

LC9 : Le bore en chimie orga

Biblio : - Chimie organique : hétéroéléments... Rabasso (chap 4)

- Clayden chap 47
- Carey tome 2
- Kürti
- Nicolaou II
- ICO, Drouin

Présentation du bore (Rabasso p. 134 + Clayden chap 47)

Réduction par des hydrures de bore

- Sélectivité des différents hydrures de bore : ET à 6 centres (L1) (Rabasso p. 163 ; Carey p. 232)
- Réductions stéréosélectives (L2/L3) : Corey-Itsuno (ac oxazolidinone d'Evans; Rabasso p. 155) ; de Midland (avec alpine-borane ; Rabasso p. 151, Kürti p. 288-289)
- Réduction chimiosélective de Luche (L3) (Kürti p. 268-269 ; Nicolaou II p. 55)

Hydroboration (L2) (cf LC alcènes/alcynes)

- Sur alcène ou alcyne (Rabasso chap 4.2)
- Par voie thermique (Markovnikov) ou photochimique/radicalaire (effet Karash/anti-Markovnikov)
- Régiosélectivité : sur C le moins encombré

Carbonylation à partir d'un alkylborane (L3)

(Clayden p. 1279)

Allylation de fonction carbonylée (L2/L3)

- (Carey p. 66 et suivantes ; Rabasso p. 161 ; ICO p. 626-630 ; Clayden p. 1285-1286)
- ET Zimmerman-Traxler

Réaction de Suzuki (L2/L3)

(Rabasso p. 158 ; Kürti p. 448-449 ; Nicolaou II)

Synthèse totale :

- Swinholide, Nicolaou II : réductions ; énolate de B

Silicium

Présentation (Rabasso chap 3)

→ Hydrosilanes = donneurs d'hydrures

Réactions de protection (cf fiche protection) (L2/L3)

→ Protection alcools

Autres réactions

→ Avec éthers silylés : Mukayama, oxydation de Rubottom (L3)

→ Avec alkylsilanes : réarrangements de Brook, élimination de Petterson (L3)

→ Avec vinylsilanes : Shapiro (L3)

→ Avec allylsilanes : Sakurai (L3)

→ Avec alcynylsilanes : Hiyama (= couplage) (L3)

Phosphore

Biblio : - Chimie organique : hétéroéléments... Rabasso

- Clayden
- Kürti
- Nicolaou
- ICO, Drouin

Présentation Phosphore et ses composés (Rabasso p. 89)

→ Energie liaison P-O ; pKa

→ P peut être hypervalent et a doublet non liant, bon ligand

Allongement chaîne carbonée (Kurti)

→ Formation double liaison : Wittig (Nicolaou III p. 177) (L2), HWE (Arbusov), modification de Schlosser, Still-Genari (L3)

→ Formation triple liaison CC : Corey-Fuchs, Seyfert-Gilbert, Ohira-Bestmann (L3)

Autres réactions (Kurti)

→ Staudinger (L3)

→ Vilsmeier-Haack (L3)

→ Mitsunobu (L3)

→ Halogénéation des alcools (L2)

→ Réaction de Mukayama (L3)

→ Staudinger (L3)

Soufre, sélénium

Biblio : - Chimie organique : hétéroéléments... Rabasso

- Clayden chap 46
- Kürti
- Nicolaou
- ICO, Drouin

Présentation du soufre et de ses composés (Rabasso p. 97-99 et Clayden)

→ Stabilisation des charges

Oxydation (L2)

- Swern (K p. 450-451)
- Parikh-Doering
- Pfitzner-Moffatt (K. 346-347)
- Corey-Kim (K. 106-107)
- Kornblum (K. 250-251)

Thioacétals (L2) (Rabasso ; ICO p. 446-447)

- Protection carbonyles
- Umpolung

Composés tétravalents

- Réaction de Pummerer (K. 368-369) (L3)
- Réaction de Corey-Chaykovsky (ylure de soufre) (K. p. 102-103) (L3)

Composés hexavalents

- Ramberg-Bäcklund (K. p. 372-373) (L3)
- Julia (K. 230-231) (L3)
- Shapiro (Nicolaou III p. 674 moyen) (L3)
- Sulfonation (aromatique, d'un alcool) (ICO p. 304-305 ; ICO p. 402) (L2/L3)

Réaction radicalaire

- Barton McCombie (K. p. 44-47) (L3)