

---

# Chimie Organique des hétéroéléments 2023-2024

## *Chimie du Silicium*

---

Marie Lucas [marie.lucas1@ens-lyon.fr](mailto:marie.lucas1@ens-lyon.fr)

### Table des matières

<b>1 Généralités</b>	<b>1</b>
1.1 Nomenclature . . . . .	1
1.2 Comparaison avec le carbone . . . . .	2
1.3 Phénomènes spécifiques aux silanes . . . . .	3
<b>2 Utilisation des liaisons Si-X comme force motrice</b>	<b>4</b>
2.1 Protection de fonction . . . . .	4
2.2 Migration de groupement SiR <sub>3</sub> . . . . .	5
<b>3 Utilisation de la réactivité anionique en <math>\alpha</math></b>	<b>6</b>
3.1 Nucléophilie en $\alpha$ . . . . .	6
3.2 Cas particulier des allylsilanes . . . . .	7
<b>4 Utilisation de la réactivité cationique en <math>\beta</math></b>	<b>8</b>
4.1 Pour influencer la régiosélectivité . . . . .	8
4.2 Pour influencer la stéréosélectivité . . . . .	9

### Sources

Ce cours fait partie de la préparation à l'agrégation de chimie 2023-2024 dispensée à l'ENS de Lyon. Il est inspiré des précédents cours de Madleen Rivat et Floris Chevallier de l'ENS de Lyon.

Les livres de Nicolas Rabasso (Chimie Organique, Hétéroéléments, stratégies de synthèse et chimie organométallique chez de boeck) et de Jonathan Clayden, Nick Greeves et Stuart Warren (Chimie Organique chez De Boeck supérieur) ont également servi de support pour ce cours (Figure 1).



(a) Clayden

(b) Rabasso

FIGURE 1 – Livres sources

## TABLEAU PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS

1 H 1.008																	2 He 4.003
3 Li 6.941	4 Be 9.012											5 B 10.81	6 C 12.011	7 N 14.007	8 O 15.999	9 F 18.998	10 Ne 20.180
11 Na 22.990	12 Mg 24.305											13 Al 26.981	14 Si 28.085	15 P 30.974	16 S 32.066	17 Cl 35.453	18 Ar 39.948
19 K 39.098	20 Ca 40.078	21 Sc 44.956	22 Ti 47.88	23 V 50.941	24 Cr 51.996	25 Mn 54.938	26 Fe 55.847	27 Co 58.933	28 Ni 58.69	29 Cu 63.546	30 Zn 65.39	31 Ga 69.72	32 Ge 72.61	33 As 74.922	34 Se 78.96	35 Br 79.904	36 Kr 83.80
37 Rb 85.468	38 Sr 87.62	39 Y 88.906	40 Zr 91.224	41 Nb 92.906	42 Mo 95.94	43 Tc (98)	44 Ru 101.07	45 Rh 102.905	46 Pd 106.42	47 Ag 107.868	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.710	51 Sb 121.757	52 Te 127.60	53 I 126.905	54 Xe 131.29
55 Cs 132.905	56 Ba 137.33	57 *La 138.905	72 Hf 178.49	73 Ta 180.948	74 W 183.85	75 Re 186.207	76 Os 190.2	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.967	80 Hg 200.59	81 Tl 204.383	82 Pb 207.2	83 Bi 208.980	84 Po (209)	85 At (210)	86 Rn (222)
87 Fr (223)	88 Ra 226.025	89 †Ac 227.028	104 Rf (261)	105 Db (262)	106 Sg (263)	107 Bh (262)	108 Hs (265)	109 Mt (266)	110 Ds (271)	111 Rg (272)	112 Cn	113 Nh	114 Fl	115 Mc	116 Lv	117 Ts	118 Og
*LANTHANIDES		58 Ce 140.12	59 Pr 140.908	60 Nd 144.24	61 Pm (145)	62 Sm 150.36	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.925	66 Dy 162.50	67 Ho 164.930	68 Er 167.26	69 Tm 168.934	70 Yb 173.04	71 Lu 174.967		
†ACTINIDES		90 Th 232.038	91 Pa 231.036	92 U 238.029	93 Np 237.048	94 Pu (244)	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (247)	98 Cf (251)	99 Es (252)	100 Fm (257)	101 Md (258)	102 No (259)	103 Lr (260)		

## 1 Généralités

Le silicium est un métalloïde du groupe 14 et possède 4 électrons de valence. On peut alors le rapprocher du carbone, au dessus de lui dans la colonne. Il démontre une grande variété de propriétés chimiques et est incontournable en technologie. On le retrouve dans le béton, les argiles et les céramiques. Plus récemment, il est au coeur de la vallée du silicium, *Silicon Valley*, sous sa forme ultrapure dans les transistors et la microélectronique.

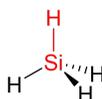
Le silicium est très abondant à la surface de la Terre, il représente 28% en masse de la croûte terrestre, soit le deuxième élément après l'oxygène. Il y est présent sous la forme de silice, son oxyde  $\text{SiO}_2$ , dans le sable ou le quartz, ou bien sous forme de silicate ou aluminosilicates dans les feldspaths.

Il possède trois isotopes stables :  $^{28}\text{Si}$  le plus abondant,  $^{29}\text{Si}$  et  $^{30}\text{Si}$ .

### 1.1 Nomenclature

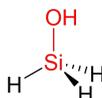
Les édifices contenant du silicium possèdent leur propre nomenclature selon le type de liaisons formées par le silicium.

On retrouve ainsi les **hydrures de silicium**, qui contiennent au moins une liaison Si–H. Ils sont analogues des alcanes et de formule  $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ . Le plus simple d'entre eux est le silane :



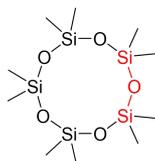
Avec des chaînes alkyles on parle d'alkylsilane, comme le tétraméthylsilane  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ .

On retrouve aussi les **silanols** qui contiennent au moins une liaison Si–OH et sont analogues des alcools et de formule  $\text{Si}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$ . Le plus simple d'entre eux est le silanol :



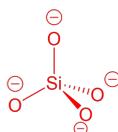
Avec des chaînes alkyles on parle d'alkylsilanol, comme le tétraméthylsilanol  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{OH}$ .

Les molécules qui contiennent au moins une liaison  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  sont appelés **siloxanes**. Ce sont généralement des polymères de formule  $\text{SiO}(\text{CH}_3)_3]_n$  avec  $n > 4$ , tel le décaméthylcyclopentasiloxane :



Les chaînes carbonées confèrent au siloxane des propriétés hydrophobes.

Finalement, les silicates sont des composés composés de tétraèdres  $\text{SiO}_4$ .



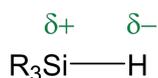
On peut les obtenir sous forme de polymères  $[\text{SiO}_3]_n^{2-}$ .

## 1.2 Comparaison avec le carbone

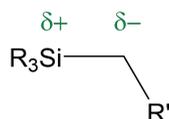
Le Silicium est situé sous le carbone et partage la même configuration électronique de valence. Si ( $Z = 14$ ) :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ , C ( $Z = 6$ ) :  $1s^2 2s^2 2p^2$

Éléments	Si	C	H	O	F
Électronégativité de Pauling	1,9	2,55	2,2	3,44	3,98
Énergie de la liaison Si-X (kJ/mol)	176	289	293	368	540
Énergie de la liaison C-X (kJ/mol)	289	347	414	351	439

On remarque que le silicium est **moins électronégatif** que l'hydrogène donc la liaison  $\text{Si}-\text{H}$  est inversement polarisée par rapport à la liaison  $\text{C}-\text{H}$ . On comprend alors l'appellation hydrure de silicium.



On remarque également que le silicium est **moins électronégatif** que le carbone donc le carbone porte une charge partielle négative.

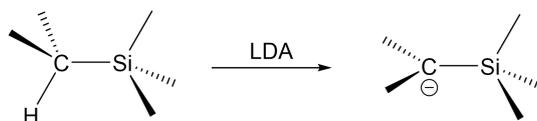


Les orbitales atomiques de valence de nombre quantique principal  $n = 3$  pour le silicium sont plus diffuses et hautes en énergie que celles du carbone. Les liaisons  $\text{Si}-\text{H}$  et  $\text{Si}-\text{C}$  sont moins fortes que leurs équivalents carbonés. Les orbitales atomiques du silicium sont également une des raisons pour laquelle le silicium ne forme pas de liaisons  $\pi$  avec lui-même ou avec le carbone.

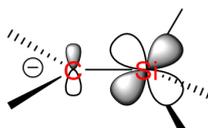
En revanche, les liaisons  $\text{Si}-\text{O}$  et  $\text{Si}-\text{F}$  sont bien plus fortes que leur équivalent carboné, elles sont la **force motrice** de nombreuses réaction. Les ions fluorures peuvent cliver les liaisons  $\text{Si}-\text{O}$  et  $\text{Si}-\text{C}$ . Les ions alcoolates peuvent cliver les liaisons  $\text{Si}-\text{C}$  ou  $\text{Si}-\text{Cl}$ .

### 1.3 Phénomènes spécifiques aux silanes

**Stabilisation des anions en  $\alpha$**  Le caractère électropositif du silicium permet de préparer des carbanions en  $\alpha$  du silicium.



On peut voir une explication plus fine dans la stabilisation de l'orbitale  $p_z$  du carbanion par les orbitales atomiques 3d du silicium.

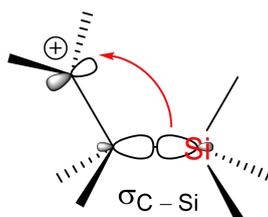


Une stabilisation similaire est observée dans le cas des liaisons N–Si et O–Si.

**Stabilisation des cations en  $\beta$**  L'électropositivité du silicium est également responsable de la capacité des silanes à stabiliser les charges positives en  $\beta$ . Elle a pour effet de déplacer les électrons de la liaison  $\sigma_{(C-Si)}$  vers le carbone pour en stabiliser le cation. Ce transfert est plus facile avec le silicium qu'avec une liaison C–C car le silicium est plus polarisable.

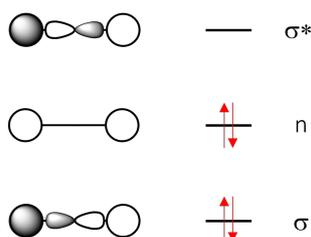


D'un point de vue orbitalaire, cette stabilisation est sûe au recouvrement de l'orbitale moléculaire vacante portée par le cation et l'orbitale moléculaire de la liaison  $\sigma_{(C-Si)}$ , qui sont alignées.



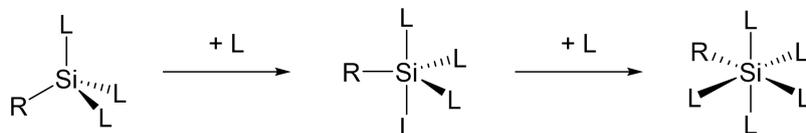
**Stabilisation des composés hypervalents** On trouve couramment des édifices pentavalents ou hexavalents du silicium, comme l'ion fluorosilicate  $SiF_6^-$ .

Elle s'explique par l'aptitude du silicium à former des liaisons à 3 centres et 4 électrons (liaisons 3c-4e) :



Les formes pentavalentes étant stabilisées, les substitutions nucléophiles s'effectuent selon un mécanisme de type **associatif-dissociatif**.

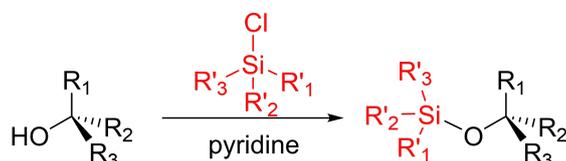
Les composés hypervalents formés avec des groupements électro attracteurs L comme F, Cl ou OR possèdent un intérêt en synthèse en cela que l'augmentation du nombre de groupes électroattracteurs augmente l'électropositivité de Si, ce qui augmente en retour l'électronégativité donc la nucléophilie de R.



## 2 Utilisation des liaisons Si-X comme force motrice

### 2.1 Protection de fonction

**Protection des alcools** Conditions de protection :



On forme ici des éthers silylés.

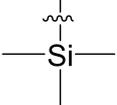
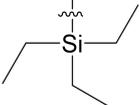
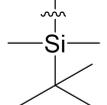
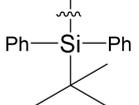
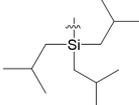
On remarque la présence de la pyridine qui sert à activer le chlorure de silyle et à capter le proton. La liaison Si-O est plus forte que Si-Cl.

Mécanisme :

Les éthers silylés n'ont pas tous la même réactivité

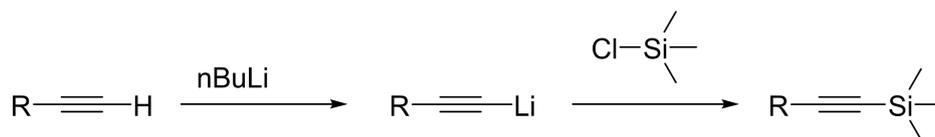
- La stabilité des éthers silylés augmente avec l'encombrement autour du silicium
- La protection est sélective des alcools primaires dans le cas des composés silylés les plus encombrés.

Conditions de déprotection :

					
	TMS	TES	TBDMS	TBDPS	TIPS
Alcool protégé	Primaire, secondaire et tertiaire	Primaire et secondaire	Primaire	Primaire	Primaire
Déprotection	Acide Base TBAF, HF	Acide TBAF, HF	Acide fort TBAF, HF	TBAF, HF	TBAF, HF

Les liaisons Si-F étant très fortes, les donneurs de fluorure sont très efficaces pour déprotéger les éthers silylés.

**Protection des alcynes vrais** Condition de protection :

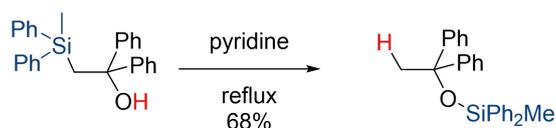


Le réactif formé peut alors réagir avec un électrophile avec un mécanisme de substitution électrophile de  $\text{SiMe}_3$ .

Les conditions de déprotection sont  $\text{K}_2\text{CO}_3$  ou TBAF, dans ce cas la liaison Si-F est motrice.

## 2.2 Migration de groupement $\text{SiR}_3$

**Réarrangement de Brook** Conditions :



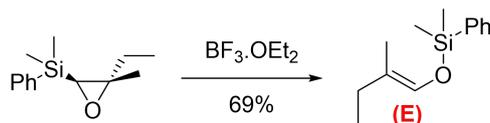
Bilan thermodynamique :

$$\Delta E = E(\text{O}-\text{H}) + E(\text{Si}-\text{C}) - E(\text{Si}-\text{O}) - E(\text{C}-\text{H}) = 269 \text{ kJ mol}^{-1} > 0$$

Le réarrangement est donc thermodynamiquement favorisé.

Mécanisme :

## Ouverture des époxydes par un acide de Lewis Bilan :



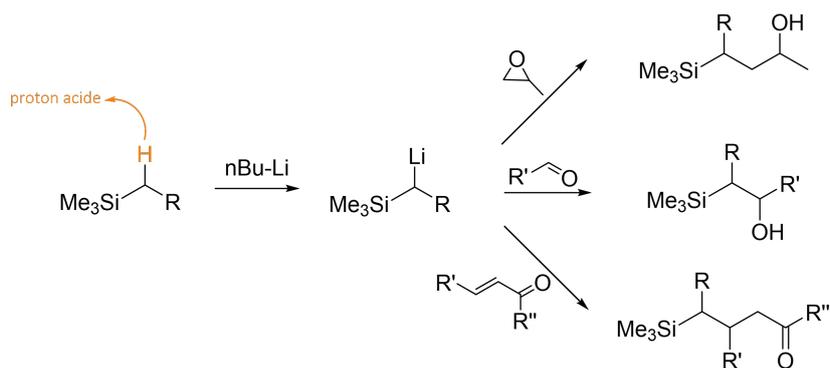
La réaction est **régiosélective** et **stéréospécifique**. L'hydrolyse de l'éther d'énol silylé fournit un aldéhyde.

Mécanisme :

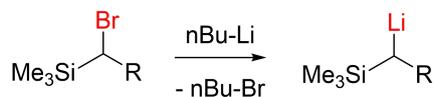
## 3 Utilisation de la réactivité anionique en $\alpha$

### 3.1 Nucléophilie en $\alpha$

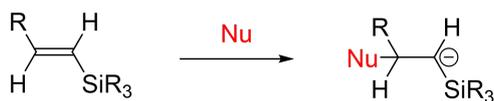
Une fois généré, le carbanion peut réagir en nucléophile :



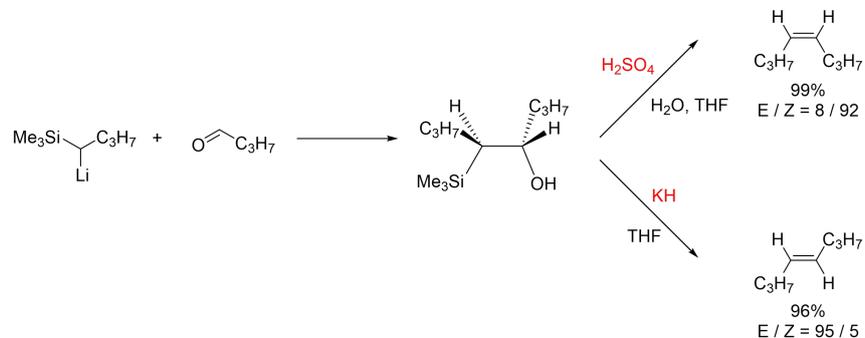
Au lieu d'utiliser une base forte comme BuLi, on peut générer le carbanion par échange halogène-métal :



Ou bien encore par addition nucléophile régiosélective sur un vinylsilane selon un mécanisme de type Michael.



En particulier, la nucléophilie est mise à profit dans l'**oléfination de Peterson** :

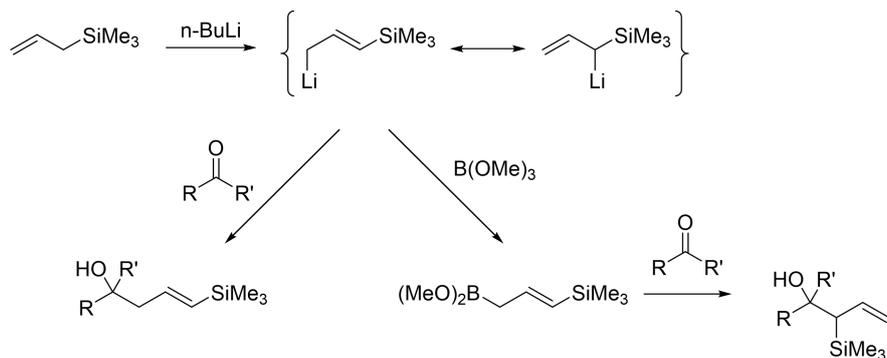


La réaction est stéréospécifique et sa stéréochimie dépend des conditions. La deuxième réaction en marche qu'avec  $\text{K}^+$  ou  $\text{Na}^+$  en contre ion.

Mécanisme :

### 3.2 Cas particulier des allylsilanes

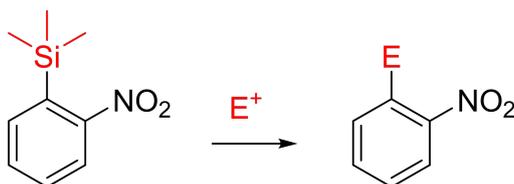
Dans le cas des allylsilanes, on a deux sites nucléophiles, le site en  $\gamma$  et celui en  $\alpha$ . Le carbone en  $\gamma$  est plus nucléophile, il faut donc une métallation pour favoriser la réaction en  $\alpha$



## 4 Utilisation de la réactivité cationique en $\beta$

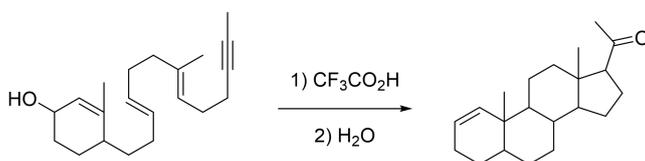
### 4.1 Pour influencer la régiosélectivité

**En  $S_EAr$**  On peut alors réaliser des  $S_EAr$  qui ne respectent pas la règle d'orientation de Holleman.

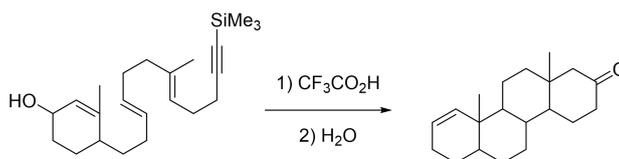


Cette régiosélectivité s'explique par la stabilisation du carbocation en  $\beta$  du silicium.

**En utilisant des silylacétylènes** On observe normalement la régiosélectivité suivante :

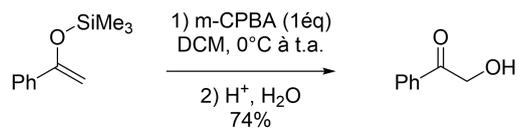


En présence de silylacétylènes on observe :



Explication :

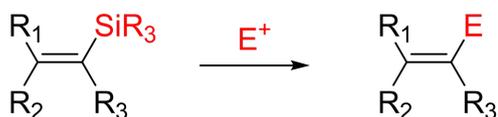
**Oxydation des éther d'énols silylés** Les éthers d'énol silylés peuvent être oxydés pour gagner un hydroxyle en alpha.



Cette oxydation a un bon rendement et peut être rendue asymétrique avec un oxydant chiral.  
Mécanisme :

#### 4.2 Pour influencer la stéréosélectivité

**Substitution électrophile sur les vinylsilanes** La réaction est régiosélective car on stabilise le carbocation en  $\beta$ . Elle est également stéréospécifique :



**Cas des dihalogènes** Cette réaction est toujours stéréospécifique mais la sélectivité est inversée.

