation des cyclohexanes 377-8  
spectre de RMN-<sup>1</sup>H 273-4  
hydroperoxyde de —, comme oxydant 91, 1120-2  
*tert*-butyloxycarbonyl *voir* Boc  
*tert*-butylthiol 4, 283  
Térylène (polyester) 210  
TES (triéthylsilyl), comme groupe protecteur des alcools 670  
testostérone 25, 1167  
tétracarbonylferrate, complexe acyle de fer à partir du — 1076  
tétraédrane 420-1  
tétrahydrofuranne *voir* THF  
tétrahydropyranne 479 *voir aussi* THP  
effet anomère dans le — 802-3  
synthèse par réaction de fermeture de cycle 805  
tétrahydropyrannyle *voir* THP  
tétrakistriphénylphosphinepalladium(0) [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] 12, 1072  
tétraline, à partir du naphthalène 161  
tétralone, synthèse régiosélective de la — 568  
2, 2', 6, 6'-tétraméthylpipéridine (TMP) 793  
N-oxyde de — (TEMPO) 975  
tétraméthylpipéridure de lithium 588, 793  
tétraméthylsilane (TMS), en RMN-<sup>1</sup>H 55-6, 270  
tétrazole, comme substitut d'acide carboxylique en chimie médicale 744, 774  
analyse rétrosynthétique du — 774  
par cycloaddition [3+2] de l'azoture et du nitrile 774, 904  
pK<sub>a</sub> du — 744  
structure et tautomérie 725, 744  
utilisation dans l'oléfine de Julia en une étape 687-8  
tétradon, poison du — 790  
tétradotoxine, structure de la — 790  
tétroxyde d'osmium (OsO<sub>4</sub>), comme catalyseur pour DA 1123-6  
cycloaddition avec les alcènes 905-6 *voir aussi* dihydroxylation  
TFAE (2,2,2-trifluoro-1-(9-anthryl)éthanol) 1111-12  
thé Earl Grey, arôme du — 948  
théobromine 1137  
thérapie antirétrovirale extrêmement active (HAART) 1171  
thérapie combinée, dans le traitement du SIDA 1171  
thermodynamique, deuxième principe de la — 246  
thermodynamique, résumé des principes 249  
THF (tétrahydrofuranne) 39, 794  
dans les complexes des énolates de lithium 625-6  
décomposition par les organométalliques 253, 795  
ouverture du cycle du — 794

- 1,2,5-thiadiazole 752, 785  
thiazoles 725, 751, 771-2  
thiénamycine 813-17  
thiiranium *voir* épisulfonium  
thioacétals 657, 661-2 *voir aussi* dithianes  
  du glucose 1144  
  hydrolyse des — 663  
  pour éliminer les groupements carbonyle 540  
thioacétate, comme nucléophile en  $S_N2$  355  
thioamide 772  
thioate, anion 657, 658  
thiocarbonyle, composés en stabilité des — 662  
thioester *voir* sulfure 659  
thioesters 355  
  comparaison avec les esters 1153  
  de la coenzyme A 1152-3  
thiol 27, 657-8  
  dans le glutathion 1140  
  réaction avec l'époxyde 121-3  
  sulfure à partir du — 336  
thiolate, anion 659  
  addition conjuguée sur les nitroalcènes 904  
  dans la substitution nucléophile aromatique 517  
  dans le réarrangement de Payne 938-9  
thiols 4  
  à partir de sulfure d'hydrogène et d'alcènes 434-5  
  comme nucléophiles 354-5  
  dans l'addition conjuguée 500-1, 506-8, 582  
  oxydation en disulfures 1140  
thiophène 735-7  
  à partir de composés 1,4-dicarbonylés 759  
  désulfuration 737  
  oxydation du — 739  
  réaction avec le butyllithium 737  
  réaction de substitution électrophile aromatique 735, 737  
  régiosélectivité des réactions du — 735  
  sulfone 739  
  sulfoxyde 739  
thiophènesaccharine, synthèse 582  
thiophile 918  
THP (tétrahydropyranne, -yle) 469, 550-1, 794  
thréonine 554  
thromboxane 714, 1156, 1162  
  antagoniste du — 705  
thujone 1156  
thymidine 1138  
thymine 1136  
thymoxamine, synthèse 521-2  
TIPS (triisopropylsilyle), comme groupe protecteur des alcools 670  
titane, alcoolate, dans l'époxydation asymétrique de Sharpless 1120-2  
  tétrachlorure de —, comme acide de Lewis 595, 609, 626, 676  
  tétraisopropylate de —, comme acide de Lewis 1122  
  utilisation du — dans la réaction de McMurry 982-3  
TMP (2,2,6,6-tétraméthylpipéridine) 793  
TMS *voir* triméthylsilyle, triméthylsilane  
TNT (2,4,6-trinitrotoluène) 30, 176  
tolmétine, synthèse 734  
toluène 37  
  bromation du — 484-5  
  protonation du — 485  
  sulfonation et chlorosulfonation du — 485-6  
toluènesulfinate, comme groupe partant 344, 349, 380, 390-1, 664, 948  
toluènesulfonates (tosylates), synthèse à partir des alcools 349, 403  
  comme agents alkylants 596  
toluènesulfonyle, azoture de — 1006-7  
  chlorure de — (chlorure de tosyle, TsCl) 344, 349, 658, 659  
topanol 61-2, 354  
tosylate d'alkyle, comme agent alkylant 896  
tosylhydrazine dans la fragmentatino d'Eschenmoser 965  
tosylhydrazone 965, 1007-8  
toxine de l'araignée, synthèse 236-7  
TPAP (perruthénate de tétra-*n*-propylammonium) 545  
traitement des ulcères, cimétidine 178-80  
tranquillisants 793  
*trans*-alcènes *voir* alcènes, *trans*  
*trans*-cycloheptène 679  
*trans*-cyclooctène 679  
*trans*-décane 378-9, 381, 841  
transestérification 209-10  
transfert de proton, autres mécanismes du — 136  
  au cours de l'énolisation 450-1  
  dans les intermédiaires tétraédriques 201-2  
  vitesse du — 257-8  
transfert électronique 973  
*trans*-hexatriène, conformations du — 145  
transmétallation 189, 218, 1083-8  
*trans*-rétinal, spectre de RMN- $^{13}C$  409  
*trans*-stilbene, dihydroxylation asymétrique du — 1124  
triacétoxyborohydrure de sodium 234  
trialkylboranes 446  
triangle de Pascal, et dédoublement en RMN- $^1H$  291  
trianions, réactions chimiosélectives des — 547  
1,3,5-triazine, structure et conformation 804  
triazole,  $pK_a$  743  
  réaction avec l'époxyde 743  
triazoles 725  
  dans les fongicides 11  
  par des cycloadditions [3+2] 775  
  propriétés acido-basiques des — 743  
  tautomérie des — 743  
  1,2,3- —, synthèse, à partir d'azoture et d'alcyne 776  
  1,4-disubstitué, synthèse sélective des — 775  
tribromure de phosphore ( $PBr_3$ ), dans la synthèse des bromures d'alkyle 248  
tribromure de pyridinium 731  
trichloroacétaldéhyde, hydratation du — 134-5  
trichloroacétate de sodium, dans la synthèse du dichlorocarbène 1009  
2,4,6-trichlorophénol 480  
trichlorure d'aluminium, comme électrophile 113-14  
  catalyseur de la substitution électrophile aromatique, 474, 477, 493-4  
  comme acide de Lewis catalyseur 180-1, 676  
triènes, cycloaddition des — 894  
  fermeture de cycle électrocyclique des 922-3  
triéthylamine,  $pK_a$  de la — 174, 791  
triéthylsilane, comme réducteur 668, 1175-6  
triéthylsilyle *voir* TES  
triflates de silyle 670  
2,2,2-trifluoro-1-(9-anthryl)éthanol (TFAE) 1111-12  
trifluorométhylbenzène, nitration du — 487  
trifluorométhyle, groupement 487, 519  
trifluorure de bore, comme électrophile 113-4, 117  
  complexes du — 794  
triglycérade 1148  
triisopropylsilyle *voir* TIPS  
triméthoprim 770-1  
triméthylèneméthane 1091-2  
triméthylphosphite, comme nucléophile pour le soufre 918  
triméthylsilylacétylène 671-2  
triméthylsilyle (TMS), comme groupe protecteur 670  
  comme «super-proton» 671-3  
  chlorure de —, comme électrophile 466-7  
  dans les réactions d'addition conjuguée 508  
  pour la formation des éthers d'énol silylés 626, 670  
  utilisation dans la réaction acyloïne 983-4  
  utilisation pour le piégeage des énolates 632  
  triflate de —, comme acide de Lewis avec les allylsilanes 676  
triméthozine, synthèse 791  
2,4,6-trinitrophénol (acide picrique) 176  
2,4,6-trinitrotoluène *voir* TNT 176  
trioxyde de soufre, substitution électrophiles aromatique par le — 485-6  
triphénylméthyle *voir aussi* trityle 337  
  anion — 643  
  radical, et dimère 973-5, 979  
triphénylméthylsodium, comme base 643  
triphénylphosphine, comme nucléophile en  $S_N2$  358  
  dans la réaction de Mitsunobu 349-51  
  dans la réaction de Wittig 237  
  dans la synthèse des chlorures secondaires allyliques 577-8  
  oxyde de —, comme sous-produit de la réaction de Wittig 238  
  pour la réduction des azotures 354, 1176  
  pour la réduction des ozonides 443, 907  
  pour provoquer l'insertion de Co dans les ligands des métaux de transition 1076  
triples liaisons carbone-carbone *voir* alcynes  
  région des — dans le spectre IR 65, 69  
  stabilité et acidité 188  
triplet (codon) 1139  
triplet, en RMN- $^1H$  589-92  
tri-*sec*-borohydrure de potassium *voir* K-sélectride  
tri-*sec*-butylborohydrure de lithium *voir* L-sélectride  
trisorol B 1086  
tritium ( $^3H$ , T), come marqueur radioactif 1037  
Triton B (hydroxyde de benzyltriméthylammonium) 312  
trityle  
  cation (cation triphénylméthyle) 337  
  chlorure de — ( $TrCl$ ), réaction avec les alcools primaires 337  
tropinone 1157-8  
truffe, parfum de la — 4, 657

tryptophane 13, 554, 755, 1154  
 comme précurseur des alcaloïdes indoliques 745  
 structure radiocristallographique 20  
 TsCl *voir* chlorure de toluènesulfonyl  
 TsDPEN, comme ligand chiral 1115-17  
 TsOH *voir* acide toluènesulfonique  
 tyrosine 554, 1154  
 alcaloïdes à partir de — 1159-61  
 dans la synthèse de la l-dopa 954

## U

umpolung 720  
 Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée *voir* IUPAC  
 univers, nombre d'atomes dans l'— 250  
 uracile 754, 1136  
 UV *voir* ultraviolet

## V

valérate d'isopentyle, parfum du — 31  
 valine 554, 1104  
 auxiliaire chiral à partir de la — 1108  
 Valium 326, 793  
 vanadyle, acetoacétionate de — 850-1  
 vancomycine 308, 1142  
 vanilline 9  
 spectre de RMN-<sup>13</sup>C 409  
 variation structurelle, pour la détermination des mécanismes réactionnels 1034, 1036, 1040-8  
 venlafaxine 745-16  
 ver à soie, phéromone du — 692  
 vernolépine 508  
 vert Monastral 9  
 Viagra 723, 768-70  
 VIH (virus d'immunodéficience humaine) 1170  
 médicaments pour le traitement du — 1056-7, 1123, 1125, 1138, 1142  
 Villiger, V. 953  
 vin, produit chimique responsable du goût du vin bouchonné 790  
 vin rouge, resvératrol du — 1164  
 bienfaits pour la santé du — 6, 1164  
 vinaigre 28  
 vinyle, groupement, constances de couplage dans le — 299-300, 293-4, 295  
 halogénures de —, élimination pour donner des alcynes 398  
 à partir des 1,2-dibromoalcènes 398  
 vinylique, alcool 456-7  
 cation —, structure et réactions 264  
 époxydes —, synthèse et réactivité 1090  
 vinyllogue 512  
 vinylsilanes, orbitales moléculaires des — 674  
 alcènes à partir des — 673-4  
 par réduction des alcynylsilanes 683  
 virus d'immunodéficience humaine *voir* VIH  
 virus H1N1 1174-5

virus polio, médicament 708  
 vision, chimie de la — 681  
 vitamines  
 A, analyse rétrosynthétique et synthèse 708, 915  
 B<sub>12</sub> 38  
 B<sub>6</sub> 235  
 C (acide ascorbique) 6, 1141, 1146  
 acidité de la — 458-9  
 spectre de RMN-<sup>1</sup>H 275  
 D, biosynthèse 922, 927  
 D<sub>2</sub> 921, 927  
 E, piège à radicaux 975  
 vitesse de réaction 250-66  
 effet du pH 262-3  
 effet des solvants 255  
 intramoléculaire par rapport à intermoléculaire 938  
 substitution nucléophile, effet de la participation sur la — 931-2  
 formation des cycles et relation avec la taille 806-7  
 S<sub>N</sub>1 et S<sub>N</sub>2, facteurs affectant la — 331-2, 347-8  
 comparaison 345-6  
 vitesse de rotation des liaisons, relations avec les barrières d'énergie 363  
 vitesses et spectroscopie 374  
 vivalan, structure et synthèse 612  
 Vollhardt, K. P. C. 548  
 von Liebig, Justus 950

## W

Watson, James D. 1137  
 Weinreb, S. M. 219  
 amides de — (N-méthoxy-N méthylamides) 219, 1112  
 Wilkinson, G. 1084, 1117-18  
 catalyseur de — 1074, 1117-18  
 Wittig, Georg 237  
 réaction de — 237-8, 570, 689-93  
 en analyse rétrosynthétique 720  
 exemples de — 628, 1121  
 stéréosélectivité et mécanisme 689-93  
 réactifs de —, comme équivalents spécifiques d'énol 627  
 Woodward, Robert 892

## X

X, abréviation pour halogène 30  
 xanthine oxydase 751  
 xanthine, oxydation en acide urique 751  
 XantPhos 1093  
 xylène, comme solvant 358  
 xylose 316

## Y

ylure 237  
 de l'attaque d'un carbène sur un doublet libre 1023  
 de phosphore, dans l'aldolisation 627, 628  
 dans la réaction de Wittig 237, 689-93

de soufre, pour la formation des époxydes 665-7  
 stabilisé et non-stabilisé 689-93  
 ylures d'azométhine 929  
 ylures de sulfoxonium 667-8  
 ylures non-stabilisés 689-91, 693  
 ylures stabilisés 689-90, 691-3

## Z

Z/E-alcènes, calcul de la différence d'énergie entre les — 265  
 Z-alcènes *voir* alcènes  
 Zantac *voir* ranitidine  
 zéolithe 226  
 zigzag, dessin des chaînes carbonées 18-19  
 zinc, comme réducteur 494, 658-9, 899, 902  
 carbénoïde de —, dans la réaction de Simons-Smith 1009, 1017  
 dérivés organométalliques du — 189  
 énolates de —, réaction de cycloaddition [4+3] des — 893-4  
 formation des — 631  
 Zovirax *voir* acyclovir  
 zwitterion 167, 174  
 de la glycine, spectre de RMN-<sup>1</sup>H 284-5



Clayden | Greeves | Warren

# Chimie organique

## Une présentation innovante

Cet ouvrage présente aux étudiants de premier cycle la chimie organique de façon à la fois innovante et séduisante. Fondé sur une approche raisonnée des grands principes de cette discipline par les types de mécanismes et les familles de réactions plutôt que sur une accumulation de connaissances purement factuelles, ce livre doit son efficacité pédagogique à la rigueur de la présentation et du développement des connaissances qui conduisent l'étudiant des principes fondamentaux aux réactions essentielles et à leurs applications dans les domaines les plus divers.

## Une 2<sup>e</sup> édition refondue

Dans cette nouvelle édition, l'organisation des chapitres a été modifiée pour améliorer l'approche et la cohérence de l'ensemble, la plupart des chapitres ont été réécrits pour y inclure de nouvelles explications et de nouveaux exemples. Ainsi les chapitres traitant de domaines qui ont considérablement avancé dans les dix dernières années, comme la chimie organométallique et la synthèse asymétrique, ont subi la révision la plus importante.

- En début de chapitre un encadré qui trace le fil rouge de la matière
- Concepts clés repris dans un encadré dans la marge
- Des encadrés bleus avec des informations supplémentaires sur la matière vue
- Des notices bibliographiques à la fin du chapitre

## Des outils pédagogiques

Des illustrations très claires avec une utilisation didactique de la couleur, une écriture soignée des mécanismes de réaction et des dessins réalistes des molécules, fondés sur l'utilisation des méthodes physiques les plus modernes de détermination des structures, permettent aux étudiants de passer très logiquement des concepts de base à des concepts encore inconnus, en les encourageant moins à savoir qu'à comprendre et à comprendre pourquoi, tout en évitant les affirmations dogmatiques.

Des exemples nombreux, pris de préférence dans la chimie la plus récente de la synthèse des médicaments et dans la chimie du vivant, illustrent l'importance de la chimie organique dans la vie quotidienne.

De nombreuses aides à l'apprentissage telles qu'une utilisation souple et efficace de la couleur, des encadrés qui soulignent, expliquent ou illustrent un point particulier organisent la lecture du texte.

## Traduction de la 2<sup>e</sup> édition anglaise

André Pousse, est Maître de conférences à l'Université de Strasbourg, il enseigne la chimie générale et la chimie organique en premier, deuxième et troisième cycles. Il est le directeur de la filière chimie du DEUG et également directeur du Centre de Formation des Moniteurs de l'Enseignement Supérieur.

ISBN : 978-2-8041-7441-5



CLAYDEN