

# Compilation des figures, schémas, tables et tableaux

Chapitre	Page
<b>1 Modèles de représentation de la liaison chimique</b>	
Tableau 2 : Classification de Mendeléïev	2
Tableau 2.2.1 : Potentiel de première ionisation de quelques éléments (eV)	3
Tableau 2.3.3 : Potentiels d'ionisation, affinités électroniques et électronégativités	5
Tableau 2.3.4 : Quelques électronégativités de groupe	6
Figure 4.1 : Vues d'artiste des graphes des fonctions $\varphi_{n,l,m}$ des orbitales 1s et p	11
Figure 4.2.1 (a) : Diagramme d'orbitales moléculaires du dihydrogène	12
Figure 4.2.1 (b) : Diagramme d'orbitales moléculaires du fluorure d'hydrogène	12
Figure 4.2.2.1 : Diagramme de construction approché des orbitales moléculaires du fluorure d'hydrogène (molécule orientée selon l'axe Oy)	14
Figure 4.2.2.2 (a) : Diagrammes d'interactions entre orbitales atomiques du lithium et de l'hydrogène	14
Figure 4.2.2.2 (b) : Diagramme complet d'interactions entre orbitales atomiques du lithium et de l'hydrogène (molécule orientée selon l'axe oy)	15
Figure 4.2.2.2 (c) : Quelques différences d'énergie entre orbitales atomiques	15
Figure 4.3.2 (a) : Construction d'une molécule d'éthène à partir de deux méthylènes diradicalaires (électrons non appariés)	17
Tableau 4.3.2 (b) : Schéma de construction des orbitales moléculaires de l'éthène	17
Tableau 4.3.3 : Schéma de construction des orbitales moléculaires de l'acétylène	17
Figure 4.3.5 (a) : Effet mésomère donneur d'un oxygène d'éther sur une double liaison éthylénique	18
Figure 4.3.5 (b) : Effet mésomère attracteur d'un oxygène de carbonyle sur une double liaison éthylénique	18
Tableau 4.3.5.3 : Eléments de comparaisons entre différentes liaisons carbone-hétéroatome, C-X	19
Tableau 4.3.5.5 : Effets électroniques relatifs de quelques groupements et fonctions usuels	21
Figure 4.4.1 : Orbitales moléculaires de l'eau	22
Figure 4.4.2 : Diagramme d'orbitales moléculaires de méthylène	23
Figure 4.4.3 : Diagramme d'orbitales moléculaires du radical méthyle	23
Figure 4.4.4 : Diagramme d'orbitales moléculaires du méthane	24
Figure 4.4.5 : Diagramme d'orbitales moléculaires de l'éthène	24
Figure 4.4.6.1 : Interactions entre les orbitales moléculaires du méthyle et du méthylidényle	25
Figure 4.4.6.2 : Effet du groupe méthyle sur une double liaison éthylénique	25
Figure 4.5.1 : Evolution de l'énergie des orbitales en fonction de la valeur de leur recouvrement et du mode de calcul	27
Tableau 4.5.4 (a) : Exemples d'intégrales coulombiennes et de résonance pour divers hétéroatomes	29
Tableau 4.5.4 (b) : Exemples d'intégrales coulombiennes et de résonance	29
Figure 4.5.6.1 : Diagrammes d'énergies comparés des orbitales moléculaires de l'éthène et du méthanal	31
Figure 4.7.1.1 (a) : Représentation spatiale de la molécule de diborane	32
Figure 4.7.1.2 : Représentation spatiale de la structure dimère du diméthylcuprate de lithium	33
Figure 4.7.2 : Structures de la protéine du blanc d'œuf en fonction de la température	33
Tableau 4.7.5 (a) : Equilibre cryptophane $\underline{1}$ - chloroforme dans le tétrachloro-1,2-didéutéroéthane à 293 K	35
Schéma 4.7.5 (b) : Diagramme de rayons X du complexe d'inclusion(R)-1,1'-binapht-2-ol - chlorure de (-)-N-benzylcinchonidinium	36
Tableau 4.8 : Energie et longueur de quelques liaisons	36
Rayons de van der Waals (R) et de covalence (r) de quelques éléments <sup>17</sup> (en picomètres)	37
Vue 5 (a) : Vue d'une des deux unités cyclotrivéatrylène constituant un cryptophane	38
Vue 5 (b) : Vue d'un barreau de la cage(-O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O-) du même cryptophane	38
Vue 5 (c) : Modèle éclaté de l'unité cyclotrivéatrylène vue de dessus dans la vue 5 (a)	38
Vue 5 (d) : Modèle de Dreiding d'une molécule cage hypothétique	38
Vues 6 (a) et 6 (b) : Représentation à l'aide d'un logiciel ChemDraw <sup>1</sup> du 2-fluoro-3-chloro-5-bromo-6-iodotoluène	39
Graphismes usuels pour représenter les différents types de liaisons	39
Représentation de Cram de la molécule de propane dans sa conformation <sup>G</sup> la plus stable	39
Représentation de Newman de la molécule de propane dans sa conformation <sup>G</sup> la plus stable	40
Représentation cavalière de la molécule de propane dans sa conformation <sup>G</sup> la plus stable	40
Représentation du D-Glucose en projection de Fischer	40

## 2 Nomenclature des composés organiques

Tableau 1 : Exemples de noms triviaux ou semi-systématiques en usage	43
Tableau 1.1 (a) : Ce nom est utilisé pour désigner cette structure et construire le nom des composés obtenus par substitution d'atomes d'hydrogène par d'autres éléments	44
Tableau 1.1 (b) : Ce nom est utilisé pour désigner cette structure et construire le nom des composés obtenus <i>exclusivement</i> par substitution d'atomes d'hydrogène du cycle par d'autres éléments	44
Tableau 1.1 (c) : Ce nom est utilisé pour désigner cette structure, mais pas pour construire le nom de composés obtenus par substitution d'atomes d'hydrogène par d'autres éléments	44
Tableau 1.1 (d) : Noms de radicaux conservés quelque soit la substitution	45
Tableau 1.1 (e) : Noms de radicaux conservés <i>exclusivement</i> après substitution d'atomes d'hydrogène du cycle	45
Tableau 1.1 (f) : Noms <i>exclusivement</i> utilisés pour désigner ces radicaux non substitués	45
Tableau 1.2 : Hétérocycles dont les noms triviaux demeurent en usage	45
Tableau 1.3 : Alcools, éthers-oxydes et amines dont les noms triviaux ou semi-systématiques demeurent en usage	45
Tableau 1.4 : Ce nom est utilisé pour désigner cette structure, mais pas pour construire le nom de composés obtenus par substitution d'atomes d'hydrogène par d'autres éléments	46
Tableau 1.5 : Composés carbonylés dont les noms triviaux ou semi-systématiques demeurent en usage	46
Tableau 1.6 (a) : Ce nom est utilisé pour désigner cette structure et construire le nom des composés obtenus par substitution d'atomes d'hydrogène par d'autres éléments	46
Tableau 1.6 (b) : Ce nom est <i>exclusivement</i> utilisé pour désigner cette structure	46
Tableau 2.1.1 : Nom des vingt-quatre premiers alcanes non ramifiés (normaux)	47
Tableau 2.5.2 : Noms de quelques ions positifs fréquemment rencontrés en chimie organique	50
Tableau 2.5.3 : Noms de quelques ions négatifs fréquemment rencontrés en chimie organique	50
Tableau 2.5.4 : Noms de quelques radicaux rencontrés en chimie organique	50
Tableau 2.6.1 (a) : Liste des fonctions susceptibles d'être retenues comme fonction principale	51
Exemples de noms construits à l'aide du tableau 2.6.1 (a)	52
Tableau 2.6.1 (b) : Liste des fonctions non susceptibles d'être retenues comme fonction principale	52

## 3 Analyse conformationnelle

Figure 2 : Variation de l'énergie de la molécule d'éthane en fonction de la valeur de l'angle dièdre H-C-C-H	55
Figure 4 : Variation de l'énergie de la molécule de butane en fonction de la valeur de l'angle dièdre Me-C-C-Me	57
Tableau 6 : Energies relatives des conformations gauche et anti des 1,2-dihaloéthanés, X-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -X, en phase gazeuse	57
Graphe 7 (a) : Energies relatives des conformations du fluorométhoxyméthane gazeux	59
Tableau 7 (b) : Exemples de valeurs calculées de la stabilisation liée à un effet anomère	59
Figure 8 : Energies relatives des différentes conformations du cyclohexane	60
Tableau 9 (a) : Différence d'énergie de Gibbs ( $-\Delta G^\circ$ ) <sup>1</sup> entre les conformations équatoriales et axiales de cyclohexanes diversement substitués	61
Tableau 9 (b) : Relation entre la composition à l'équilibre et la différence d'énergie de Gibbs à 298 K	61
Tableau 10 : Comparaison des différences d'énergie de Gibbs ( $-\Delta G^\circ$ ) entre les conformations équatoriales et axiales de cyclohexanes et de 1,3-dioxanes diversement substitués	62
Schéma 11 : Equilibre entre les formes anomères $\alpha$ et $\beta$ du D-glucose	62
Schéma 16 : Structures secondaires et tertiaires des polypeptides et des protéines, hélices $\alpha^{1,2}$ et feuilletts $\beta$	65

## 4 L'isomérisme stérique ou stéréoisomérisme

Eléments de symétrie, symboles associés et opérations de symétrie	68
Groupes ponctuels de symétrie auxquels appartiennent les molécules chirales	70
Groupes ponctuels de symétrie auxquels appartiennent les molécules achirales	70
Températures de fusion (°C) comparées de deux paires de diastéréoisomères	81
Figures 8.1 (a) et (b) : Propriétés spectrales comparées de deux paires de diastéréoisomères : Z- et E-Stilbènes (1,2-diphényléthènes) (IR <sup>2</sup> ) (en haut : Z) et RMN <sup>3</sup> (à gauche : E)	82
Figure 8.1 (c) : cis- et trans- Cyclohexane-1,2-diols (en haut : cis) (IR <sup>2</sup> )	82
Figures 8.2.2 (a) et (b) : Spectres IR <sup>1,2</sup> des acides (±)- et (+)- mandéliques <sup>3</sup> (à gauche) et des (±)- et (+)- thréonines	83

Tableau 8.2.3 (a) : Oxydation des ( <i>R</i> )- et ( <i>S</i> )- 1-deutéroéthanol par le nicotinamide adénine dinucléotide	84
Tableau 8.2.3 (b) : Odeur dominante et seuil de détection olfactive de composés importants pour la parfumerie	85
Figure 8.2.4.1 (a) : Exemples de diagrammes de phases <i>solide / liquide</i> pour des couples d'énantiomères	87
Figure 8.2.4.1 (b) : Demi-diagrammes binaires des acides <i>R</i> et <i>S</i> mandéliques [(a)] et 2-(napht-1-oxy)propioniques [(b)]	88
Figure 8.2.4.1.1 : Schéma de principe d'une cristallisation préférentielle semi-continue	89
Figure 8.2.4.1.2 : Dédoublément d'un conglomerat par <i>cristallisation préférentielle</i>	90
Figure 8.2.4.1.3 : Diagramme binaire des acides mandéliques <i>R</i> et <i>S</i>	91
Figure 8.2.4.2.1 : Diagramme ternaire acide <i>dl</i> -mandélique, (-)-éphédrine et éthanol à 95 %	93
Tableau 8.2.4.2.2 : Agents de dédoublement et fonctions chimiques concernées	93
Schéma 8.2.4.2.3 (a) : Dédoublément du (±)-hexahélicène à l'aide d'un complexe d'inclusion	94
Schéma 8.2.4.2.3 (b) : Dédoublément du (±)-1,1'-binapht-2-ol à l'aide d'un complexe d'inclusion	94
Schéma 8.2.4.2.3 (c) : Dédoublément classique du (±)-1,1'-binapht-2-ol à l'aide d'un sel de (+)-cinchoninium	95

## 5 La détermination des structures

Tableau 2.1 : Techniques microanalytiques de dosage des éléments usuels en chimie organique	98
Processus de formation des ions-radicaux moléculaires et des ions quasi-moléculaires	98
Tableau 2.3 : Masses atomiques des isotopes des principaux éléments entrant dans la composition des molécules soumises en routine à la spectrométrie de masse	99
Exemples de molécules dont le degré d'insaturation est nul	100
Exemples de calculs de degrés d'insaturation	100
Domaines du rayonnement électromagnétique utilisés en spectroscopie	100
Tableau 4.1.2 : Plages caractéristiques d'absorption du rayonnement infrarouge pour quelques familles de composés organiques	101
Tableau 4.2.3 (a) : Exemples de nombres d'onde <sup>1</sup> pour la vibration d'élongation de doubles liaisons éthyléniques diversement substituées	103
Tableau 4.2.3 (b) : Exemples de nombres d'onde <sup>1</sup> pour la vibration d'élongation de doubles liaisons C=O de diverses cétones	103
Schémas 4.2.4 (a) : <i>Un spectromètre Raman du XXI<sup>e</sup> siècle</i>	104
Figures 4.2.4 (b) et (c) : Deux spectres Raman du bromochlorofluorométhane	106
Figures 4.2.5.1 (a) <sup>1,2</sup> et (b) <sup>1,3</sup> : Diagrammes concentration = f(temps) pour l'hydrogénation du 2-nitrochlorobenzène	107
Figure 4.2.5.1 (c) <sup>1</sup> : Suivi par spectrométrie Raman de l'hydrogénation du 2-nitrochlorobenzène	107
Figure 4.2.5.2 (a) : Portion du spectre Raman d'un mélange de styrène et d'acrylate de butyle avant et après polymérisation	108
Figure 4.2.5.2 (b) : Suivi par spectroscopie Raman de la polymérisation radicalaire d'un mélange de styrène et d'acrylate de butyle	108
Figures 4.2.5.3 (a) <sup>1,2</sup> et (b) <sup>3</sup> : Absorptions Raman des trois sous-structures éthyléniques pouvant apparaître lors d'une polymérisation quand le buta-1,3-diène est l'un des comonomères	109
Figure 4.2.5.3 (c) <sup>1</sup> : Spectre Raman d'un latex d'hévéa	109
Niveaux énergétiques du dipôle magnétique pour les noyaux de spin 1/2 ( <sup>1</sup> H, <sup>13</sup> C, <sup>15</sup> N, <sup>19</sup> F, <sup>31</sup> P)	110
Tableau 5.1.1 : Quelques nucléides susceptibles de donner lieu, ou pas, au phénomène de résonance magnétique nucléaire	111
Variation des populations de noyaux $N_\alpha$ et $N_\beta$ en fonction de la valeur du champ magnétique $B_0$ à 300 K	111
Figure 5.1.2 : Conséquences de l'anisotropie magnétique de la triple liaison C≡C, des doubles liaisons C=C et C=O et de la liaison simple C-C	112
Tableau 5.1.3 (a) : Plages de déplacements chimiques des principaux types de protons de molécules organiques relativement au tétraméthylsilane (TMS) ( $\delta = 0$ )	113
Tableau 5.1.3 (b) : Plages de déplacements chimiques des principaux types de carbones 13 de molécules organiques relativement au tétraméthylsilane (TMS) ( $\delta = 0$ )	114
Figure 5.1.4.2 (a) : Exemples de couplages entre des noyaux A et X de spin 1/2	115
Figure 5.1.4.2 (b) : Quelques valeurs de constantes de couplage <sup>3</sup> J remarquables	116
Figure 5.1.6.1 : Précessions incohérentes des vecteurs moments magnétiques $\mu$ pour divers noyaux 1, 2, 3, ... de type <i>i</i> dans les états énergétiques $\alpha$ ou $\beta$	117
Figure 5.1.6.4 (a) : Orientation de la magnétisation macroscopique de l'échantillon	118

Figure 5.1.6.5 : Décroissance libre de l'induction (F.I.D.) et sa transformée de Fourier pour la 4'-méthyl-acétophénone	119
Figure 5.1.6.6 : Allure du spectre de RMN <sup>1</sup> H de la [3.3.3]propella-2,8,9-trione en fonction de la valeur du champ magnétique $B_0$ de l'appareil	120
Figure 5.3 : Structure de rayons X (diagramme ORTEP) du(±)-1-acétyl-1-méthyl-2-[(Z)-1-iodomercuri-2,2-diméthyl-2-silapropylidène]cyclopentane	122
Pouvoirs rotatoires spécifiques du (R)-1-(naph-1'-yl)naph-2-ol	123
Fig. 5.4.3 (a) et (b) : Spectres Raman expérimentaux et calculés des (±)- et (R)-(-)- bromochlorofluorométhane	124
Figure 5.5 : Exemple de dosage d'énantiomères à l'aide d'un complexe d'euporium énantiopur	125

## 6 Réactions et réactivité chimique

Figure 1 : Transformation spontanée et transformation provoquée	127
Tableau 2.5 : Contributions des termes enthalpiques et entropiques d'activation dans la détermination des constantes de vitesses de réaction à 298 K, pour une réaction unimoléculaire	131
Relation graphique entre le terme préexponentiel, $A$ , de l'équation d'Arrhénius et l'entropie d'activation	131
Figure 2.6 : Diagrammes énergie potentielle = f(chemin réactionnel) de la dimérisation du cyclopentadiène	132
Figure 2.6.2 : Représentations graphiques microscopiques et macroscopique <sup>1</sup> des réactions du butane avec le difluor et le dioxygène	133
Tableau 2.6.3.2 : Relation entre énergie d'activation, constante de vitesse de dimérisation du cyclopentadiène à 20 °C et permittivité relative ( $\epsilon_r$ ) du milieu	134
Figure 2.6.3.3 : Exemples de diagrammes énergie potentielle / chemin réactionnel pour une substitution nucléophile monomoléculaire et une substitution électrophile aromatique	134
Figure 2.7.1 : Diagrammes d'énergies de Gibbs pour deux réactions compétitives <i>irréversibles</i>	136
Tableau 2.7.2 : Constantes de vitesse de cycloaddition / cycloréversion <sup>1</sup> pour le système furane / anhydride maléique (en L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ou L s <sup>-1</sup> ) à 25 °C (298 K)	136
Diagramme 2.7.2.1 (a) : Réaction entre l'anhydride maléique et le furane à 298 K	137
Tableau 2.7.2.1 (b) : Quelques unes des valeurs numériques correspondant au diagramme 2.7.2.1 (a)	137
Diagramme 2.7.2.1 (c) : Réaction de l'anhydride maléique avec le furane à 308 K	138
Tableau 2.7.2.1 (d) : Quelques unes des valeurs numériques correspondant au diagramme 2.7.2.1 (c)	138
Réductions de cétones diversement substituées par le tétrahydruroborate de sodium dans l'éthanol	142
Figure 2.8.7.2 (a) : Enthalpies de Gibbs d'activation pour la réaction entre un substrat prochiral et un réactif chiral énantiopur	145
Tableau 2.8.7.2 (b) : Relation entre la différence d'enthalpies de Gibbs d'activation et l'excès énantiomérique à 298 K	145
Schéma 3.1 (a) : Interactions orbitales de plus fortes intensités entre orbitales de deux réactifs <u>A</u> et <u>B</u>	146
Schéma 3.1 (b) : Non croisement ou croisement des profils énergétiques de deux chemins réactionnels des réactifs <u>A</u> et <u>B</u>	147
Schéma 3.2 (a) : Réactions acido-basiques au sens de Brønsted(déprotonation, deutériation, protonation) et de Lewis (addition nucléophile - $A_N$ -)	147
<b>Tableau 3.2 (b) : Echelle de <math>pK_a</math> approximatifs<sup>1</sup> de divers acides organiques et inorganiques</b>	<b>148</b>
Schéma 3.3 : Positions respectives des HO ou BV de Mg <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Cl <sup>-</sup> et CH <sub>3</sub> <sup>-</sup> sur une échelle d'énergie	149
<b>Tableau 3.3.1 (a) : Quelques ions et molécules classés par ordre <i>approximatif</i> de dureté décroissante</b>	<b>150</b>
Schéma 3.3.1 (b) : Duretés relatives des anions <i>tert</i> -butylure, éthénylure et phénylure	151
Répartition des charges dans l'énolate de l'éthanal, utilisé comme modèle pour tous les énolates	152
Schéma 3.4.1 : Stabilisation des carbocations par conjugaison ou hyperconjugaison	153
Schéma 3.4.1.1 : Principales possibilités d'évolutions d'un carbocation en fonction de sa structure	154
<b>Tableau 3.4.2 (a) : <math>pK_a</math> de quelque carbures en relation avec l'hybridation et l'électronégativité, dans l'échelle de Pauling, de leurs atomes de carbone</b>	<b>154</b>
Schéma 3.4.2 (b) : Stabilisation des carbanions par conjugaison ou hyperconjugaison	155
Schéma 3.4.2.1 : Principales possibilités d'évolutions d'un carbanion en fonction de sa structure	155
Schéma 3.4.3.1 (a) : Nature des interactions entre un carboradical et une molécule en fonction du niveau énergétique relatif de leurs orbitales frontières	156
Schéma 3.4.3.1 (b) : Origines des termes d'échange pour des radicaux électrophiles ou nucléophiles	156
Schéma 3.4.3.3 : Principales possibilités d'évolutions d'un carboradical	157
Tableau 3.4.4 : Exemples de carbènes plutôt nucléophiles <sup>1</sup> ou plutôt électrophiles	158
Schéma 3.4.4.1 : Principales possibilités d'évolutions d'un carbène ou d'un carbénoïde	159

Diagramme 4 (a) : Allure du diagramme énergie potentielle = f(chemin réactionnel de l'équilibre céto-énolique) pour des valeurs croissantes de la constante d'équilibre	160
Tableau 4 (b) : Exemples de lactones macrocycliques économiquement importantes	161
Exemple d'une espèce neutre conduisant à un complexe activé présentant un moment dipolaire faible : transposition de Claisen (voir chap. 9, parag. 10.3)	161
Tableau 4.1 (a) : Vitesses relatives de la transposition de Claisen du 3-(4-méthylphénoxy)prop-1-ène, à 170 °C, en fonction de la nature du solvant	162
Tableau 4.1 (b) : Vitesses relatives de bromation du pent-1-ène, à 25 °C, en fonction de la nature du solvant	162
Exemples où l'état initial et le complexe activé comportent des ions : substitutions nucléophiles bimoléculaires	162
Tableau 4.1 (c) : Vitesses relatives de substitution du 1-bromobutane par l'azoture de sodium en fonction de la nature du solvant	162
Tableau 4.1.1.3 (a) : Pouvoir donneur ( $-\Delta H(S_D-BF_3)$ ) de quelques solvants	166
Tableau 4.1.1.3 (b) : Vitesses relatives de la transposition de Claisen du 3-(4-méthylphénoxy)prop-1-ène, à 170 °C, en fonction de la nature du solvant	166
Exemples de structures en agrégat	167
<b>Tableau 4.2</b> : Exemples de paramètres thermodynamiques ou empiriques associés à quelques solvants	<b>168</b>

## 7 Alcane, cyclane

Tableau 1 : Dissociations homolytique ou hétérolytiques d'une liaison C-H	171
Tableau 2 : Noms et propriétés physiques de quelques alcanes $C_nH_{2n+2}$	172
Préparation du méthanol selon le procédé ICI	174
Schéma 6.1.3 : Diagramme des orbitales moléculaires du dioxygène	175
Tableau 6.2 (a) : Chaleurs de combustion de quelques alcanes	175
Figure 6.2 (b) : Combustion du butane et de l'isobutane, diagrammes énergétiques comparés	176
Graphique 7.1 (a) : Stabilité thermodynamique de quelques hydrocarbures	176
Ionisation de l'isobutane en milieu « superacide »	177
Tableau 7.1 (b) : Energies de dissociation homolytique des liaisons de quelques alcanes	177
Tableau 7.2 (a) : Processus mis en œuvre dans l'homolyse thermique des alcanes	177
Tableau 7.2 (b) : Schéma de principe du processus de cokéfaction	178
Schéma 9 : Préparation de l'isooctane	179
Tableau 11.2 : Paramètres thermodynamiques des halogénations du méthane	181
Tableau 11.3 : Paramètres thermodynamiques à 298 K pour l'halogénéation des alcanes	182
Tableau 11.3.2 : Diagramme énergétique pour la chloration radicalaire de l'isobutane à 298 K	183
Tableau 11.3.3 : Diagramme énergétique pour la bromation radicalaire de l'isobutane à 273 K	183
Tableau 11.4 : Vitesses relatives de substitution des quatre types d'hydrogènes des alcanes par les halogènes à 298 K	184

## 8 Alcène, cyclène

Tableau 5.1 (a) : Chaleurs d'hydrogénation ( $-\Delta_r H^\circ$ ) de quelques alcènes	186
Tableau 5.1 (b) : Chaleurs standard de formation ( $-\Delta_f H^\circ$ ) de quelques méthylpentènes	187
Tableau 5.2 (a) : Influence de la nature des substituants sur l'énergie des orbitales moléculaires $\pi$ et $\pi^*$ des alcènes	187
Tableau 5.2 (b) : Dissociations des liaisons C-H allyliques	187
Tableau 6 : Quelques exemples d'hydrogénation d'alcènes	189
Tableau 6.1 : Isomérisations d'alcènes en présence de catalyseurs d'hydrogénation	191
Tableau 7.1 : Quelques exemples d'additions d'halogénures d'hydrogène sur des alcènes	192
Orbitales moléculaires $\pi$ et $\pi^*$ de l'éthène, du propène et du 2-méthylpropène (isobutène)	192
Diagramme 7.2 (b) : Profil <i>enthalpique</i> de l'étape de propagation de l'addition radicalaire des halogénures d'hydrogène sur un alcène (ici : l'éthène)	194
Tableau 7.2 (a) : Quelques exemples d'hydrobromation radicalaire d'alcènes	194
Tableau 8.1 (a) : Vitesses relatives d'hydratation d'alcènes catalysée par l'acide sulfurique	195
Tableau 8.2 : Quelques exemples d'oxymercuration-démércuration d'alcènes	197
Tableau 9.1 (a) : Quelques exemples d'additions de dihalogènes sur des alcènes	197
Tableau 9.1 (b) : Stéréosélectivité de l'addition électrophile du dibrome sur les stilbènes <sup>1</sup> <i>Z</i> et <i>E</i> en fonction du solvant	199
Tableau 9.1 (c) : Vitesses relatives de bromation d'alcènes diversement substitués	199

Tableau 9.2 : Quelques exemples d'hydroxyhalogénations d'alcènes	200
Exemple 9.4.2 : Emploi de la bromation allylique dans une étape d'une synthèse de la vitamine D3	204
Tableau 10.1 (a) : Vitesses relatives d'époxydation du cyclohexène par l'acide perbenzoïque dans divers solvants	204
Tableau 10.1 (b) : Quelques exemples d'époxydation d'alcènes	205
Tableau 10.1 (c) : Vitesses relatives d'époxydation d'alcènes diversement substitués	205
Tableau 10.2.1 : Quelques exemples d'époxydation d'alcènes à l'aide du réactif de Jacobsen	206
Schéma 10.2.2 (a) : Présentation <i>simplifiée</i> de la position des ligands autour du titane(IV) durant l'époxydation de Sharpless	207
Tableau 10.2.2 (b) : Epoxydations énantio- ou dia- stéréosélectives d'alcools allyliques	207
Schéma 10.2.2 (c) : Sélectivité faciale du réactif époxydant en fonction du pouvoir rotatoire du tartrate	208
Tableau 10.3.1 : <i>Syn</i> -dihydroxylation d'alcènes à l'aide du permanganate de potassium en solution aqueuse diluée	208
Tableau 10.3.2 : <i>Syn</i> -dihydroxylation d'alcènes catalysées par l'osmium(VIII)	211
Tableau 11.1 : Quelques coupures oxydantes d'alcènes en présence de periodate de sodium	212
Diagramme 11.2 (a) : Diagramme d'interactions entre plus hautes orbitales occupées et plus basses orbitales vacantes de l'ozone et d'un alcène	213
Tableau 11.2 (b) : Quelques exemples d'ozonolyses d'alcènes, suivies d'un traitement réducteur ou oxydant	215
Tableau 12 (a) : Régiosélectivité de l'addition du diborane sur quelques alcènes diversement substitués	216
Tableau 12 (b) : Régiosélectivité de l'addition du diborane sur quelques styrènes para-substitués	216
Tableau 12.1 : Régiosélectivité de l'addition de quelques alkylboranes sur des alcènes diversement substitués	217
Tableau 12.2 : Préparation d'alcools par hydroboration d'alcènes suivie d'une oxydation	218
Tableau 12.2.1 : Exemples d'hydroborations énantiosélectives d'alcènes	219
Tableau 12.3 : Exemples de protolyse et de deutériolyse de boranes	220
Tableau 13.2.4.1 : Propriétés comparées des polyéthylènes basse et haute densité	225
Tableau 14 (a) : Constantes de vitesse des homopolymérisations et de la copolymérisation du styrène et de l'acrylonitrile à 60 °C	227
Schéma 14 (b) : Réactivités comparées des radicaux 1-phényléthyle et 1-cyanoéthyle vis à vis du styrène et de l'acrylonitrile	228
Tableau 14 (c) : Constantes de vitesse des homopolymérisations et copolymérisations radicalaires de quelques monomères à 60 °C	228
Tableau 16 : Exemples d'applications de la métathèse des alcènes	230

## 9 Diènes - Polyènes

Tableau 2 : Températures d'ébullition comparées de quelques diènes et alcanes	233
Figure 3.1 (a) : Spectre UV-visible du $\beta$ -carotène	234
Figure 3.1 (b) : Couleurs complémentaires	234
Tableau 5.2 : Energies des orbitales frontières de quelques diènes-1,3 (calculées par la méthode de Hückel)	237
Tableau 8 (a) : Quelques exemples de cycloaddition [4+2]	239
Tableau 8 (b) : Vitesses relatives de quelques cycloadditions [4+2] sur le cyclopentadiène <sup>1</sup> en relation avec l'énergie des orbitales frontières des réactifs	240
Tableau 8 (c) : Vitesses relatives de quelques cycloadditions [4+2] sur l'anhydride maléique en relation avec l'énergie des orbitales frontières des réactifs	240
Tableau 8.3.1 : Allure et énergies des orbitales frontières de quelques diènes et d'un diéophile	243
Tableau 8.4.1 : Effet de la catalyse par les acides de Lewis sur les cycloaddition [4+2]	246
Interactions de second ordre entre cyclopentadiène et acroléine ou acroléine protonée	247
Tableau 8.6 (a) : Exemples de cycloadditions [4+2] acido-catalysées énantio- ou (et) dia- stéréosélectives	248
Tableau 8.6 (b) : Deux synthèses de la prostaglandine PGF2 $\alpha$ par E. J. Corey	249
Schéma 9.1.1 : Schéma de principe pour la déformation d'un matériau élastique en deçà et au-delà de sa limite d'élasticité	250
Tableau 9.1.2 : Formulation usuelle d'un mélange à vulcaniser	250
Figure 9.3 : Représentation schématique de la microstructure de l'ABS	253
Tableau 10.1 : Exemples de transpositions de Cope des diènes-1,5	254
Tableau 10.2 : Transposition d'oxyCope anionique de quelques 1,5-diénoles de potassium	255
Tableau 10.3 (a) : Transposition de Claisen de quelques éthers d'allyle et de vinyle ou d'aryle	257
Tableau 10.3 (b) : Exemple de transposition de Claisen sur un carbanion	258
Tableau 11.1 : Biosynthèse du cholestérol	258

## 10 Alcynes, polyynes

Tableau 5.1 : Chaleurs d'hydrogénation de quelques alcynes	263
Tableau 5.2 (a) : Potentiels d'ionisation et affinités électroniques de quelques hydrocarbures insaturés	263
Tableau 5.2 (b) : Schéma de construction des orbitales moléculaires de l'acétylène	264
Tableau 6.2 : Quelques exemples d'hydrogénation d'alcynes	264
Tableau 7 : Quelques exemples d'additions ioniques de réactifs électrophiles sur des alcynes	265
Tableau 7.4 : Vitesses relatives d'halogénéation de quelques alcynes et alcènes	268
Tableau 8 (a) : Régiosélectivité de l'addition de divers boranes sur quelques alcynes : pourcentage de bore sur la position 1	268
Tableau 8 (b) : Préparation et emploi de quelques vinylboranes	269
Tableau 9 : Régio- et stéréo- sélectivités de l'addition de l'hydrurodiisobutylaluminium sur quelques alcynes	271
Tableau 10 : Régio- et stéréo- sélectivités de l'addition de quelques silanes sur quelques alcynes	272
Tableau 11 : Régio- et stéréo- sélectivités de l'addition de quelques stannanes sur quelques alcynes	272
Tableau 12.2.1 : Schémas orbitaux pour la substitution électrophile bimoléculaire avec rétention de configuration <sup>1</sup> et une hypothétique substitution avec inversion de configuration	274
Tableau 12.2.2 : Quelques exemples d'applications de la carbocupration des alcynes	274
Tableau 12.3 : Exemples de réduction de quelques alcools propargyliques par le tétrahydroaluminat de lithium et l'hydrurodiisobutylaluminium	275
Tableau 13 : Exemples de réduction de quelques alcynes par les métaux dissous dans l'ammoniac liquide	276
Tableau 14.1 : Préparation et emploi de quelques alcynures	277
Tableau 14.2 : Quelques exemples d'alcynures préparés à l'aide de bases faibles ou moyennes	278
Tableau 14.3 : Couplages radicalaires d'alcynes terminaux	279
Tableau 15 : Isomérisations contrathermodynamiques d'alcynes en présence d'aminopropylamide de potassium	281
Tableau 16.1 : Cyclotrimérisations d'alcynes en présence de palladium(II)	282

## 11 Arènes

Origine des noms triviaux de quelques composés aromatiques	285
Tableau 1 : Point de fusion, d'ébullition et densité de quelques composés aromatiques	286
Tableau 4.2 : Principales applications industrielles du benzène <sup>1</sup> , du toluène <sup>1</sup> et des xylènes	287
Tableau 5.2.1 (a) : Orbitales moléculaires $\pi$ du complexe $\sigma^1$ et distribution de la charge	289
Diagramme 5.2.1 (b) : Diagrammes énergie / coordonnées réactionnelles pour la substitution électrophile aromatique et l'addition électrophile	290
Diagrammes de Frost et Musulin pour quelques polyènes conjugués	291
Tableau 5.3.1.1 (a) : Energies associées aux orbitales moléculaires $\pi$ occupées de quelques polyènes conjugués	292
Tableau 5.3.1.1 (b) : Energie $\pi$ totale des polyènes du tableau 5.3.1.1 (a) (pour 2n électrons $\pi$ )	292
Tableau 5.3.1.6 (a) : Energies associées aux orbitales moléculaires $\pi$ occupées de quelques ions conjugués	293
Tableau 5.3.1.6 (b) : Energie $\pi$ totale des ions du tableau 5.3.1.6 (a) (pour 6 électrons $\pi$ )	293
Schéma 5.3.2 (a) : Courant de cycle et champ électromagnétique induit	294
Schéma 5.3.2 (b) : Effet des courants de cycle sur le champ local	294
Tableau 5.3.2 (c) : Déplacements chimiques des protons de quelques molécules remarquables	295
Tableau 6.1.1 : Exemples d'halogénations de composés aromatiques diversement substitués	296
Tableau 6.1.2 : Effet des substituants sur la régiosélectivité et la vitesse des substitutions électrophiles aromatiques	298
Tableau 6.1.3 : Vitesses relatives de chloration de dérivés méthylés du benzène	299
Tableau 6.1.4 (a) : Régiosélectivité de l'halogénéation du toluène en relation avec la nature de l'électrophile	300
Figure 6.1.4 (b) : Allure et énergie des deux plus hautes orbitales moléculaires occupées du toluène	301
Tableau 6.2 (a) : Effets de la nature de l'agent nitrant et du substituant sur la régiosélectivité de la nitration	302
Tableau 6.2 (b) : Quelques exemples de nitration de composés aromatiques	302
Tableau 6.3 (a) : Sélectivité de la sulfonation du toluène en fonction de l'agent sulfonant et de la température	304
Tableau 6.3 (b) : Lois de vitesse pour la sulfonation du toluène en fonction de l'agent sulfonant	304
Tableau 6.3 (c) : Quelques exemples de sulfonation	305
Tableau 6.4 (a) : Longueur d'onde d'absorption maximale de quelques colorants « Soudan »	306
Tableau 6.4 (b) : Préparation de l'hélianthine et de l'orangé II par couplage diazoïque	307

Tableau 7.1.1 (a) : Régiosélectivités et vitesses relatives de substitution pour quelques alkylations du toluène	308
Tableau 7.1.1 (b) : Quelques exemples d'alkylation d'arènes	309
Tableau 7.2.1 : Exemples d'hydroxyalkylations de phénols	311
Tableau 7.2 : Exemples d'halo- et d'amino- alkylations	312
Tableau 7.3 (a) : Sélectivité de l'acylation du toluène	315
Tableau 7.3 (b) : Acylations de Friedel et Crafts inter- et intra- moléculaires	315
Tableau 7.3 (c) : Exemples d'acylations de Friedel et Crafts en catalyse hétérogène	317
Tableau 7.4 : Quelques exemples de formylation d'arènes	319
Tableau 7.5 : Quelques exemples de carboxylation d'arènes	320
Tableau 8.3 : Quelques exemples de réduction de nitroarènes	325
Tableau 8.5.1 : Quelques exemples de substitutions nucléophiles aromatiques par addition / élimination	327
Schéma 8.5.2 : Préparation de l'aniline à partir du 1- <sup>14</sup> C-iodobenzène	329
Tableau 8.5.3.3 : Quelques exemples de préparation de fluoroarènes via des aryltriazènes	330
Tableau 8.5.4.1 : Quelques applications des réactions de Sandmeyer et de Schiemann	331
Tableau 8.5.4.2 (b) : Préparation de phénols à partir de sels d'aryldiazoniums par voie radicalaire	332
Tableau 9.2 : Quelques exemples de réduction de Birch	335
Tableau 9.4 (a) : Quelques exemples d'oxydation de composés aromatiques par <i>Pseudomonas putida</i>	336
Tableau 9.4 (b) : Exemples d'applications de l'oxydation des composés aromatiques par <i>Pseudomonas putida</i>	336

## 12 Dérivés halogénés

Tableau 1 : Nomenclature usuelle et substitutive pour quelques composés halogénés	339
Tableau 2 : Propriétés physiques de quelques dérivés halogénés usuels	340
Tableau 4.2.6 : Exemples de composés bromés utilisés comme agents retardateurs de combustion	343
Tableau 5.1 : Eléments de comparaisons entre différentes liaisons carbone-hétéroatome, C-X	345
Schéma 1 : Polarisations dans un dérivé halogéné	346
Tableaux 6 (a) et (b) : Vitesses relatives de substitution de divers dérivés bromés en fonction des conditions expérimentales	347
Tableau 6.1.1 : Schémas orbitaux <sup>1</sup> pour l'inversion de Walden <sup>2</sup> et une hypothétique substitution nucléophile avec rétention de configuration	348
Tableau 6.1.3 (a) : Classification des substitutions nucléophiles bimoléculaires en fonction de l'évolution des développements de charges sur leurs chemins réactionnels	349
Tableau 4.1 (c) du chapitre 6 : Vitesses relatives de substitution du bromobutane par l'azoture de sodium en fonction du solvant	349
Tableau 6.1.3 (b) : Vitesses relatives de substitution de l'iodoéthane par la triéthylamine <sup>1</sup> en fonction du solvant	350
Tableau 6.1.4 : Quelques « éthers couronnes » solvatant le cation potassium	350
Tableau 6.3.1 (a) : Préparations d'azides et d'amines par substitution nucléophile bimoléculaire	353
Tableau 6.3.1 (b) : Exemples de préparations d'amines par la méthode de Gabriel	353
Tableau 6.3.2 : Quelques exemples de préparation de nitriles	354
Tableau 6.3.3 (a) : Quelques exemples de préparation d'esters en milieu basique	354
Tableau 6.3.3 (b) : Méthodes industrielles de préparation de l'alcool allylique et du (Z)-butène-1,4-diol	355
Tableau 7.1.1 : Exemples de préparations des dichloro- et dibromo- carbènes	357
Tableau 7.1.2 : Quelques exemples de préparations de carbènes par action des organométaux et des amides non nucléophiles sur les dérivés monohalogénés et dihalogénés géminés	358
Schéma 7.2.1 (a) : Etats de transition des substitutions nucléophiles et des éliminations bimoléculaires	359
Tableau 7.2.1 (b) : Distribution des produits résultant de l'action de l'éthylate de sodium en solution éthanolique sur divers bromoalcanes	359
Tableau 7.2.1 (c) : Distribution des produits dans la réaction du fluorure de potassium sur divers bromoalcanes en présence d'éther couronne (18-6)	360
Etat de transition pour une élimination E2	361
Schéma 7.2.4 : Détails des chemins réactionnels possibles lors d'une élimination E1	363
Tableau 7.2.4 : Régiosélectivité de la β-élimination en fonction de l'encombrement de la base	363
Tableau 7.2.5 : Quelques exemples d'application de la β-élimination d'hydracides et d'ammoniums	364
Tableau 8.1.2 : Quelques métaux usuels en synthèse organométallique	366
Tableau 8.2 (a) : Quelques exemples d'additions oxydantes sur divers métaux	368
Tableau 8.2 (b) : Quelques exemples d'additions oxydantes sur divers métaux <i>activés</i>	369



Tableau 8.3 (a) : Rendement de quelques additions oxydantes sur le lithium et le magnésium en fonction des conditions expérimentales	369
Schéma 8.3 (b) : Trajets réactionnels plausibles pour l'addition oxydante d'un halogénure organique sur le magnésium	371
Tableau 10.1 : Exemples de monodéfunctionalisations de composés <i>gem</i> -dihalogénés	373
Tableau 10.2 : Alternatives à l'emploi des stannanes en quantité stœchiométrique	374
<b>13 Alcools, polyols, phénols, polyphénols et thiols</b>	
Tableau 2 (a) : Propriétés physiques de quelques alcools, phénols et thiols usuels	378
Schéma 2 (b) : Liaisons hydrogène intermoléculaires dans l'éthylène glycol et l'acide acétique	379
Tableau 5.1 (a) : Valeurs approximatives des énergies de dissociation des liaisons dans les alcools et les thiols	384
<b>Tableau 5.1 (b) : <math>pK_a</math> de quelques alcools, phénols et thiols</b>	<b>384</b>
Tableau 6.1 : Quelques exemples d'utilisation des alcoolates, phénates et thiolates	386
Figure 6.3.1 (a) : Schéma de principe de la permanente des coiffeurs	389
Tableau 6.3.1 (b) : Ponts disulfures dans les molécules biologiques	390
<b>Annexe 6.3 : Aminoacides naturels</b>	<b>391</b>
Tableau 6.3.4 : Schéma <i>de principe</i> pour l'apparition de produits colorés dans une solution éthanolique basique en présence d'oxygène	394
Tableau 7.1 : Quelques exemples de préparation de dérivés halogénés à partir d'alcools <sup>1</sup> et d'halogénures d'hydrogène	395
Tableau 7.2 : Préparation du diéthyléther (éthoxyéthane) ou éther sulfurique	395
Tableau 7.2.1 : Quelques exemples de préparation d'éthers à partir d'alcools	396
Tableau 7.2.2 : Quelques exemples de préparation d'alcènes par déshydratation d'alcools	397
Tableau 7.3 : Exemples de transpositions pinacoliques	398
Tableau 8.1 : Quelques exemples de préparation d'éthers par addition d'alcools sur les alcènes	399
Tableau 8.2 : Conversion des alcools en halogénures à l'aide de réactifs soufrés ou phosphorés	400
Tableau 8.2.1 (a) : Classement par ordre de nucléofugacité décroissante de quelques dérivés d'alcools	402
Tableau 8.2.1 (b) : Préparation de dérivés halogénés à partir d'alcools, via les sulfonates	402
Tableau 8.2.5 : Inversions d'alcool à l'aide de la réaction de Mitsunobu	406
Tableau 8.4.1 : Oxydation d'alcools primaires et secondaires à l'aide de réactifs à base de chrome(VI)	409
Encart 8.4.1.1 : L'éthylotest	411
Tableau 8.4.2 : Quelques exemples d'oxydations à l'aide du réactif de Swern	413
Tableau 8.4.3 : Oxydation d'alcools allyliques à l'aide du dioxyde de manganèse	414
Tableau 8.4.4 : Coupure oxydante d' $\alpha$ -diols à l'aide du periodate de sodium	415
Tableau 8.5.1 : Quelques préparations d'éthers, alkylsilyléthers ou thioéthers par substitution nucléophile sur des dérivés halogénés ou des sulfonates	416
<b>14 Ethers, polyéthers alkyl silyl éthers et thioéthers</b>	
Tableau 2 : Points de fusion et d'ébullition de quelques éthers usuels	420
Tableau 3.3 : Déplacements chimiques caractéristiques pour quelques éthers	421
Tableau 4.1 : Quelques éthers d'origine naturelle	422
Tableau 4.2.1 : Indices d'octane de quelques additifs des carburants pour moteurs à explosion	423
Tableau 4.2.2 : Principales applications industrielles des éthers cycliques	423
Tableau 4.2.5 : Exemples d'éthers à forte contribution olfactive ou gustative	424
Tableau 4.3 : Processus biologique de détoxification du benzo[ <i>a</i> ]pyrène inhalé avec les fumées de cigarettes et cancérogenèse	426
Tableau 6.1 (a) : Régiosélectivité de l'ouverture du méthoxyrane par le chlorure d'hydrogène en fonction du type d'acide employé	428
Tableau 6.1 (b) : Sélectivité de la cyclooligomérisation de l'oxyrane en fonction des conditions expérimentales	429
Tableau 6.1 (c) : Quelques exemples d'application de l'ouverture des éthers cycliques sous catalyse acide	429
Tableau 6.2 : Quelques exemples d'hydrolyse d'acétals	430
Tableau 6.3.1 : Exemples de préparation d'acétonides	431
Tableau 6.3.3 : Processus de détoxification par formation de glucuronosides	432
Tableau 6.5 (a) : Constantes de vitesse de méthanolyse acido-catalysée de quelques éthers silyliques du menthol	434
Tableau 6.6 : Quelques exemples de déprotections acido-catalysées de thioacétals	435

Tableau 6.7 (a) : Quelques exemples de coupures d'éthers par les halosilanes	436
Tableau 6.7 (b) : Quelques exemples de conversions d'alcools en halogénures à l'aide des halosilanes	436
Tableau 6.8 : Quelques exemples d'isomérisation d'époxydes par les acides de Lewis	437
Tableau 6.10 : Quelques exemples de réactions des éthers d'énols silyliques avec les dérivés halogénés en présence d'acides de Lewis	438
Tableau 7.1 : Quelques exemples d'alcoolyses d'époxydes baso-catalysées	440
Tableau 7.4 : Quelques applications en synthèse de l'isomérisation des époxydes en alcools allyliques	441
Tableau 7.5.1 (a) : Exemples de déprotections d'éthers silyliques par les ions fluorures	442
Tableau 7.5.1 (b) : Quelques exemples d'alkylation d'éthers d'énols silyliques en présence d'ions fluorures	443
Tableau 7.5.2 (a) : Action du méthyllithium <sup>1</sup> et du bromure de méthylmagnésium sur les triméthylsiloxy- et <i>tert</i> -butyldiméthylsiloxy- cyclohexènes	444
Tableau 7.5.2 (b) : Enolates de lithium. Préparation à partir d'éthers d'énols triméthylsilyliques et alkylation	444
Tableau 7.7 : Quelques exemples de préparation et d'applications d'équivalents d'ions acylures	446
Tableau 8.2.1 (a) : Degré d'association du <i>n</i> -butyllithium en fonction du solvant	448
Tableau 8.2.2 : Propriétés complexantes de quelques polyéthers	449
Tableau 8.3.4 (a) : Rendement de la synthèse de la couronne 15-C-5 <sup>1</sup> en fonction de l'hydroxyde utilisé	451
Tableau 8.3.4 (b) : Constantes de vitesse relatives de formation de la couronne benzo-18-C-6 en fonction du sel ajouté	452
Tableau 8.3.4 (c) : Rendements de lactonisation en fonction de la taille de cycle et du précurseur utilisé	452

## 15 Amines, silylamines, imines, énamines, composés hétérocycliques azotés et phosphines

Tableau 1.1 : Noms triviaux de quelques amines	456
Tableau 2 (a) : Propriétés physiques de quelques amines et phosphines usuelles	457
Tableau 2 (b) : Solubilités dans l'eau de quelques amines usuelles	458
Tableau 4.1 : Quelques alcaloïdes	459
Tableau 4.2.2.4 : Principaux nucléophiles utilisés dans la préparation des résines et adhésifs « époxy »	462
Tableau 4.2.5 : Exemples d'amines à forte contribution olfactive <sup>1</sup> ou gustative	465
Tableau 4.3 : Amines et cancérogénèse	467
<b>Tableau 5.1.1</b> : $pK_a$ de quelques classes d'ammoniums, énamoniums, imoniums et phosphoniums	<b>468</b>
Tableau 6 : Rôle de l'imidazole de la chymotrypsine dans l'hydrolyse des peptides	470
Tableau 6.2 : Quelques exemples de déshydrohalogénéation à l'aide de bases azotées	472
Tableau 6.3.1 (a) : Vitesses relatives d'arrachement des hydrogènes acides de cétones dissymétriques	473
Tableau 6.3.1 (b) : Exemples de préparations d'éthers d'énols silyliques utilisant une amine comme agent basique	473
Tableau 6.3.2 : Quelques amines très fréquemment utilisées dans les dédoublements d'acides	474
Tableau 6.4 : Exemples d'emploi d'une amine basique peu nucléophile comme piège à proton	475
Tableau 7.1 : Enolisations régiosélectives de cétones dissymétriques à l'aide d'amidures alcalins	476
Tableau 7.2 : Exemples de déprotonations énantiosélectives de cétones symétriques à l'aide d'amidures de lithium	477
Tableau 7.3 : Exemple de dédoublement cinétique d'une cétone chirale à l'aide d'un amidure de lithium	478
Tableau 7.4 : Enolisations d'acides à l'aide d'amidures de lithium	478
Tableau 8.1 : Quelques exemples de substitutions nucléophiles d'amines et de phosphines sur des dérivés halogénés	480
Tableau 8.3 (a) : Etapes de la réticulation des résines et adhésifs dits « époxy »	482
Tableau 8.3 (b) : Quelques réactions des amines avec les oxiranes	483
Tableau 8.3 (c) : Inversion des stilbènes et des oct-4-ènes <i>Z</i> et <i>E</i> à l'aide du diphénylphosphane de lithium	484
Tableau 8.4 : Substitutions nucléophiles stéréosélectives sur des sels d'alkyldiazoniums	485
Tableau 8.5 (a) : Quelques exemples de préparation d'isocyanates	486
Tableau 8.5 (b) : Préparation de polyuréthanes	487
Tableau 8.6.2.1 : Oxydations d'alcènes en présence de <i>N</i> -oxyde de la <i>N</i> -méthylmorpholine	490
Tableau 8.6.2.2 (a) : Quelques exemples d'halogénéation de phénols et anisoles avec la <i>N</i> -chloropipéridine	491
Tableau 8.6.2.2 (b) : Monochloration de l'anisole et du 2-chloroanisole avec diverses <i>N</i> -chloroamines	491
Tableau 8.7.3 : Quelques exemples d'accroissement de la nucléophilie des organolithiums en présence de <i>N,N,N',N'</i> -tétraméthyléthylènediamine	493
Tableau 8.7.4 : Exemples de catalyseurs à ligands phosphorés	495
Tableau 8.7.4.1 : Performances économiques de divers catalyseurs dans l'hydrogénation asymétrique du géraniol en ( <i>R</i> )-citronellol	495
Tableau 8.7.4.2 (a) : Préparation énantiosélective du (+)-citronellal et diastéréosélective du (-)-menthol	496

Tableau 8.7.4.2 (b) : Optimisation de l'isomérisation énantiosélective du <i>N,N</i> -diéthyl-(3,7-diméthyl-octa-2,6-diényl)azane	496
---	-----

## 16 Organométaux et halogénures d'organométaux

Tableau 4.2.2 (a) : Quelques applications des dérivés organométalliques du mercure	501
Tableau 4.2.2 (b) : Quelques applications des dérivés organométalliques de l'étain	502
Tableau 5 : Degré de caractère ionique des liaisons $Csp^3$ -M en fonction de l'électronégativité du métal	504
Tableau 6.2 : Préparation de quelques amidures importants	509
Tableau 6.3.2 : Préparation de carbanions $\alpha$ -phosphorés	510
Tableau 6.4.1 : Préparation d'alcynures par déprotonation d'alcynes terminaux	510
Tableau 6.5.1 : Déprotonations d'hydrocarbures par les organoalcalins en présence de <i>N,N,N',N'</i> -tétraméthyléthylènediamine	512
Tableau 6.5.2 : Déprotonations d'hydrocarbures par le butyllithium en présence de tertibutylates alcalins	513
Tableau 7.4 : Exemples de préparations d'organocériums	516
Tableau 8.1 : Préparation d'aryllithiums et de thiophényllithiums par échange halogène / métal	518
Tableau 9.2 : Exemples de cuprates mixtes et leurs applications	521
Schéma 9.3 (a) : Cycle catalytique du palladium dans les réactions de couplage entre les halogénures d'organopalladiums(II) et les autres organométaux	522
Tableau 9.3 (b) : Réactions de couplages dissymétriques d'organolithiums et d'halogénures d'organozincs catalysées par le palladium(0)	523
Tableau 9.3 (c) : Réactions de couplages dissymétriques des organoboranes et des organométaux du cuivre, de l'aluminium et de l'étain catalysées par le palladium(0)	524
Tableau 10.1.2 : Quelques exemples de couplages de Heck	527
Tableau 10.1.3 (a) : Quelques exemples de cyclopropanation d'alcènes à l'aide de carbénoïdes de zinc	529
Tableau 10.1.3 (b) : Quelques exemples de cyclopropanation d'alcènes à l'aide de carbénoïdes de zinc en présence d'inducteurs de chiralité énantio-purs	530
Tableau 10.3 : Le couplage de Wurtz du <i>n</i> -butyllithium avec les halobutanes en fonction de la nature du solvant	533
Tableau 10.3.1 : Couplages radicalaires d'organoalcalins	533
Tableau 10.3.3 (a) : Cours stéréochimique de la substitution nucléophile des halogénures secondaires en fonction de la nature de l'halogène et du cuprate	535
Tableau 10.3.3 (b) : Quelques exemples de couplages entre cuprates et dérivés halogénés ou acétates	535
Tableau 10.3.4.1 : Quelques exemples de couplages entre halogénures d'organomagnésiums et dérivés halogénés ou tosylates catalysés par les sels de cuivre(I) ou (II)	537
Tableau 10.3.4.2 : Exemple de couplage entre un halogénure d'organomagnésium et un dérivé halogéné catalysé par un sel de nickel(II)	539
Tableau 10.4 (a) : Ouverture de l'oxyde de cyclohexène par les cuprates de lithium ou de magnésium	540
Tableau 10.4 (b) : Ouvertures d'époxydes par les organométaux des groupes 1, 2 et 13	541
Tableau 10.4 (c) : Ouvertures d'époxydes par les cuprates de lithium et de magnésium	541
Tableau 10.4 (d) : Ouvertures d'époxydes allyliques par les organométaux	542

## 17 Aldéhydes et cétones

Tableau 2 : Caractéristiques physiques et solubilité dans l'eau de quelques aldéhydes et cétones	546
Tableau 3.1 : Nombre d'onde du carbonyle de quelques aldéhydes et cétones	546
Tableau 4.1 : Quelques aldéhydes et cétones à forte contribution olfactive ou gustative	547
Tableau 5.1 (a) : Premier et second potentiels d'ionisation <sup>1</sup> de quelques aldéhydes et cétones	553
Tableau 5.1 (b) : Effet de la complexation sur les orbitales moléculaires $\pi$ et $\pi^*$ des aldéhydes et des cétones	553
Tableau 5.2 (a) : La liaison C=O dans les aldéhydes et les cétones	553
Tableau 5.2 (b) : Orbitales moléculaires $\pi$ du propenal et de la buténone	554
Tableau 5.3 : Orbitales moléculaires et énergies des électrons $\pi$ des anions allyle et énolate	554
Tableau 5.4.1 : Quelques constantes d'équilibre céto-énolique	555
Tableau 5.4.2 : Vitesses relatives d'énolisation acido-catalysée pour quelques cétones	556
Tableau 5.5 : Quelques énergies de dissociation homolytique de liaisons C-H	557
Tableau 6.1 (a) : Structures formelle et réelle du (+)-(D)-glucose à l'état solide	557
Tableau 6.1 (c) : Proportion de forme hydratée dans les solutions aqueuses de divers aldéhydes et cétones à 25 °C	558
Tableau 6.1 (d) : Quelques temps approximatifs de demi-réaction de mutarotation <sup>1</sup> de solutions aqueuses de glucose en fonction du pH	558

Tableau 6.1 (e) : Quelques exemples d'acétalisation et de transacétalisation	560
Tableau 6.1 (f) : Acétals d'origine naturelle et exemple d'acétalisation intramoléculaire d'une dihydroxy-cétone	562
Tableau 6.2 : Quelques exemples de thioacétalisation	563
Schéma 6.3.1.2 (a) : Réactions présidant formellement à la formation d'une résine mélamine-formol	565
Tableau 6.3.1.2 (b) : Exemples de préparations d'imines	566
Tableau 6.3.2 : Quelques exemples de préparations d'énamines et d'iminiums	566
Tableau 6.3.3 : Quelques réactions de l'hydroxylamine et de ses dérivés avec les aldéhydes et les cétones	568
Tableau 6.3.4 : Quelques exemples de préparations d'hydrazones et de composés apparentés	569
Tableau 6.3.5.1 (a) : Schéma de principe d'une transamination industrielle énantiosélective	570
Tableau 6.3.5.1 (b) : Exemples d'amines de haute pureté énantiomérique obtenues industriellement par transamination enzymatique	570
Tableau 6.3.5.1 (c) : Ordre de réactivité des espèces présentes lors d'une aldolisation catalysée par l'aniline	571
Tableau 6.3.5.1 (d) : Schéma de principe de la transformation asymétrique d'un $\alpha$ -aminoacide racémique	571
Tableau 6.3.5.2 : Exemples d'aminations réductrices	572
Tableau 6.3.5.4 : Préparation d'amides et de lactames par transposition de Beckmann d'oximes	574
Tableau 6.3.5.5 : Préparation d'aldéhydes ou de cétones $\omega$ -acétyléniques par fragmentation d' $\alpha,\beta$ -époxy-hydrazones	574
Tableau 6.3.5.8 (a) : Quelques synthèses d'hétérocycles azotés	576
Tableau 6.3.5.8 (b) : Exemples de synthèses d'indoles selon la méthode de Fischer	578
Tableau 7 : Exemples de réductions d'aldéhyde et de cétone par l'hydrogène	579
Tableau 8 : Quelques exemples de réductions de cétones par les métaux	579
Tableau 9.2 : Diastéréosélectivité de la réduction du camphre, de la bicyclo[2.2.1]heptan-2-one (norbornane) et de la 4- <i>tert</i> -butylcyclohexanone par différents hydrures	583
Tableau 9.3 : Diastéréosélectivité de la réduction des 3-méthyl- et 3-hydroxy- 3-phénylpropanones par différents hydrures	584
Tableau 9.4 : Quelques exemples de réductions chimio- ou régio- sélectives d'aldéhydes et cétones par les hydrures métalliques et les réactifs apparentés	585
Tableau 9.5.1 : Quelques exemples de réductions de cétones à l'aide d'hydrures chiraux énantio-purs	587
Tableau 9.5.2 (a) : Quelques exemples d'hydrogénation de cétones en présence de catalyseurs chiraux énantio-purs	588
Tableau 9.5.2 (b) : Quelques exemples de réductions de cétones par le diborane en présence d'oxazaborolidines chirales énantio-pures	589
Tableau 10.1 : Quelques exemples de réductions par la méthode de Meerwein-Ponndorf-Verley	591
Tableau 10.2 : Quelques exemples d'application de la réaction de Cannizzaro	592
Tableau 10.3 : Diastéréosélectivité de la réaction de préparation des pulégols à partir du ( <i>R</i> )-citronellal en fonction des conditions expérimentales	593
Tableau 10.4 : Quelques exemples de réductions de cétones par voie enzymatique	594
Tableau 10.4.1 (a) : Propriétés des enzymes réducteurs des 2-oxo- butanoate et pentanoate d'éthyle dans la levure de boulanger	596
Tableau 10.4.1 (b) : Bilan des réductions des 2-oxo- propanoate et heptanoate d'éthyle dans l'eau et le benzène par la levure de boulanger	596
Tableau 10.4.1 (c) : Réduction du 3-oxobutanoate d'éthyle par la levure de boulanger <sup>1</sup> dans différents solvants	596
Tableau 10.4.1 (d) : Réduction du 3-oxobutanoate d'éthyle par la levure de boulanger <sup>1</sup> dans l'eau, en présence d'un co-substrat	597
Tableau 11.1 (a) : Exemples d'addition-1,2 d'organométaux des groupes 1 et 2 sur les aldéhydes et les cétones	598
Tableau 11.1 (b) : Exemples d'addition-1,2 d'organométaux des groupes 6 à 12 sur les aldéhydes et les cétones	599
Schéma 11.2.1 : Rôle proposé du perchlorate de lithium lors de l'addition du méthyllithium sur la 4- <i>tert</i> -butylcyclohexanone	600
Tableau 11.2.3 : Exemples d'additions énantiosélectives d'organométaux sur des aldéhydes	600
Tableau 11.2.4 (a) : Compétition addition-1,2 - énolisation - réduction	602
Tableau 11.2.4 (b) : Rendements comparés d'addition-1,2 sur diverses cétones en fonction de la nature du cation de l'organométal	603
Tableau 12.1.1 (a) : Halogénures d'organomagnésiums, ou chlorures d'organomanganèses, et cuivre(I) en quantité catalytique dans l'addition-1,4 sur les $\alpha,\beta$ -énones	604
Tableau 12.1.1 (b) : Exemples d'addition-1,4 d'organocuvres sur les $\alpha,\beta$ -énones	605

Tableau 12.1.1 (c) : Exemples d'addition-1,4 de cuprates sur les $\alpha,\beta$ -étones	606
Tableau 14.1.1 : Exemples de dihydro-désoxo-bisubstitution par la méthode de Clemmensen	611
Tableau 14.1.2 : Exemples de dihydro-désoxo-bisubstitution par réduction d'hydrazones	612
Tableau 14.1.3 : Exemples de dihydro-désoxo-bisubstitution d'une cétone aromatique par un silane et de cétones par hydrogénolyse de leurs dithioacétals	613
Tableau 14.2 : Diméthyl-désoxo-bisubstitutions à l'aide du dichlorure de diméthyltitane	614
Tableau 14.3.1 : Exemples d'application de la réaction de Wittig	616
Tableau 14.3.2 : Exemples d'application de la réaction de Wadsworth-Emmons	619
Tableau 14.3.3 : Exemples d'applications de la réaction de Peterson	621
Tableau 14.4 : Exemples d'applications du couplage de Mac Murry	622
Schéma 15.1.1 : Aldolisation de l'acétone à l'aide d'un extracteur de Soxhlet	625
Tableau 15.1.2 : Exemples d'aldolisations et de crotonisations	627
Tableau 15.1.3 (a) : Etats de transition dans l'aldolisation des cétones acycliques dissymétriques	629
Tableau 15.1.3.1 : Exemples de préparations diastéréosélectives d'énolates de bore	629
Tableau 15.1.3.2 : Exemples d'aldolisations diastéréosélectives avec des énolates de bore	630
Tableau 15.1.3.3 : Synthèse diastéro- et <i>énantio</i> - sélective à l'aide d'un énolate de bore énantio-pur	630
Bilans enthalpiques grossiers de l'aldolisation et de la réaction de Michael	632
Tableau 15.1.4.1 : Exemples d'applications de la réaction de Michael et de l'annelation de Robinson	632
Tableau 15.1.4.2 (a) : Exemples d'applications de l'addition nucléophile des éthers d'énols silyliques sur les $\alpha,\beta$ -étones (réaction de Mukaiyama)	633
Tableau 15.1.4.2 (b) : Exemples d'applications de l'addition nucléophile des allylsilanes sur les $\alpha,\beta$ -étones	634
Tableau 15.2 (a) : Exemples de $\beta$ -aminocétone ou de $\beta$ -aminoalcools dotés des propriétés pharmacodynamiques	635
Tableau 15.2 (b) : Exemples d'applications de la réaction de Mannich	635
Tableau 15.3 : Exemples d'alkylations d'énolates de manganèse	637
Tableau 16.2.1 (a) : Exemples de transpositions de Baeyer-Villiger à l'aide de peracides	639
Tableau 16.2.1 (b) : Exemples de transpositions de Baeyer-Villiger sous catalyse enzymatique	640
Tableau 16.2.2 : Exemples d'époxydations d' $\alpha,\beta$ -étones à l'aide du perborate de sodium	641
Tableau 16.3.4 : Exemples d'halogénations d'acétophénonnes diversement substituées	644

## 18 Acides carboxyliques et composés apparentés : halogénures et anhydrides d'acides, esters, amides, imides et nitriles

Tableau 1 (a) : Noms et sources naturelles de quelques acides carboxyliques	647
Tableau 1 (b) : Noms de quelques acides gras	648
Tableau 2 (a) : Caractéristiques physiques et solubilité dans l'eau de quelques acides carboxyliques	649
Tableau 2 (b) : Caractéristiques physiques et solubilité dans l'eau de quelques dérivés d'acides carboxyliques	650
Tableau 3.1 : Nombres d'onde du carbonyle de quelques acides et dérivés d'acides carboxyliques	651
Schéma 4.1.1 : Voies de métabolisation de l'acide arachidonique	652
Tab. 4.1.3 (a) : Odeurs et arômes associés à quelques esters et lactones d'origine naturelle	653
Schéma 4.1.3 (b) : Voies de métabolisation de l'acide $\alpha$ -linoléique dans le jasmin	654
Tableau 4.1.3 (c) : Composition (%) des triglycérides de quelques matières grasses d'origine naturelle	655
Tableau 4.1.3 (d) : Quelques classes de glycérophospholipides	656
Tableau 4.2.1.4 : Schéma de principe de l'immobilisation d'un enzyme dans un gel de polyacrylamide	658
Tableau 4.2.1.6 : Evolution des tonnages d'huiles de lin et de soja employés dans les peintures et résines	658
Tableau 4.2.3 (a) : Quelques anti-inflammatoires non stéroïdiens	659
Tableau 4.2.3 (b) : Quelques analogues de la prostaglandine PGE <sub>2</sub> utilisés comme anti-ulcères	659
Tableau 4.2.3 (c) : Quelques composés à fort pouvoir édulcorant	660
Schéma 4.2.6 : Vue en coupe d'une micelle de savon	663
Tableau 4.3 : Quelques composés parmi les plus toxiques	664
Tableau 5.1 (a) : Premier potentiel d'ionisation <sup>1</sup> de quelques dérivés d'acides	665
<b>Tableau 5.1 (b) : <math>pK_a</math> de la forme protonée de quelques composés carbonylés et nitrile</b>	<b>665</b>
Tableau 5.2 (a) : Effet de la nature du groupement R sur l'acidité de quelques acides carboxyliques RCO <sub>2</sub> H	666
Tableau 5.2 (b) : Paramètres thermodynamiques pour la dissociation de quelques acides acétiques	666
Diagramme 5.3 (a) : Amplitudes relatives des perturbations de l'orbitales moléculaires $\pi^*_{C=O}$ d'un fragment acyle résultant de l'approche de divers autres fragments	667

Tableau 5.3 (b) : Orbitales moléculaires $\pi$ et $\pi^*$ et charges partielles dans les acides carboxyliques et les composés apparentés	667
<b>Tableau 5.6.1</b> : $pK_a$ de quelques composés $\beta$ -dicarbonylés et apparentés à 25 °C	<b>670</b>
Tableau 6.1.1 (a) : Quelques exemples de substitutions nucléophiles de carboxylates	671
Tableau 6.1.1 (b) : Exemples de préparation de chlorures et d'anhydrides d'acides	672
Tableau 6.2.1 (a) : Exemples de barbituriques commercialisés comme sédatifs	675
Tab. 6.2.1 (b) : Exemples de substitutions nucléophiles d'amidates et d'anions apparentés	675
Tableau 6.2.2 : Quelques exemples de dégradations d'Hofmann et de Curtius	677
Tableau 7.1.1 : Exemples d'applications de la réaction des amines sur les acides carboxyliques	678
Tableau 7.1.2 : Exemples de préparations d'amides et de lactames à partir d'esters	679
Tableau 7.1.3.1 : Préparations d'amides, d'imides et de carbamates à partir de chlorures ou d'anhydrides d'acides carboxyliques	681
Tableau 7.1.3.2 (a) : Une synthèse de l'aspartame <sup>1</sup> ; exemples de protections des aminoacides et synthèse peptidique	683
Tableau 7.1.3.2 (b) : Synthèse d'un polypeptide : l'ocytocyne <sup>1</sup>	
1. Couplages peptidiques <i>en phase solide</i>	684
Tableau 7.1.3.2 (c) : Synthèse d'un polypeptide : l'ocytocyne <sup>1</sup>	
2. Ammonolyse du peptide et fin de la synthèse	686
Tableau 7.1.5 : Préparations d'amidines à partir des nitriles	687
Tableau 7.2.1 : Exemples de saponifications et d'hydrolyses d'esters	689
Tableau 7.2.1.1 : Exemples d'hydrolyses enzymatiques d'esters	690
Tableau 7.2.1.2 : Exemples de déséthoxycarbonylations de $\beta$ -cétoesters	691
Tableau 7.2.2 (a) : Exemples d'hydrolyses d'amides et d'imides	693
Tableau 7.2.2 (b) : Exemples de céphalosporines <i>semi</i> -synthétiques dérivées de la céphalosporine C	695
Tableau 7.2.3 : Exemples d'hydrolyses de nitriles	696
Tableau 7.3.1 : Quelques exemples de formation d'esters à partir d'acides et d'alcools	697
Tableau 7.3.2.1 (a) : Préparations industrielles de polycarbonates et de polytéréphtalates	698
Tableau 7.3.2.1 (b) : Transestérification des esters par les alcools encombrés	699
Tableau 7.3.2.2 : Exemple de dédoublement via une transestérification enzymatique	700
Tableau 7.3.3 : Exemples de préparations d'esters à partir de chlorures ou d'anhydrides d'acides et d'alcools	701
Tableau 7.3.5 : Exemples de réactions des alcools avec les nitriles	702
Tableau 8 (a) : Ordre de réductibilité par le dihydrogène des principales fonctions	703
Tableau 8 (b) : Quelques exemples de réductions par le dihydrogène	703
Tableau 9.2.2 (a) : Rendement de la condensation acyloïne <sup>1</sup> en fonction de la taille du cycle formé <sup>2</sup> ; comparaisons avec les cyclisations de Dieckmann <sup>3</sup> et de Thorpe-Ziegler	705
Tableau 9.2.2 (b) : Exemples de condensations acyloïnes	706
Tableaux 10.1 (a) et 10.1 (b) : Ordre décroissant de réductibilité de quelques fonctions insaturées par le tétrahydroaluminat de lithium (a) et le diborane (b)	707
Tableau 10.1 (c) : Réactivité de quelques fonctions carbonylées et des nitriles vis à vis de quelques hydrures	707
Tableau 10.1 (d) : Exemples de réductions d'acides et de dérivés activés d'acides par les hydrures de bore et d'aluminium	708
Tableau 10.1 (e) : Exemples de réductions d'ester, de lactone, d'amide et de nitriles par les hydrures de bore et d'aluminium	708
Tableau 11.1 (a) : Exemples d'additions-1,2 d'organométaux sur les acides carboxyliques et les dérivés activés d'acides	712
Tableau 11.1 (b) : Exemples d'additions-1,2 d'organométaux sur les esters, les amides et les nitriles	712
Tableau 11.2 : Exemples d'additions-1,4 d'organométaux sur les acides et les esters	713
Tableau 11.3 : Exemples de préparation d'éthers d'énols de cétones à partir d'esters	714
Tableau 12.5 : Exemples de réactions de décarboxylation	717
Tableau 13.2.1.1 : Exemples de condensations de Claisen	719
Tableau 13.2.1.2 : Exemples de cyclisations de Dieckmann	720
Tableau 13.2.1.3 : Exemples de réactions des énolates d'esters avec des électrophiles autres que les esters	721
Tableau 13.2.2 (a) : Diagramme de rayons X du réactif de Reformatsky dérivé du bromoacétate de <i>tert</i> -butyle	722
Tableau 13.2.2 (b) : Exemples de réactions avec des énolates d'esters préformés et divers électrophiles	723
Tableau 13.2.2 (c) : Exemples de réactions avec des énolates d' $\alpha$ -haloacide et d' $\alpha$ -haloester préformés et divers électrophiles (réaction de Darzens)	724

Tableau 13.3.1 (a) : Proportions de produits <i>C</i> - et <i>O</i> - butylés du 3-oxobutanoate d'éthyle en fonction de la nature de l'halogénobutane et du solvant	725
Tableau 13.3.1 (b) : Exemples de déséthoxycarbonylations indirectes et directes	725
Tableau 13.3.1 (c) : Vitesses relatives approximatives de cyclisation des énolates d' $\omega$ -bromoalkylmalonates d'éthyle en fonction de la taille du cycle formé	726
Tableau 13.3.1 (d) : Exemples d'alkylation de malonates, de $\beta$ -cétoesters, de $\beta$ -dicétones et de malono-nitriles	727
Tableau 13.3.2 (a) : Influence du pH sur le rendement en tropinone dans sa synthèse selon C. Schopf	729
Tableau 13.3.2 (b) : Synthèse linéaire ou synthèse convergente ; une recherche de l'efficacité	730
Tableau 13.3.2 (c) : Exemples d'applications de la réaction de Knoevenagel	730
Tableau 13.3.3 : Exemples d'additions de Michael des énols ou énolates de composés $\beta$ -dicarbonylés	731
Tableau 13.4 : Hydroxyalkylation et alkylation diastéréosélectives de <i>N</i> -acyloxazolidinones chirales énantio-pures	733
Tableau 13.5.1 : Quelques réactions des énolates de nitriles avec divers électrophiles	734
Tableau 14.1 : Exemples de macrolactonisations via les sels d'acyloxyridiniums	736
Tableau 14.2 : Exemples de réactions de Ritter	737