

Le soufre

IA	1	H																VIIIA	2	He	
	2	Li	Be																		
	3	Na	Mg																		
	4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr		
	5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe		
	6	Cs	Ba	*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn		
	7	Fr	Ra	**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Uub	Uut	Uuq	Uup	Uuh	Uus	Uuo		
		* lanthanides																			
		57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71					
		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu					
		** actinides																			
		89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103					
		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr					

Non métal

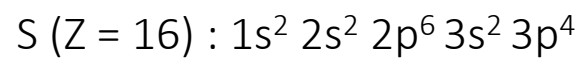
Présent à la surface de la Terre (0,06% de l'écorce terrestre) sous forme de :

- Soufre élémentaire : cristaux jaunes principalement présents dans les régions volcaniques
- Sulfure métallique (ex : disulfure de fer dans les pyrites)

25 isotopes dont 4 stables : ^{32}S (le plus abondant), ^{33}S ($S = 3/2$), ^{34}S et ^{36}S .

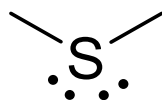
Présent dans 2 acides aminés : la cystéine et la méthionine

Les composés du soufre

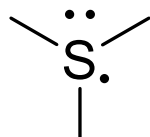


=> 6 électrons de valence

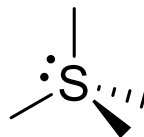
Les différentes valences :



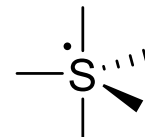
S (II)



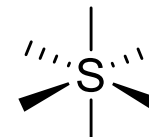
S (III)



S (IV)

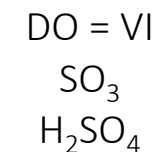
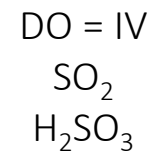
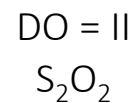
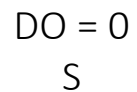
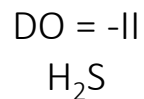


S (V)



S (VI)

Les différents degrés d'oxydation :



Éléments	S	C	H	O
Électronégativité de Pauling	2,59	2,55	2,2	3,44
Rayon atomique (pm)	102	70	25	60
Énergie de la liaison S – X (kJ/mol)	213	259	339	265
Énergie de la liaison O – X (kJ/mol)	265	351	464	138

1. Les composés divalents : thiols et thioéthers

1.1. Comparaison thiols / alcools

1.1.1. Propriétés physiques

Les thiols forment moins de liaisons hydrogènes que les alcools

=> ils sont **plus volatils**

1.1.2. Acido-basicité

Couple acido-basique	Et – XH / Et – X ⁻	Ph – XH / Ph – X ⁻
pK _a pour X = S	10,5	6,5
pK _a pour X = O	16	10

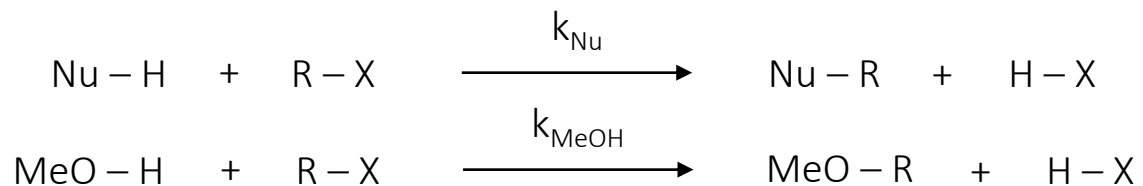
Composés	T _{éb} (°C) pour X = S	T _{éb} (°C) pour X = O
H ₂ X	-61	100
CH ₃ XH	6	65
CH ₃ CH ₂ XH	37	78

Le soufre est plus volumineux donc stabilise mieux les charges négatives et la liaison S – H plus faible que la liaison O – H

=> les thiols sont **plus acides** que les alcools et produisent plus facilement des radicaux

1.1. Comparaison thiols / alcools

1.1.3. Nucléophilie



Nu - H	MeOH	MeSH	PhO ⁻	PhS ⁻
log (k _{Nu} /k _{MeOH})	0	5,3	5,8	9,9

Les thiols (et thiolates) sont **plus nucléophiles** que les alcools (et alcoolates) car :

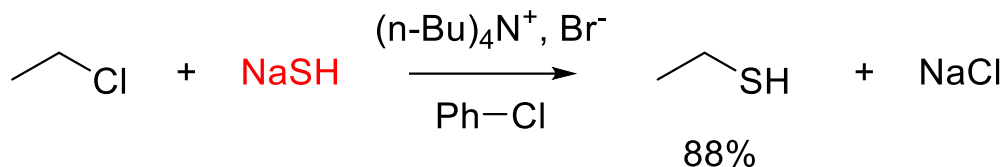
- les électrons de valence (de nombre quantiques $n = 3$) sont moins liés à l'atome
- Le soufre est plus polarisable

Les thiols sont des **nucléophiles mous**

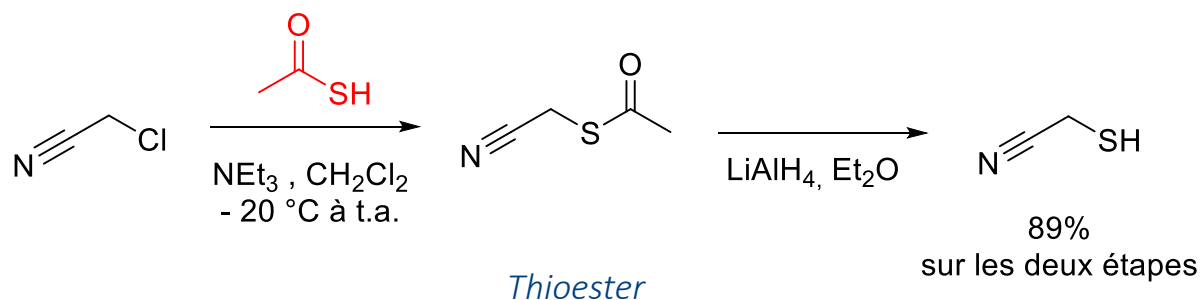
1.2. Formation des composés divalents

1.2.1. Formation des thiols

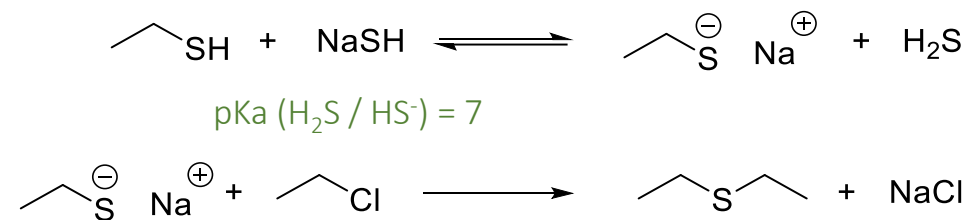
A partir de l'hydrogénosulfure de sodium :



A partir de l'acide thioacétique:



Sous- produit possible (issu de la formation du thioéther) :

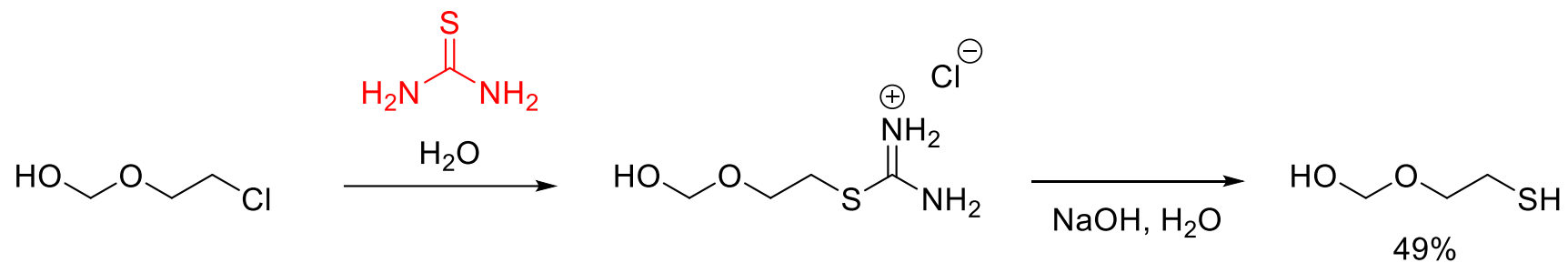


Formation d'un thioester puis réduction

1.2. Formation des composés divalents

1.2.1. Formation des thiols

A partir de la thiourée :

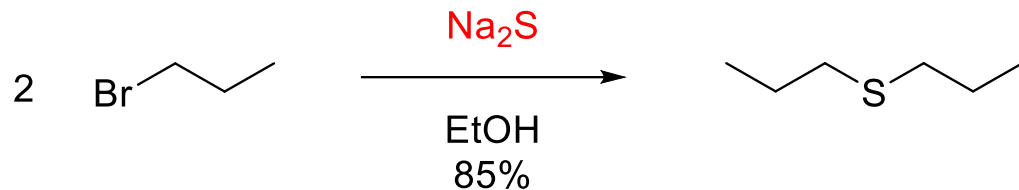


Mécanisme :

1.2. Formation des composés divalents

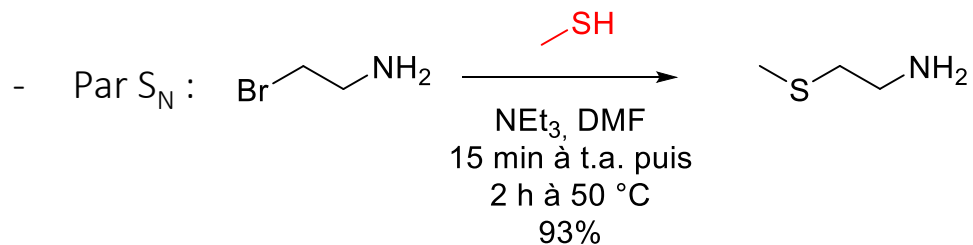
1.2.2. Formation des thioéthers

A partir du sulfure de sodium:



Cette réaction permet de former des thioéthers symétriques
 $\text{pKa} (\text{HS}^- / \text{S}_2^-) = 19$

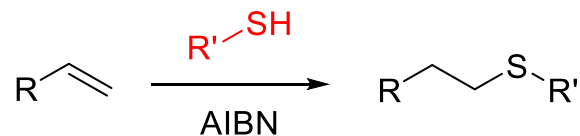
A partir d'un thiol :



Mécanisme de type $\text{S}_{\text{N}}2$ donc **réaction stéréospécifique**

Cette réaction permet de former des thioéthers dissymétriques

- Par réaction radicalaire :

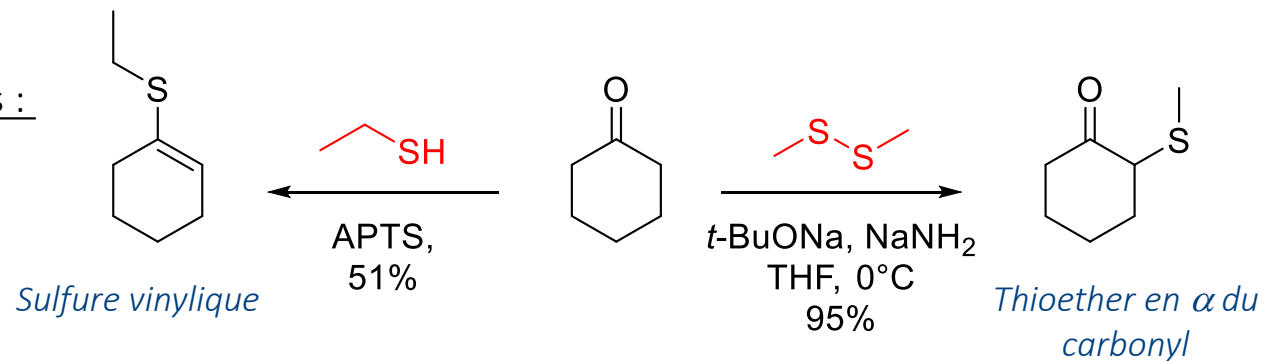


Réaction **régiosélective**

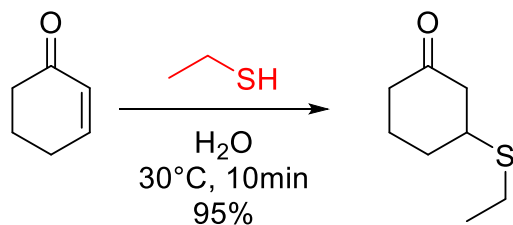
1.2. Formation des composés divalents

1.2.2. Formation des thioéthers

A partir de composés carbonylés :



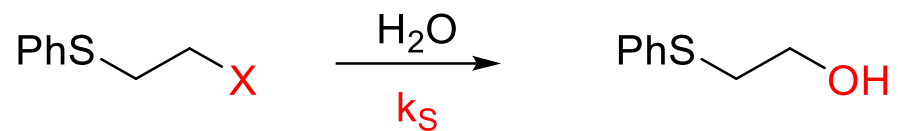
A partir d'α-étones:



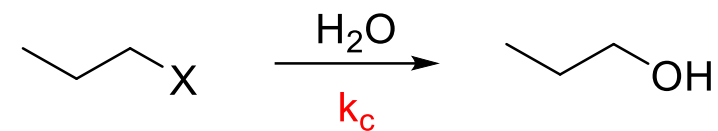
Addition nucléophile 1,4 car le thiol est un nucléophile mou

1.3. Utilisations en synthèse organique

1.3.1. Substitutions nucléophiles en β



VS



Mécanisme :

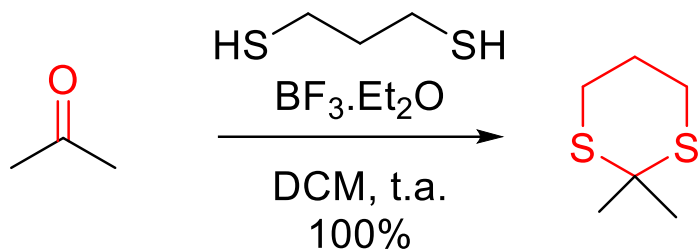
Intérêts de l'utilisation de thioéther :

- Cinétique : $k_S = 600 k_C \Rightarrow S_N$ plus rapide
- Fonctionne même avec $X = F$
- Régiosélectivité : en β du soufre

1.3. Utilisations en synthèse organique

1.3.1. Protection des dérivés carbonylés

Condition de protection :



Catalysé par un acide de Lewis ou de Bronsted

Mécanisme similaire à celui de l'acétalisation avec alcool

La formation des dithiocétals est **plus facile** que celle des acétals car :

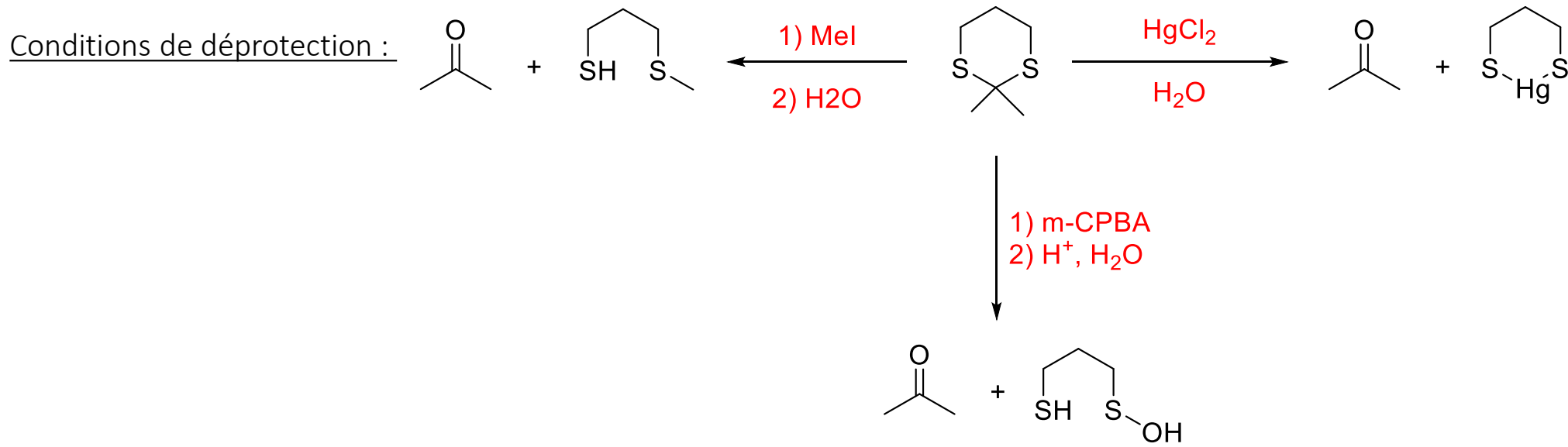
- Cinétiquement : les thiols sont plus nucléophiles que les alcools
- Thermodynamiquement : Gain énergétique plus important

$$\text{Bilan : } \Delta E(X) = 2 E(X - H) + E(C = O) - 2 E(X - C) - 2 E(O - H)$$

$$\text{Donc } \Delta E(O) = 97 \text{ kJ/mol} < \Delta E(S) = 103 \text{ kJ/mol}$$

1.3. Utilisations en synthèse organique

1.3.2. Protection des dérivés carbonylés



Ces conditions de déprotection sont orthogonales à la déprotection des acétals.

- 1) Condition HgCl₂ : sélective du soufre mais usage limité de HgCl₂
- 2) m-CPBA n'est pas compatible avec toutes les fonctions chimiques
- 3) Condition douce mais attention à la présence d'autres nucléophiles qui pourraient réagir

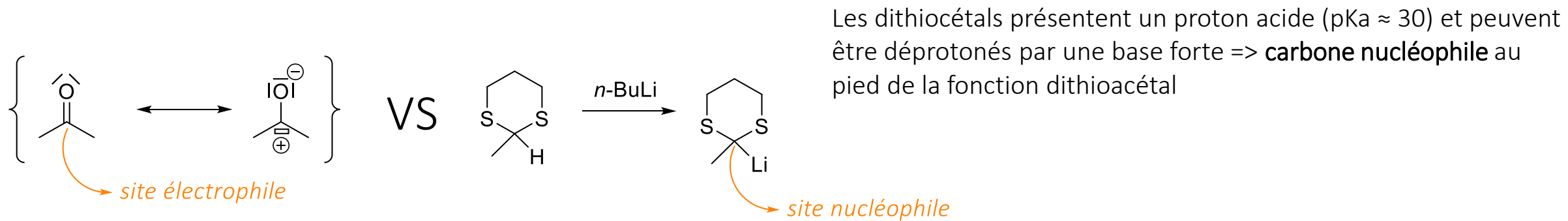
1.3. Utilisations en synthèse organique

1.3.2. Protection des dérivés carbonylés

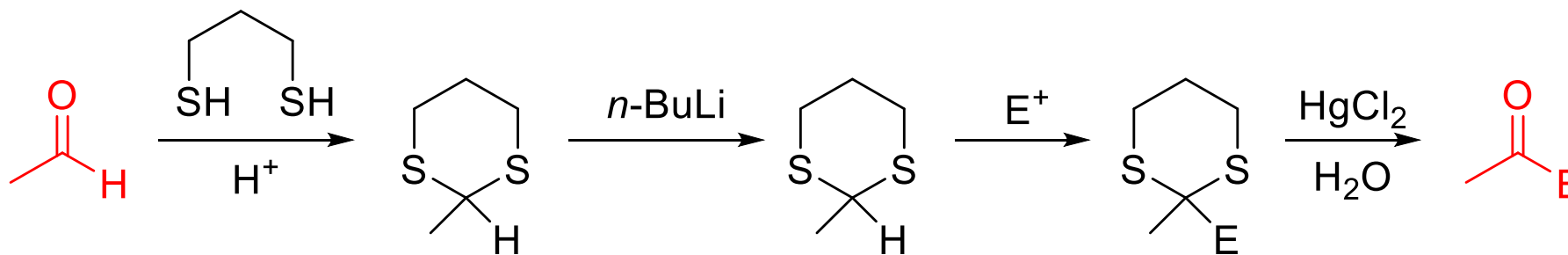
Mécanismes :

1.3. Utilisations en synthèse organique

1.3.3. Inversion de la polarité d'une fonction carbonyle (= Umpolung)



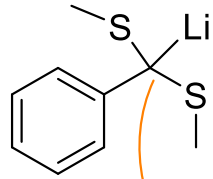
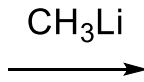
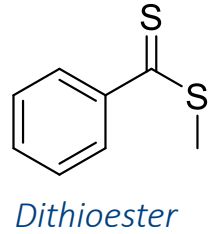
Permet d'allonger la chaîne carboné au pied d'un aldéhyde :



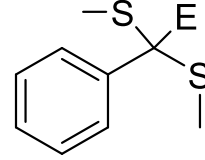
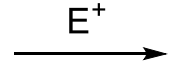
1.3. Utilisations en synthèse organique

1.3.3. Inversion de la polarité d'une fonction carbonyle (= Umpolung)

site électrophile



site nucléophile

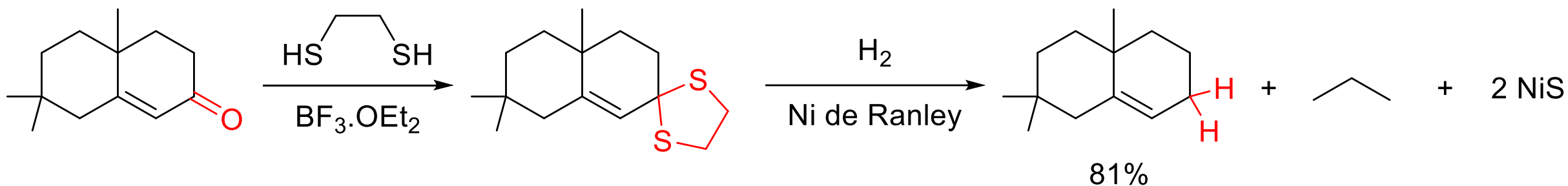


Les bases nucléophiles (organomagnésiens ou organolithiens) permettent d'alkyler les dithioesters sur le soufre => carbone nucléophile au pied du dithiocétal formé

1.3. Utilisations en synthèse organique

1.3.4. Intermédiaire réactionnel pour des réductions

Des composés carbonylés :



Réduction alternative plus douce à la réduction de Clemmensen (Zn/Hg, HCl) ou la réduction de Wolff-Kishner (H₂N – NH₂, KOH)

Le sous produits sont faciles à éliminer :

- Catalyseur et sulfure de nickel = solides
- Propane qui peut être distillé

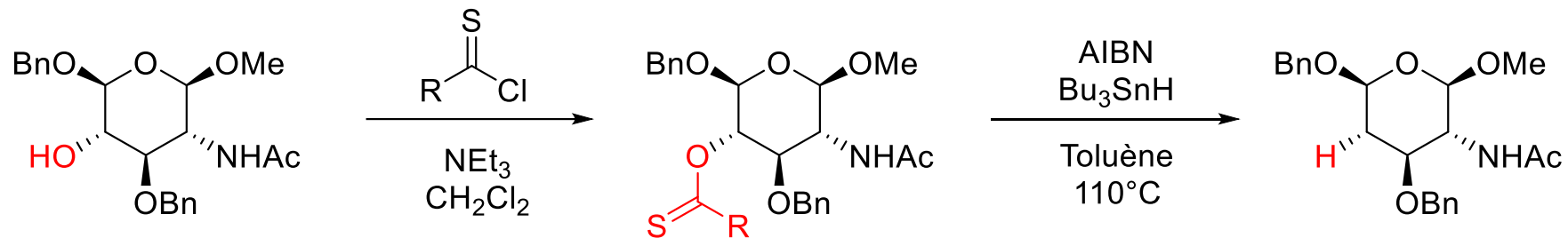
1.3. Utilisations en synthèse organique

1.3.4. Intermédiaire réactionnel pour des réductions

Des alcools:

Réaction de Barton Mc Combie

Bilan :

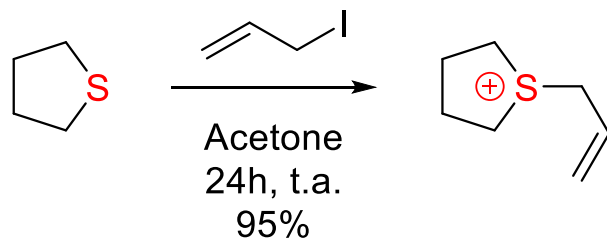


Mécanisme :

1.3. Utilisations en synthèse organique

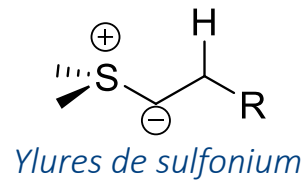
1.3.5. Formation de sulfoniums

Formation :

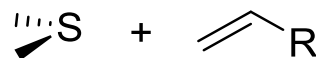


Réactivité des sulfoniums :

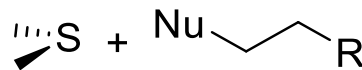
Déprotonation en α :



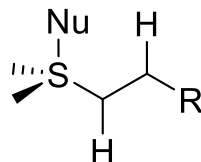
Élimination en β :



Substitution nucléophile :



Addition thiophile:



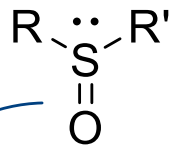
*Transposition de
Sommelet ou Stevens*

Réactivité similaires aux
ammoniums

Réactivité spécifique aux sulfoniums

2. Les composés tétravalents : les sulfoxydes

2.1. Structure et propriétés



Nature de la liaison S – O :

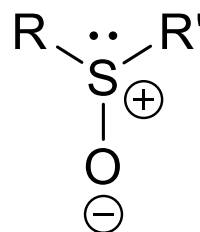
$E = 370 \text{ kJ/mol}$

$\mu = 4,5 \text{ D}$

$l = 145 \text{ pm}$

Aptitude à former des liaisons hydrogènes

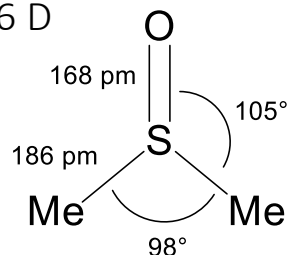
=> Liaison de type semi-polaire
(comme pour les N-oxydes)



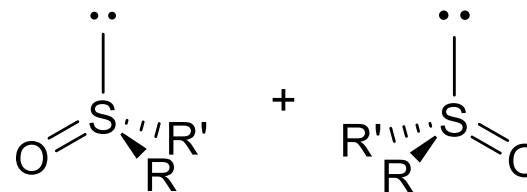
Le diméthylsulfoxyde (DMSO) : $\epsilon = 47$ et $\mu = 3,96 \text{ D}$

=> solvant dissociant, polaire et aprotique

Bon solvant pour les S_N2



=

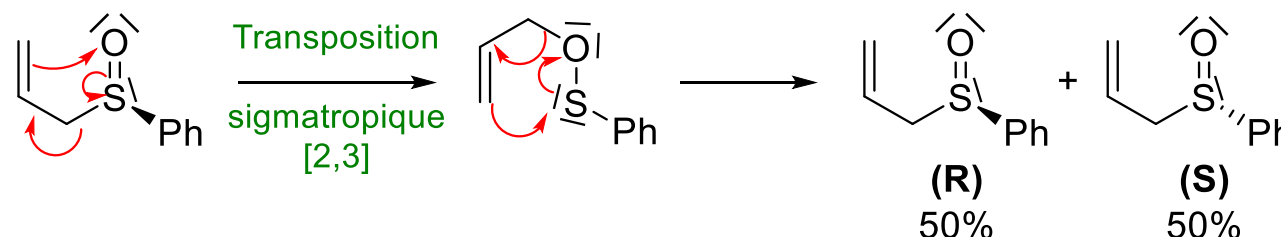


Espèces chirales si $R \neq R'$

Stéréochimiquement stables

jusqu'à $\approx 200^\circ\text{C}$

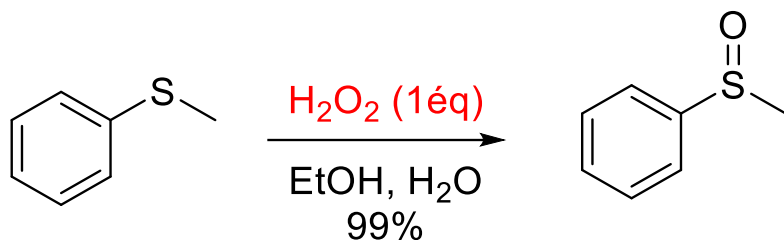
Exception : les sulfoxydes allyliques



2.2. Synthèse des sulfoxydes

2.2.1. Par oxydation ménagée des thioéthers

Bilan :

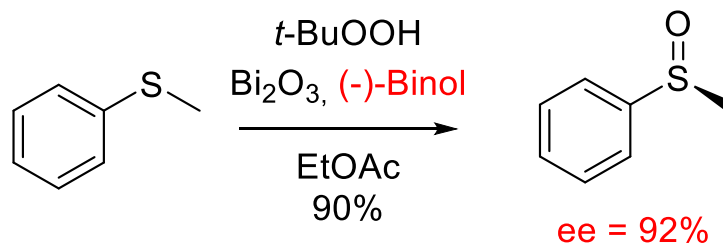


Il faut utiliser **seulement 1 équivalent** d'oxydant pour former le sulfoxyde correspondant

Autres oxydants possibles : NaIO_4 , m-CPBA, KHSO_5

Mécanisme :

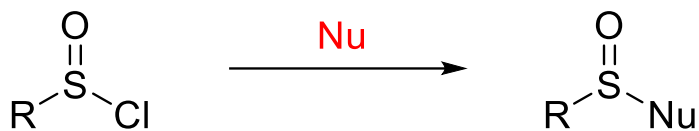
Utilisation de catalyseurs chiraux pour une oxydation stéréosélective :



2.2. Synthèse des sulfoxydes

2.2.2. Par alkylation des chlorures de sulfinyles

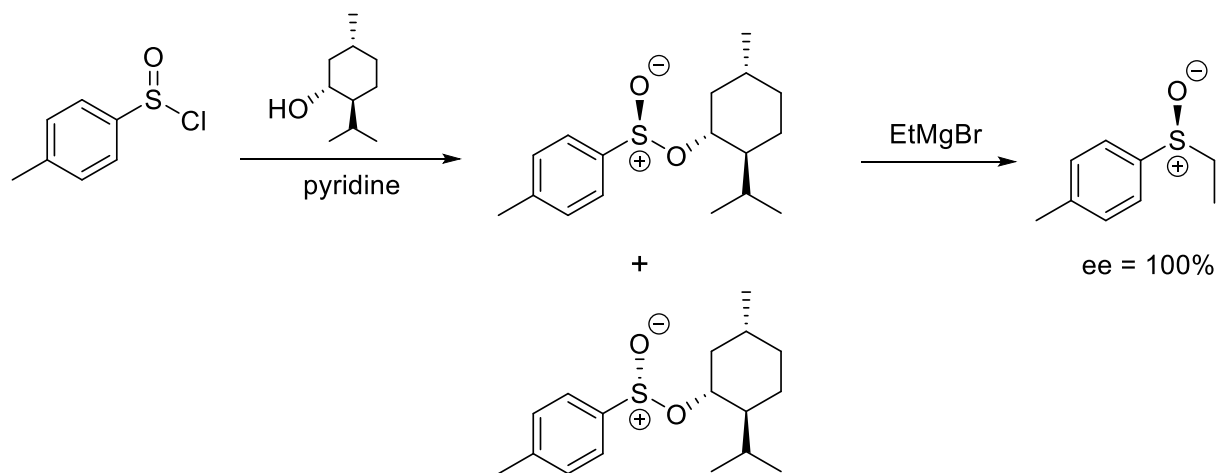
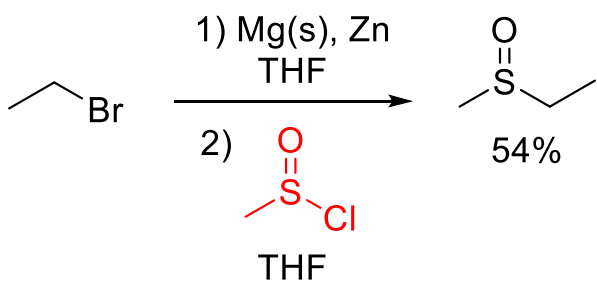
Bilan :



Mécanisme d'addition puis élimination

Formation de sulfoxydes avec $\text{Nu} = \text{RMgX}$

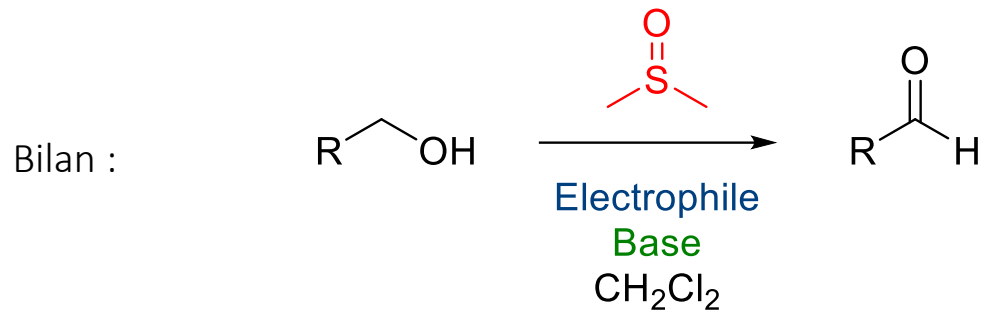
Exemples :



Diastéréoisomères
Séparables par
cristallisation

2.3. Utilisation en synthèse organique

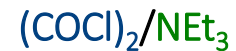
2.3.1. Oxydation ménagée des alcools primaires



Mécanisme général :

DMSO n'est pas le solvant mais bien une espèce réactive
Différents couples électrophile/base utilisés :

- *Oxydation de Swern* :



Espèce réactive =

- *Oxydation de Pfitzner-Moffat* :



Espèce réactive =

- *Oxydation de Parrikh-Doering* :



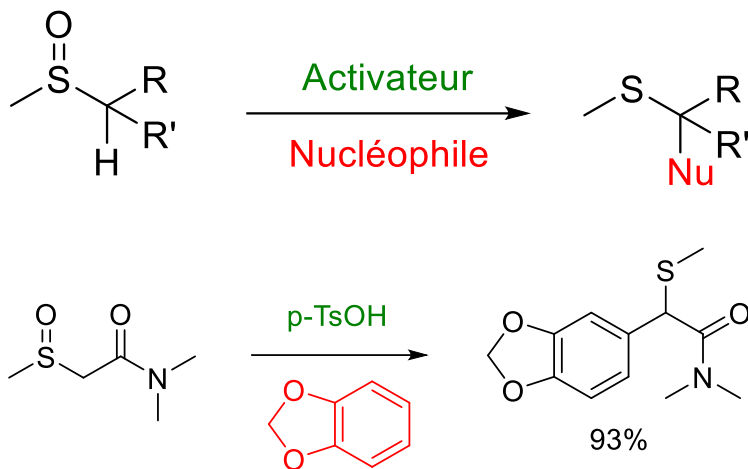
Espèce réactive =

2.3. Utilisation en synthèse organique

2.3.2. Addition nucléophile en α

Réarrangement de Pummerer

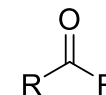
Bilan :



Activateur = anhydride triflique, anhydride acétique et acide de Lewis

Nucléophile = H_2O , alcool, carboxylate, haloégnure, cycle aromatique enrichis en électron

Avec **Nu = H_2O** : on forme un thiohémicétal qui s'hydrolyse en condition acide => **cétone**



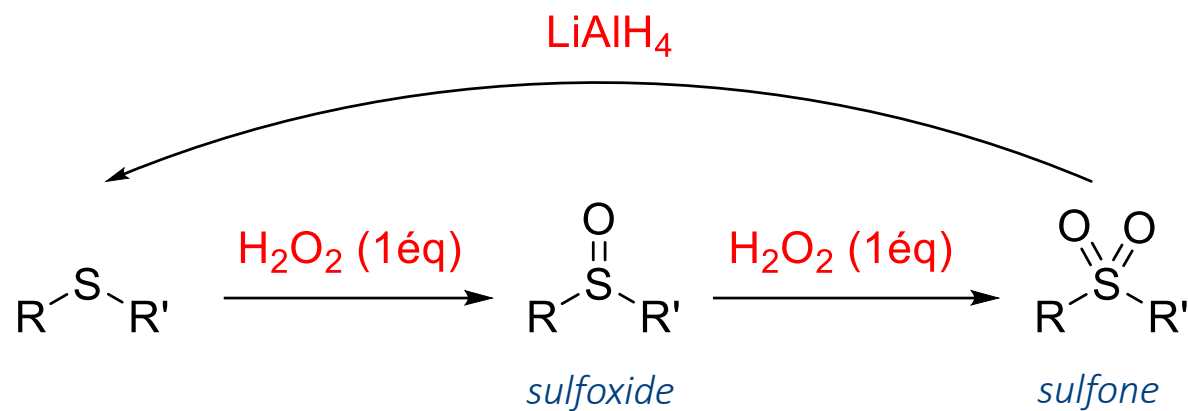
Mécanisme :

3. Les composés hexavalents : les sulfones et esters sulfoniques

3.1. Synthèse des composé hexavalents

3.1.1. Synthèse des sulfones

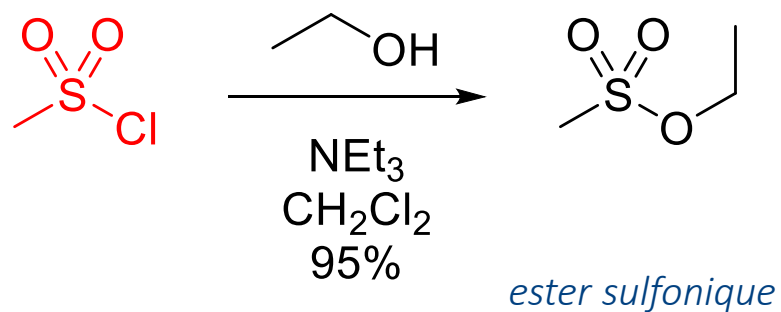
Par oxydation :



Autres oxydants possibles :
 KMnO_4 , m-CPBA

3.1.2. Synthèse des ester sulfoniques

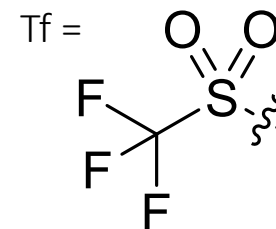
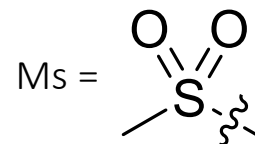
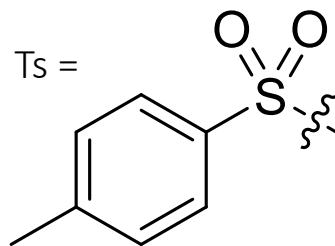
Par estérification:



Fonctionne aussi à partir de l'acide sulfonique
mais avec de moins bon rendement

3.2. Utilisation des ester sulfoniques en synthèse

Couple acide/base	pK _a
MsOH/MsO ⁻	-2
TsOH/TsO ⁻	-6,5
TfOH/TfO ⁻	-15



Les acides sulfoniques sont des acides forts => leurs bases conjuguées (les sulfonates) sont **d'excellents nucléofuges**

3.3. Utilisation des sulfones en synthèse

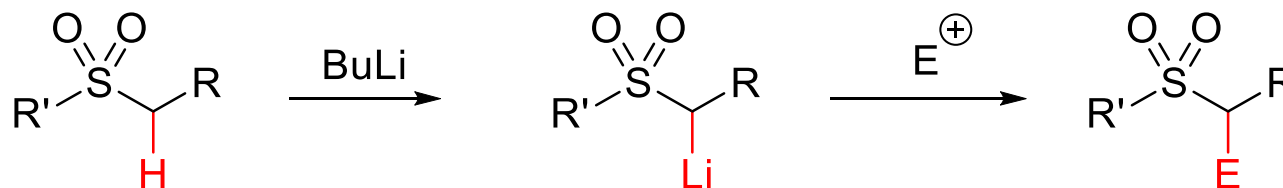
3.3.1. Stabilisation des carbanions en α

Comme les autres composés soufrés,
les protons en α des sulfones sont acides :

Dérivé soufré	S – Me	S(O) – Me	S(O) ₂ – Me	S ⁺ – Me	S ⁺ (O) – Me
pKa des protons méthyls en α	40	35	32	23	15

Structure des carbanions :

Réaction des bases conjugués avec des électrophiles :

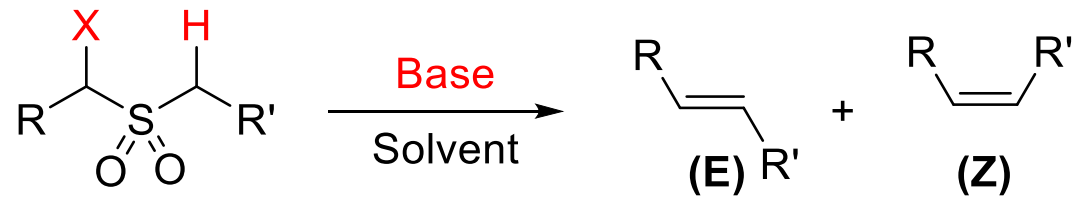


3.3. Utilisation des sulfones en synthèse

3.3.2. Réaction intramoléculaire

Réaction de Ramberg-Bäcklund

Bilan :



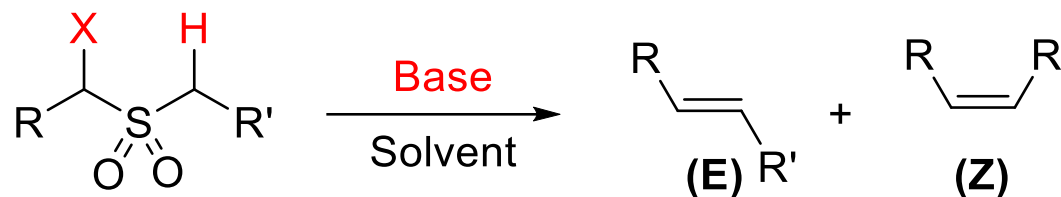
Mécanisme :

3.3. Utilisation des sulfones en synthèse

3.3.2. Réaction intramoléculaire

Réaction de Ramberg-Backlund

Contrôle de la stéréochimie :



Avec R = R' = Me :

Conditions	Proportions Z / E
KOH 2M, H ₂ O, 100 °C	79 / 21
KOtBu 1M, tBuOH, 93 °C	23 / 77

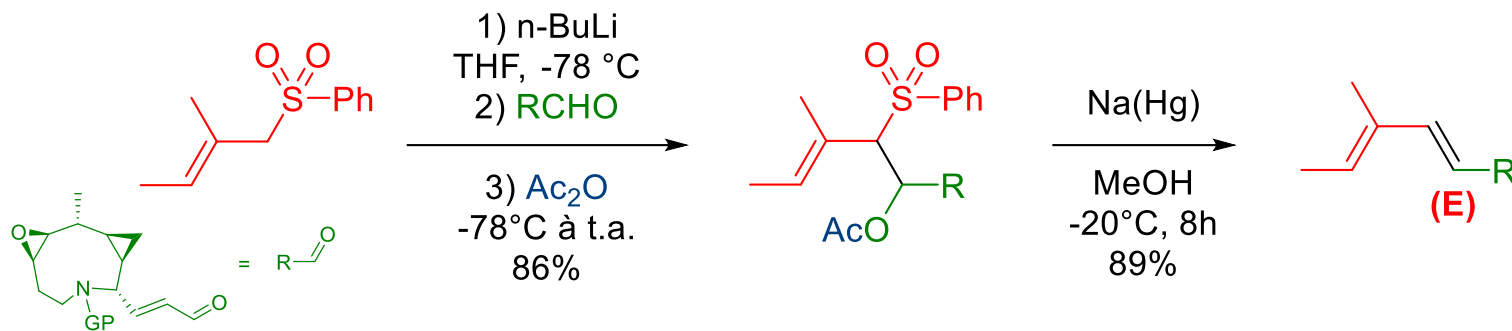
- **Base faible** (KOH) => alcène **(Z)** majoritaire
- **Base forte** (KOtBu) => alcène **(E)** majoritaire

Avec R = R' = Ar : (E) majoritaire même avec KOH

3.3. Utilisation des sulfones en synthèse

3.3.3. Réaction intermoléculaire

Réaction de Julia



Réaction stéréosélective qui permet de former des alcènes (E) à partir de sulfones et d'aldéhydes

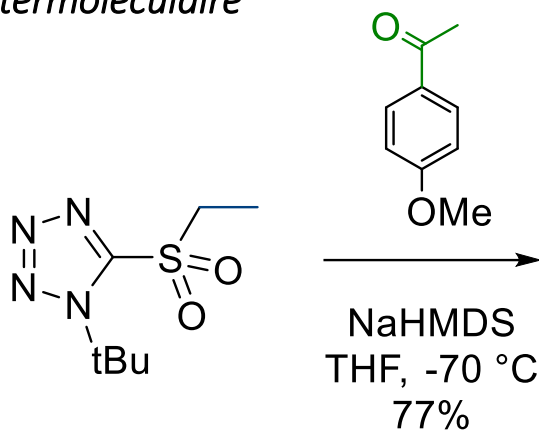
Étape de réduction avec Na(Hg) nécessaire

Mécanisme :

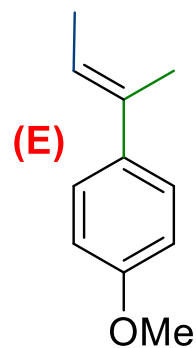
3.3. Utilisation des sulfones en synthèse

3.3.3. Réaction intermoléculaire

Alternative :



Réaction de Julia-Kociensky



Réaction en une étape

Pas d'étape de réduction => compatible avec plus de fonctions

3.3. Utilisation des sulfones en synthèse

3.3.4. Réactivité des tosylhydrazones

Réaction de Shapiro

