



Chimie organique, concepts et applications
 Volume 2, Hétéroéléments, stratégies de synthèse et chimie organométallique
 Nicolas Rabasso
 Rabasso, Nicolas (1974-....)
 De Boeck, Bruxelles
 LMD, licence maîtrise doctorat. Chimie
 Chimie organique, concepts et applications, n° 2
 ISBN: 978-2-8041-0168-8

Table des Matières

Chimie organique

Hétéroéléments, stratégies de synthèse et chimie organométallique

Nicolas Rabasso

De boeck

Avant-propos	V
Partie I Hétéroéléments	19
Chapitre 1 Composés du phosphore	21
1. Généralités	22
1.1 Nomenclature	22
1.2 RMN	22
1.3 Énergies de liaison	22
1.4 États d'oxydation	23
1.5 Chiralité	23
1.6 Acidité	24
2. Nucléophilie	24
Exemples en synthèse	25
2.1 Condensation redox de Mukaiyama	26
2.2 Réaction de Vilsmeier	27
2.3 Réaction d'Arbuzov	28
2.4 Réaction de Corey-Fuchs	29
2.5 Réaction de Mitsunobu	31
3. Réaction de Wittig	36
3.1 Mécanisme de la réaction de Wittig	36
3.2 Sélectivité observée dans la réaction de Wittig	37
3.3 Modification de Schlosser pour la préparation des oléfines <i>E</i>	40
3.4 Applications de la réaction de Wittig	42
3.5 Formation d'alcynes à partir d'aldéhydes	43
3.6 Réaction de Wittig et allylation	45
4. Réaction de Horner-Wadsworth-Emmons	47
4.1 Variation de Still-Gennari	48
4.2 Cyclopropanation de Wadsworth-Emmons	49
4.3 Cas particulier : formation des vinylphosphonates	50

5. Réaction de Corey-Winter	50
6. Réactifs fonctionnalisés	52
7. Exercices	56
7.1 Énoncés	56
7.2 Solutions	57
Chapitre 2 Composés du soufre et du sélénium	61
1. Généralités	62
1.1 Présentation	62
1.2 Nomenclature	62
1.3 Acidité	63
2. Thiols et thioéthers	64
2.1 Thiols	64
2.2 Thioéthers	68
3. Sulfoxydes	69
3.1 Oxydation de Swern	70
3.2 Oxydation de Pfitzner-Moffat	71
3.3 Oxydation de Corey-Kim	72
3.4 Réaction de Kornblum	73
3.5 Réarrangement de Pummerer	73
4. Stabilisation des carbanions au pied du soufre	73
4.1 Préparation des entités soufrées	74
4.2 Réactivité des ylures de soufre formés	74
4.3 Oléfination de Julia	76
5. Emploi des dérivés du soufre en synthèse	78
5.1 Réaction d'umpolung (changement de polarité)	78
5.2 Emploi des composés soufrés en synthèse	79
5.3 Emploi des sulfoxydes chiraux	79
5.4 Réduction des sulfones	80
5.5 Déshydratation des alcools	83
6. Comparaison entre les thioéthers et les composés du sélénium	85
6.1 Caractère nucléophile	85
6.2 Caractère électrophile	86
6.3 Oxydation du sélénium	86
6.4 Oxydation allylique au sélénium	88
6.5 Formation des sélénoéthers par réaction avec les alcools	89
7. Dérivés à double-liaison C=S	89
7.1 Thiones	89
7.2 Xanthates	90
7.3 Réactions de Barton	90
7.4 Thioamides	91
7.5 Fonctionnalisation des polythioéthers géminés	92
7.6 Réaction au réactif de Lawesson	92

8. Exercices	93
8.1 Énoncés	93
8.2 Solutions	95
Chapitre 3 Composés du silicium	99
1. Généralités	100
1.1 Comparaison avec le carbone	100
1.2 Nomenclature	100
1.3 Préparation	101
1.4 Formation du Métal-HMDS	101
2. Stabilisation des carbocations en β	102
2.1 Série aromatique	102
2.2 Série vinylique	105
2.3 Série acétylénique	110
2.4 Série allylique	111
2.5 Formation des dicétones	114
3. Stabilisation des carbanions en Alpha	116
3.1 Oléfination de Peterson	116
3.2 Epoxysilane	118
3.3 Acylsilane	119
4. Liaisons silicium-hétéroatome	119
4.1 Protection par un groupe silicium	119
4.2 Potentiel des éthers d'énols silylés	120
4.3 Liaison Si-X	124
4.4 Réaction de Tamao	125
5. Réarrangement de Brook	126
5.1 Généralités	126
5.2 Exemple en synthèse	128
6. Couplage de Hiyama	128
7. Exercices	129
7.1 Énoncés	129
7.2 Solutions	130
Chapitre 4 Composés du bore	133
1. Généralités	134
1.1 Nomenclature	134
1.2 Méthodes de préparation et encombrement	134
1.3 Transformations des boranes	139
2. Hydroboration des insaturations carbone-carbone	141
2.1 Hydroboration des alcènes	141
2.2 Hydroboration des alcynes	144
3. Hydroboration des dérivés carbonyles	147
3.1 Compétition carbonyle/alcène	147
3.2 Réduction chimiosélective	147

3.3 Réduction d'un acide carboxylique en aldéhyde	150
3.4 Réduction des céto-alcools 1,3	150
3.5 Réduction de Midland (utilisation des alpinos boranes)	151
3.6 Réduction des cyclohexanones	153
4. Réduction énantiosélective de cétones en alcools (Oxazaborolidines de Corey)	155
5. Homologation de Matteson	157
6. Réactions de couplage	158
6.1 Préparation des acides boroniques	158
6.2 Couplage de Suzuki	158
7. Allylboration	158
7.1 Allylboration racémique	159
7.2 Allylboration énantiosélective	160
8. Tableau récapitulatif des réductions	162
9. Exercices	164
9.1 Énoncés	164
9.2 Solutions	165
Chapitre 5 Composés de l'étain	169
1. Généralités	170
2. Réaction d'échange	170
2.1 Échange étain-lithium	170
2.2 Échange étain-halogène	171
3. Réductions radicalaires	171
3.1 Réduction des alcools	171
3.2 Réduction des acides et de leurs dérivés	173
3.3 Réduction des dérivés halogénés	173
3.4 Réduction des cétones	174
4. Réactions de couplage	174
5. Réduction d'alcyne en vinylstannane	175
6. Exercices	176
6.1 Énoncés	176
6.2 Solutions	178
Partie II Stratégies de synthèse	183
Chapitre 6 Réactions d'oxydation	185
1. Généralités	186
2. Les réactions faisant intervenir le départ d'atomes d'hydrogène	187
2.1 Oxydation au chrome	188
2.2 Oxydation de Swern	189
2.3 Oxydation de Moffat	190
2.4 Oxydation de Dess-Martin	191
2.5 Oxydation des alcools primaires en aldéhydes	196
2.6 Oxydation des aldéhydes en acides carboxyliques	199
2.7 Oxydation d'Oppenauer	200

3. Réaction impliquant la rupture d'une liaison C-C	201
3.1 Oxydation au ruthénium	201
3.2 Coupure de la liaison C-C dans le cas des diols	203
3.3 Coupure d'une double-liaison C-C par l'ozone	206
4. Réactions impliquant le remplacement d'un hydrogène par un oxygène	207
4.1 Oxydation des composés aromatiques	207
4.2 Oxydation des oléfines en aldéhyde ou cétone	208
4.3 Oxydation des amines en dérivés carbonylés	209
5. Réaction où un oxygène est ajouté au substrat	209
5.1 Oxydation du soufre en sulfoxyde et en sulfone	209
5.2 Réaction de Baeyer-Villiger	210
5.3 Réactions d'époxydation	211
5.4 Dihydroxylation	222
5.5 Hydroxylation de Davis	223
5.6 Aminohydroxylation	225
6. Réactions de couplage oxydant	226
7. Exercices	226
7.1 Énoncés	226
7.2 Solutions	228
Chapitre 7 Réactions de réduction	233
1. Généralités	234
2. Réactions impliquant le remplacement d'un oxygène (ou un halogène) par un hydrogène	235
2.1 Quelques exemples de réduction par les hydrures	237
2.2 Sélectrides	240
2.3 Réduction suivant un processus radicalaire	241
2.4 Réduction dans les conditions de Luche	242
2.5 Réduction par les hydrures	243
3. Réduction dans laquelle un oxygène est enlevé du substrat	247
4. Réduction dans laquelle des atomes d'hydrogène sont ajoutés au substrat (cas des insaturations carbonées)	247
4.1 Réduction catalytique	248
4.2 Hydrogénation par transfert chimique	250
5. Coupure réductrice	251
6. Couplages réducteurs (action des métaux dissous)	252
7. Exercices	252
7.1 Énoncés	252
7.2 Solutions	254
Chapitre 8 Cycloadditions	261
1. Généralités	262
1.1 Mécanisme	263
1.2 Acides de Lewis	263
1.3 Homo Diels-Alder	264

1.4 Cycloaddition et géométrie des cycloadduits	264
1.5 Régiosélectivité	266
1.6 Diels-Alder à demande inverse	267
2. Tableau des énergies relatives	268
2.1 Exemple concret	269
2.2 Exemple d'action d'un acide de Lewis	271
2.3 Réactions intermoléculaires	272
2.4 Réactions intramoléculaires	274
3. Réactions 1,3-Dipolaires	276
3.1 Exemples en série cyclique	277
3.2 Exemples en série acyclique	278
4. Ène réactions	279
5. Réactions de [3+2]	281
6. Réactions de [2+2]	283
7. Exercices	285
7.1 Énoncés	285
7.2 Solutions	286
Chapitre 9 Réarrangements sigmatropiques	291
1. Généralités	292
2. Réarrangement de Claisen	292
2.1 Méthode de Johnson	293
2.2 Réaction d'aza-Claisen	294
3. Réarrangement de Cope	295
3.1 Réarrangement d'oxy-Cope	296
3.2 Réarrangement d'aza-Cope	296
4. Réarrangement de Carroll	297
4.1 Généralités	297
4.2 Variante de Ireland	298
4.3 Exemple en synthèse	299
5. Réarrangements de Wittig	299
5.1 Réarrangement [1,2]	300
5.2 Réarrangement [2,3]	300
6. Exercices	301
6.1 Énoncés	301
6.2 Solutions	302
Chapitre 10 Copules chirales d'Evans	305
1. Formation des copules	306
2. Mécanisme d'action	307
3. Addition d'électrophiles	309
3.1 Alkylation	309
3.2 Amination	309
3.3 Azidation	310

3.4 Bromation	311
4. Condensation aldolique	311
5. Déprotection	317
5.1 Méthode permettant de former un ester	317
5.2 La méthode utilisant la lithine permet d'obtenir l'acide carboxylique	318
5.3 Déprotection en alcool	318
5.4 Formation d'un amide de Weinreb	318
5.5 Problèmes liés à la déprotection	319
6. Exercices	320
6.1 Énoncés	320
6.2 Solutions	322
Chapitre 11 Chimie radicalaire	325
1. Les différents types de radicaux	326
1.1 Définitions	326
1.2 Formation des radicaux	326
1.3 Stabilité des radicaux	329
1.4 Radicaux allyliques	329
1.5 Radicaux capto-datifs	330
1.6 Radicaux persistants	330
1.7 Stabilisation par formation de radicaux nitrosyles	331
1.8 Stéréochimie	331
1.9 Nature des radicaux	332
2. Réactions en chaîne	333
2.1 Initiation	334
2.2 Propagation	337
2.3 Terminaison	340
3. Substitution radicalaire	340
3.1 S_H^1	340
3.2 S_H^2	341
4. Réductions radicalaires	342
4.1 Réduction des dérivés halogénés	342
4.2 Décarboxylation de Barton	343
4.3 Désoxygénation radicalaire	344
4.4 Les fragmentations	345
5. Cyclisations	345
5.1 Radicaux en Alpha d'un cycle	346
5.2 Radicaux vinyliques	347
5.3 Radicaux acyles	348
5.4 Les carbonyles accepteurs	348
5.5 Délocalisation des radicaux	349
5.6 Réaction radicalaire en tandem	349
6. Formation de radicaux par d'autres méthodes	350

6.1 Utilisation des complexes du titane(III)	350
6.2 Utilisation des métaux	350
6.3 Iodure de samarium	351
6.4 Triacétate de manganèse	354
7. Exercices	356
7.1 Énoncés	356
7.2 Solutions	357
Chapitre 12 Photochimie	363
1. Généralités	364
1.1 Définitions	365
1.2 Diagramme de Jablonski	367
1.3 Types d'excitation	369
1.4 Matériel utilisé	369
2. Réactions de Norrish	370
2.1 Réaction de Norrish I	371
2.2 Réaction de Norrish II	372
3. Photocycloadditions	373
3.1 [2+2]	373
3.2 Cyclisation alcène-arènes	377
4. Photoréarrangements	379
4.1 Réarrangement di-Pi-méthane	379
4.2 Réarrangement oxa-di-Pi-méthane	380
5. Exercices	381
5.1 Énoncés	381
5.2 Solutions	383
Chapitre 13 Protection des fonctions alcools, amines et carbonyles	387
1. Protection des alcools	389
1.1 Protection en fonction acétal	389
1.2 Protection en fonction ester	392
1.3 Protection en fonction éther oxyde	394
1.4 Protection en fonction éther benzylique	397
1.5 Protection en éther silylé	398
1.6 Protection par la méthode de Mitsunobu	399
2. Protection des diols et des carbonyles	399
2.1 Protection en fonction acétal	399
2.2 En série sucre	402
3. Protection des amines	403
3.1 Protection en fonction amide	403
3.2 Protection sous forme de carbamate	404
3.3 Protection spéciale	405
4. Protection de la fonction acide carboxylique	405
5. Exercices	406

5.1 Énoncés	406
5.2 Solutions	407
Partie III Chimie organométallique	413
Chapitre 14 Introduction à la chimie organo-métallique	415
1. Nombre d'électrons de valence	416
1.1 Méthode de décompte	416
1.2 Géométrie des complexes	420
2. Degré d'oxydation d'un métal	421
3. Types de réaction	422
3.1 Addition oxydante	422
3.2 Élimination réductrice	423
3.3 Substitutions	423
4. Les ligands	424
4.1 Liste de ligands pour la catalyse asymétrique	424
4.2 Comparaison des différents types de ligands pour la catalyse asymétrique	426
Chapitre 15 Chimie du palladium	429
1. Complexes Pi-allyles du palladium	430
2. Couplages palladocatalysés	432
2.1 Couplage de Heck	432
2.2 Couplage de Sonogashira	434
2.3 Couplage de Suzuki	436
2.4 Couplage de Stille	437
2.5 Préparation des vinyltriflates	439
3. Réactions palladocatalysées	439
3.1 Insertion de monoxyde de carbone	439
3.2 Oxydation de Wacker	440
Chapitre 16 Composés du cobalt	443
1. Réaction de Vollhardt	444
1.1 Mécanisme de la cyclisation	445
1.2 Réaction de Conia-ène catalysée par le cobalt	447
2. Réaction de Nicholas	449
3. Réaction de Pauson - Khand	451
Chapitre 17 Chimie du ruthénium	453
1. Hydrogénation	454
1.1 Préparation des complexes de ruthénium	454
1.2 Dédoublage cinétique	454
1.3 Prédiction du sens de l'induction asymétrique : méthode des quadrants	455
2. Métathèse	459
2.1 Quatre types de réactions de métathèse	459
2.2 Catalyseurs de 1 ^{re} génération	461
2.3 Mécanisme	463

2.4 Autres catalyseurs de 1 ^{re} génération	465
2.5 Catalyseurs de seconde génération : catalyseurs NHC, <i>N-heterocyclic carbene</i>	465
2.6 Métathèse d'ène	468
2.7 RCM à partir de deux triple-liaisons (diynes)	468
2.8 Formation de macrocycles par RCM : stéréochimie de l'insaturation	470
2.9 Métathèse en version asymétrique (ARCM : <i>Asymmetric Ring Closing Metathesis</i>)	471
Chapitre 18 Composés du titane	475
1. Hydrotitanation	476
1.1 Réaction de Finkbeiner - Cooper	476
1.2 Réaction de syn-magnésiation	477
1.3 Hydromagnésiation des alcools propargyliques	478
2. Réaction de Mac Murry	478
2.1 Mécanisme	478
2.2 Emploi du titane lors de la désoxygénation des époxydes	479
3. Métallacycles avec le titane	480
4. Réaction de Kulinkovich	480
5. Réactif de Tebbe	482
5.1 Agent méthylénant (préparation)	483
5.2 Mécanisme d'action	483
5.3 Applications	484
Chapitre 19 Composés du zirconium	487
1. Hydrozirconation	488
1.1 Réactif de Schwartz	488
1.2 Échange Zirconium - Métal	491
2. Formation de métallacycles	495
3. Complexe alkylzirconium(IV)	496
4. Jonction de cycles	499
5. Réduction de cycle	499
Partie IV Notions de base sur les mécanismes réactionnels	501
Chapitre 20 Règles de Baldwin	503
1. Nomenclature	504
2. Cyclisation	506
2.1 Règles sur les systèmes tétragonaux	506
2.2 Règles sur les systèmes trigonaux	507
2.3 Règles sur les systèmes digonaux	509
2.4 Angle d'approche	510
2.5 Cas de la cyclisation cationique	511
2.6 Facilité de cyclisation	511
Chapitre 21 Mécanismes réactionnels - notions de base	513
1. Diagramme d'énergie	514
1.1 Quelques rappels de thermodynamique	514

1.2 Théorie de l'état de transition	516
1.3 Comment une réaction peut-elle avoir lieu ?	517
2. Postulat de Hammond	518
3. Contrôle cinétique et contrôle thermodynamique	519
Chapitre 22 Les solvants en chimie organique	523
1. Solvants aprotiques apolaires	524
2. Solvants aprotiques polaires	524
3. Solvants protiques	525
Index	529