

Hétérochimie

Préparation à l'agrégation externe de physique-chimie (option chimie)

Cours

Partie I : Le phosphore

I Généralités

I.1 Fiche d'identité

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
1	H																	He	
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
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	*	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	*	Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Fll	Uup	Lv	Uus	Uuo

↓

*	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
*	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No

$Z = 15$ (configuration électronique : $[\text{Ne}] 3s^2 3p^3$)

Masse molaire atomique : $31 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

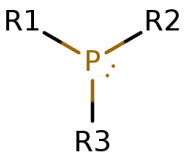
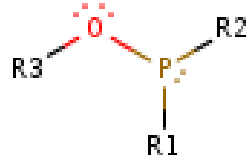
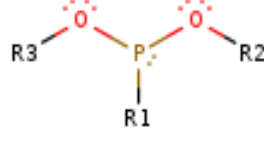
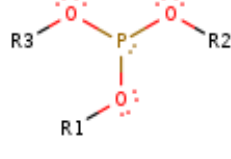
Le ^{31}P est le seul isotope stable. Le ^{32}P est utilisé en marquage d'ADN ou ARN en biologie

Le phosphore élémentaire peut se trouver sous la forme de

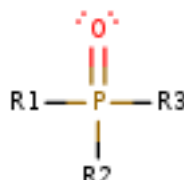
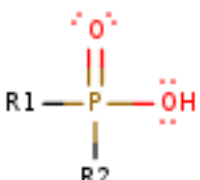
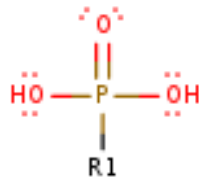
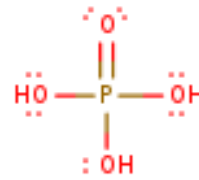
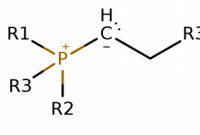
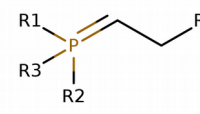
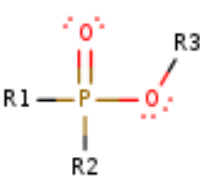
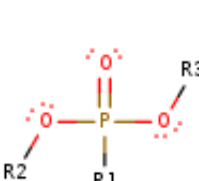
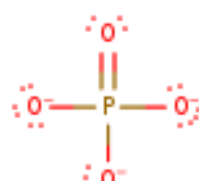
- Phosphore noir (feuillets à la structure hexagonale analogue au graphite. Conducteur)
- Phosphore blanc (tétraédrique de structure P_4 , hautement inflammable et toxique. Utilisation militaire réprouvée par l'ONU, mais encore pratiquée par Russie, USA, Irak, Israël, Argentine)
- Phosphore rouge (tétraédrique mais formant des molécules beaucoup plus longues, beaucoup moins inflammable et non toxique. Utilisé pour les allumettes de sûreté)

I.2 Nomenclature des composés phosphorés

a. Phosphore trivalent

Phosphane (ou phosphine)	Phosphinite	Phosponite	Phosphite
			
Phosphane	Ester de phosphinite	Ester de phosponite	Ester de phosphite

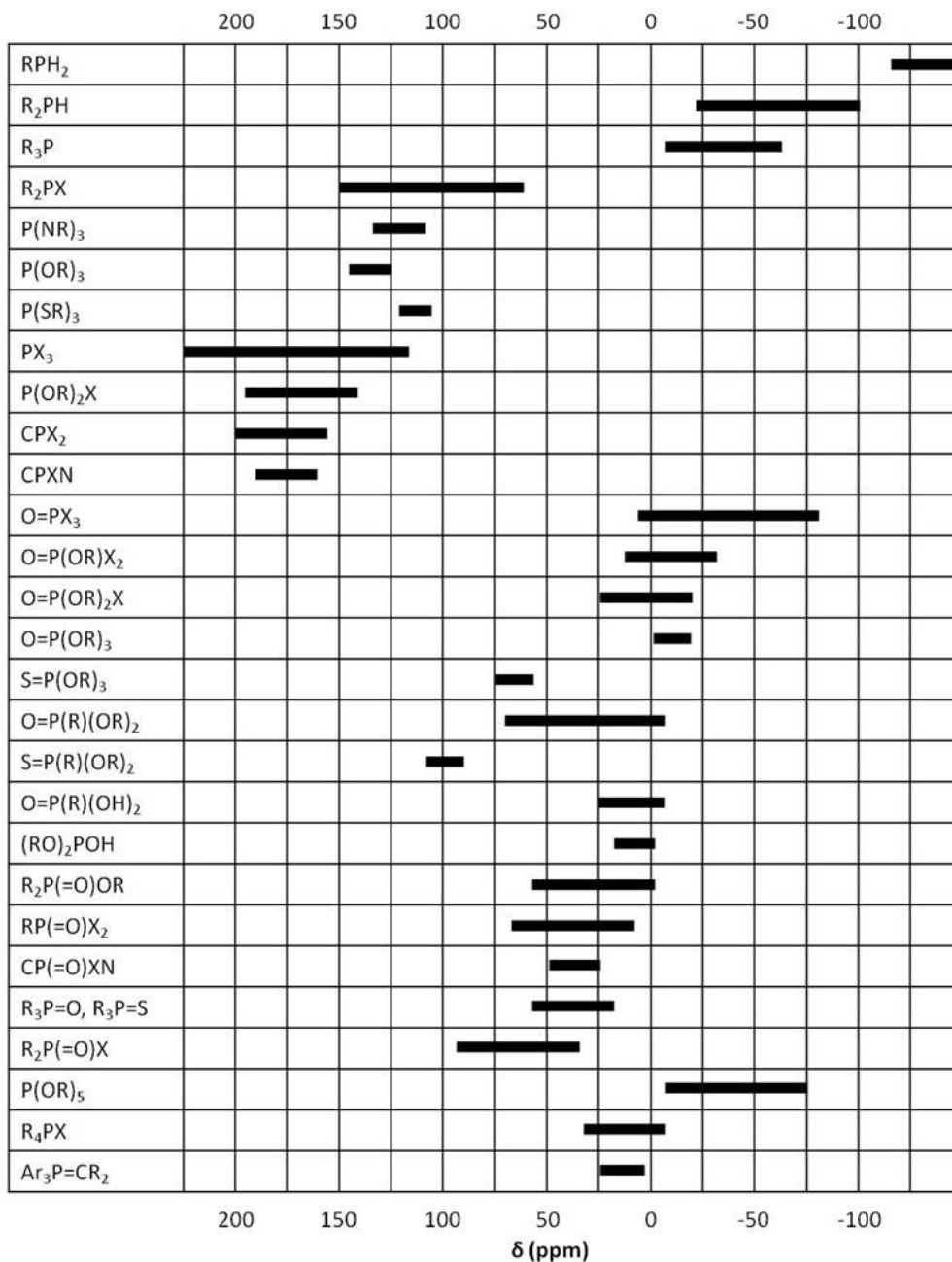
b. Phosphore pentavalent

Oxyde de phosphine	Phosphinate	Phosponate	Phosphate	Ylure de phosphore
	 <p>Acide phosphinique</p>	 <p>Acide phosphonique</p>	 <p>Acide orthophosphorique</p>	 
	 <p>Ester de phosphinate</p>	 <p>Ester de phosponate</p>	 <p>Ion phosphate</p>	

I.3 Spectroscopie RMN du ^{31}P

Les noyaux de ^{31}P présentent un spin 1/2. Ils sont donc visibles en RMN.

La gamme (en ppm) des déplacements chimiques est très élargie, va classiquement de -250 ppm à $+250$ ppm.



- $^1\text{J}(\text{}^{31}\text{P} - \text{}^1\text{H})$ de l'ordre de 200 Hz
- $^3\text{J}(\text{}^{31}\text{P} - \text{}^1\text{H})$ de l'ordre de quelques Hz
- Les spectres sont souvent découplés pour éviter les signaux complexes.

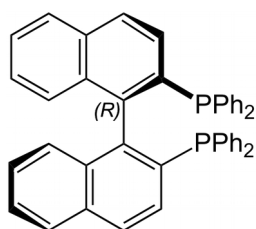
I.4 Stéréochimie

Les phosphores pentavalents et trivalents sont chiraux.

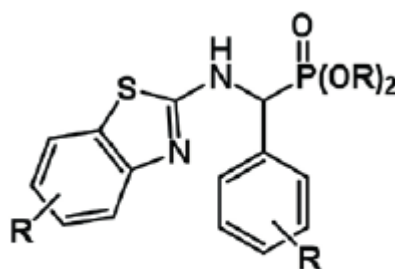
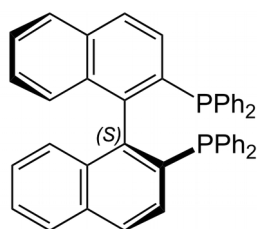
Alors que les amines tertiaires s'inversent facilement (barrière ~ 25 kJ/mol), les phosphines chirales sont relativement stables à température ambiante (barrière > 100 kJ/mol), ce qui permet d'obtenir des

II Utilisation du phosphore en chimie organique

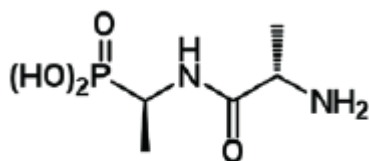
II.1 Composé d'intérêt



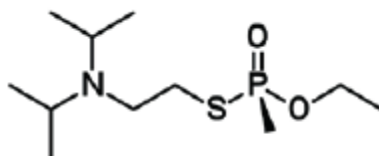
Ligand chiral



agent antitumoral



antibactérien



VX (gaz neurotoxique)

II.2 Propriétés chimiques

	Azote	Phosphore
Masse atomique	14 g.mol ⁻¹	31 g.mol ⁻¹
Rayon atomique	65 pm	100 pm
Etats d'oxydation	-3, 3, 5	-3, 3, 5
Electronégativité (Pauling)	3,04	2,19

$E(\text{P}=\text{O}) = 823 \text{ kJ/mol}$ vs. $E(\text{C}=\text{O}) = 752 \text{ kJ/mol}$

$E(\text{P}-\text{O}) = 594 \text{ kJ/mol}$ vs. $E(\text{C}-\text{O}) = 376 \text{ kJ/mol}$

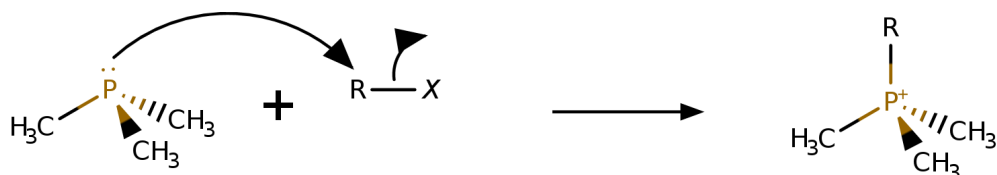
La formation de liaison $\text{P} = \text{O}$ est la **force motrice** de nombreuses réactions du impliquant du phosphore.

Acido-basicité :

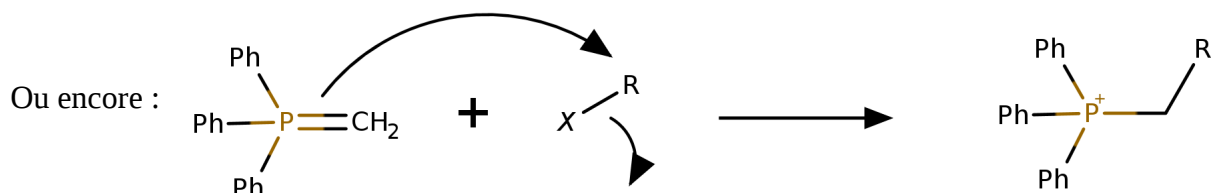
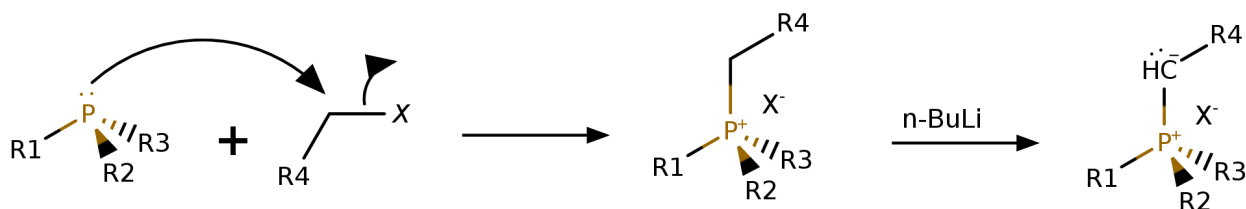
	$\text{PH}_4^+/\text{PH}_3$	$\text{MePH}_3^+/\text{MePH}_2$	$\text{Me}_2\text{PH}_2^+/\text{Me}_2\text{PH}$	$\text{Me}_3\text{PH}^+/\text{Me}_3\text{P}$
pK_A	- 14	-3,2	3,9	8,7

Nucléophilie :

Les phosphines sont plus nucléophiles que les amines. Les réactions nucléophiles les impliquant sont de l'ordre de 500 fois plus rapides que celles impliquant des amines.

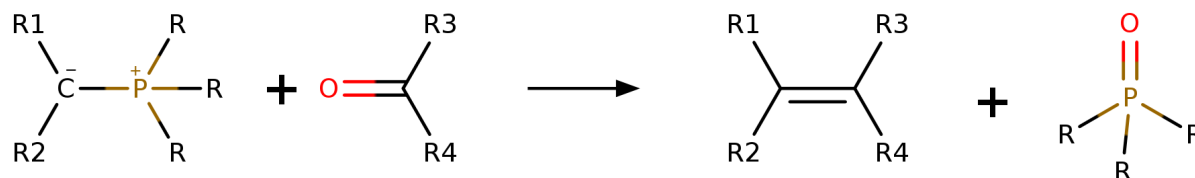


Préparation d'un ylure de phosphonium :



II.3 Réactions de Wittig et apparentés

Formation d'une double liaison C = C à partir d'une fonction carbonyle. Bilan général :

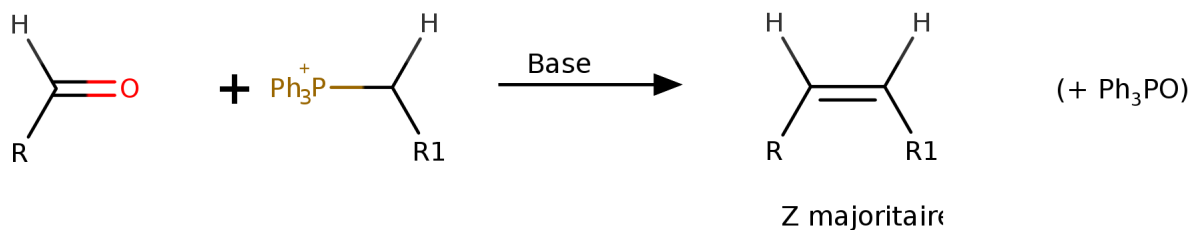


La réactivité d'une part, et la stéréochimie de la double liaison d'autre part dépendent de l'ylure, des conditions expérimentales, et du carbonyle. La force motrice de ce type de réaction est la formation de l'oxyde de phosphine, très stable.

II.3.1 Réaction de Wittig (absence de sels lithiés) (1954)

Cas 1 : ylures non stabilisé

Bilan :

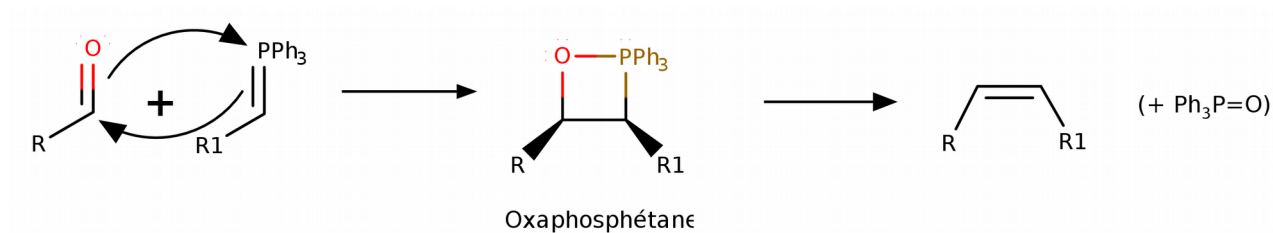


Conditions :

Bases : NaNH₂, KHMDS, *t*BuOK ...

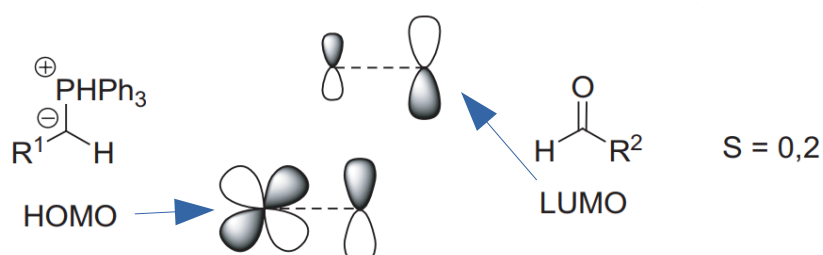
Aldéhyde > cétone. Ne fonctionne pas sur dérivés d'acides.

Mécanisme : Cycloaddition [2+2]



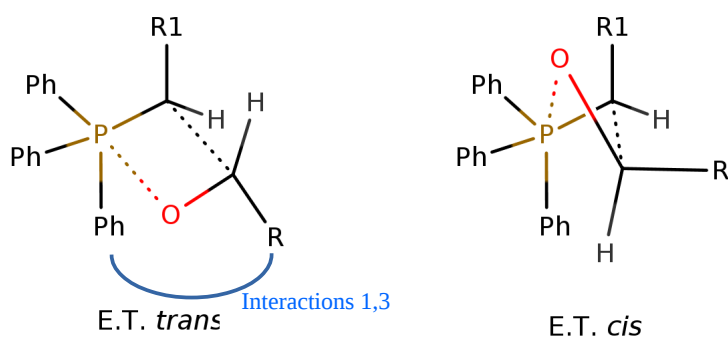
Remarque :

Les règles de Woodward Hoffmann pour les cycloadditions [2+2] prévoient une approche *supra-antara*. En raison notamment de la géométrie de l'orbitale d du phosphore impliquée dans la HO, une approche *supra-supra* est également possible dans ce cas.



Justification de la stéréochimie

La réaction de Wittig se fait sous contrôle cinétique. Les modélisations informatiques proposent deux états de transition possible.¹



Les deux états de transition possibles sont représentés ci-dessus. Le premier correspond à la formation de l'oxaphosphétane *trans* (donnant l'alcène E), le second à l'oxaphosphétane *cis* (donnant l'alcène Z).

Dans le cas d'ylures non stabilisés, le *trans* est plus haut en énergie, en raison **des interactions 1,3 défavorables fortes** (entre le Ph et le R). C'est donc **le cis qui est favorisé**.

¹ V.J. Aggarwall, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2394-2409

Les calculs donnent le profil réactionnel suivant :

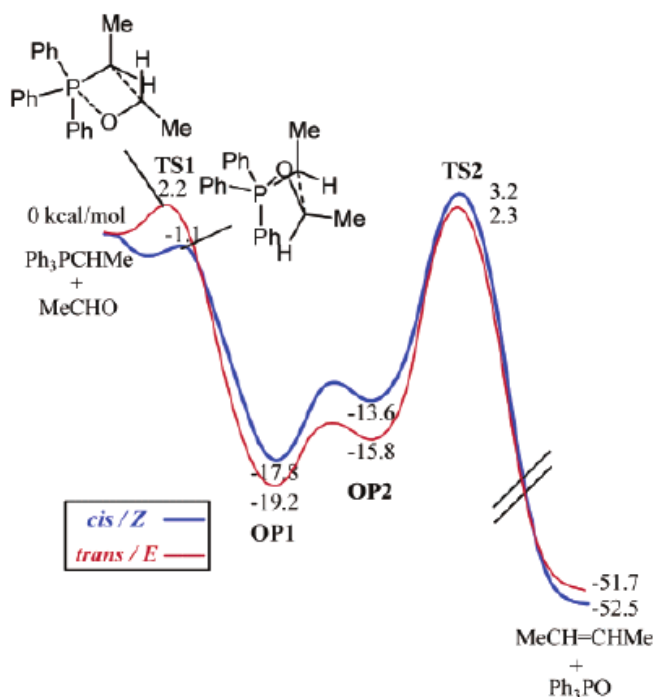


Figure 4. Calculated potential energy surface (kcal/mol) for reaction 2, $\text{Ph}_3\text{PCHMe} + \text{MeCHO}$, at the B3LYP/6-31G*(THF)//B3LYP/6-31G* level of theory.

(à noter que l'oxaphosphétane *trans* est plus bas stable que le *cis* (-19,2 contre -17,8 kcal.mol⁻¹)

On obtient bien l'alcène Z. La sélectivité augmente avec la gêne stérique sur le phosphore et/ou sur le carbonyle.

Cas 2 : Ylures semi-stabilisés

Les ylures semi stabilisés font apparaître un système conjugué qui stabilisent la charge – (aryl, alcènes,...)

Bilan :

Idem, mais avec une mauvaise sélectivité Z / E. Cette sélectivité est renforcée vers le Z en cas de fort encombrement stérique sur le phosphore et sur le carbonyle. Vers le E s'il y a un faible encombrement stérique.

Conditions :

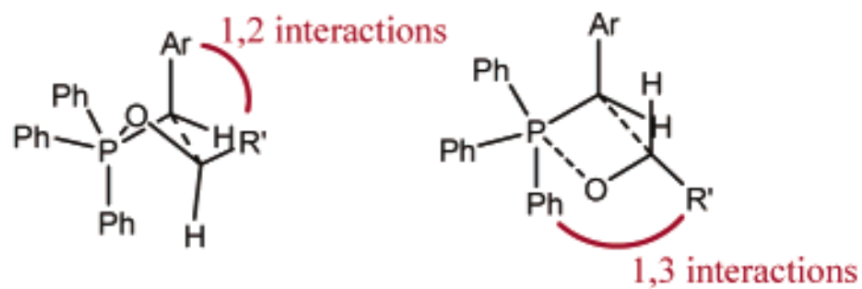
Idem.

Mécanisme : cycloaddition [2+2]

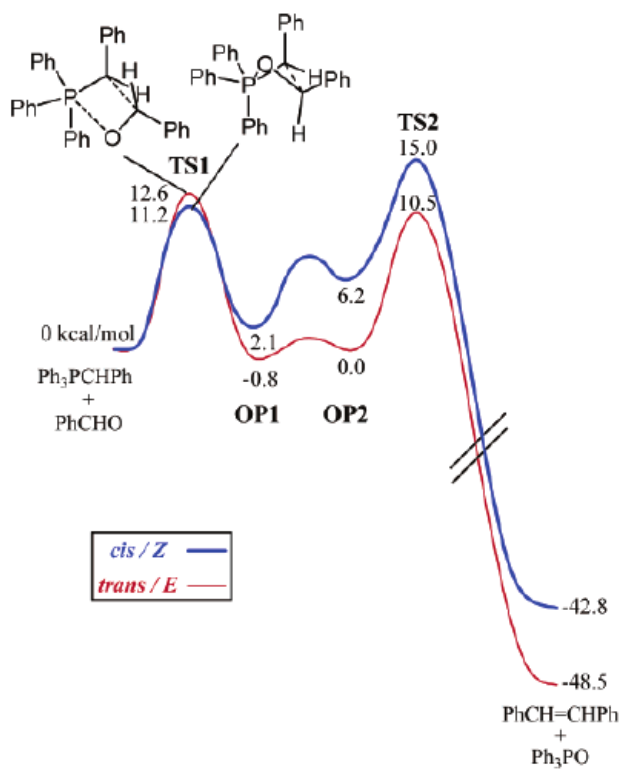
Idem.

Justification de la stéréochimie

Les deux états de transition *cis* et *trans* présentent des énergies similaires. Le *cis* a de fortes interactions 1,2 ; le *trans* a de fortes interactions 1,3.



Les modélisations conduisent au profil réactionnel suivant :

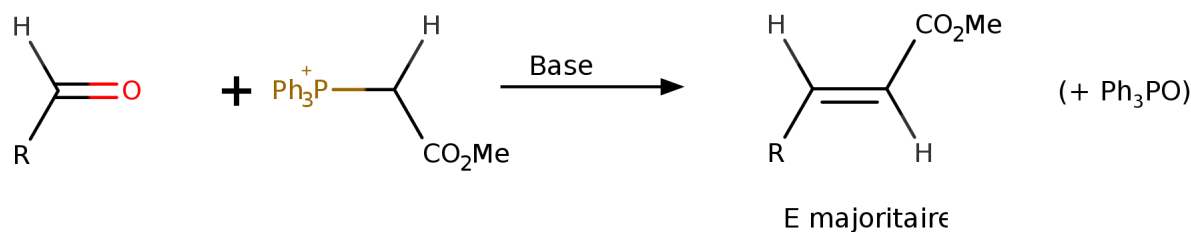


On obtient un mélange Z / E, qui dépend de l'encombrement stérique.

Cas 3 : ylures stabilisés

Les ylures stabilisés ont un groupement électroattracteur (ester par exemple) qui stabilise la charge négative sur le carbone.

Bilan :



Conditions :

Bases : NaNH_2 , KHMDS, *t*BuOK ...

Carbonyle : Aldéhyde >> cétone. Ne marche pas avec les cétones.

Mécanisme : Cycloaddition [2+2]

Idem qu'avec les ylures non stabilisés

Justification de la stéréochimie

Dans ce cas, les états de transition *cis* et *trans* sont nettement plus haut en énergie que les produits de départ. Les modélisations montrent que dans leur cas, c'est la minimisation du moment dipolaire de l'état de transition qui prédomine :

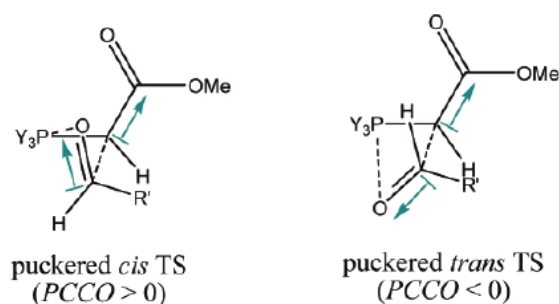
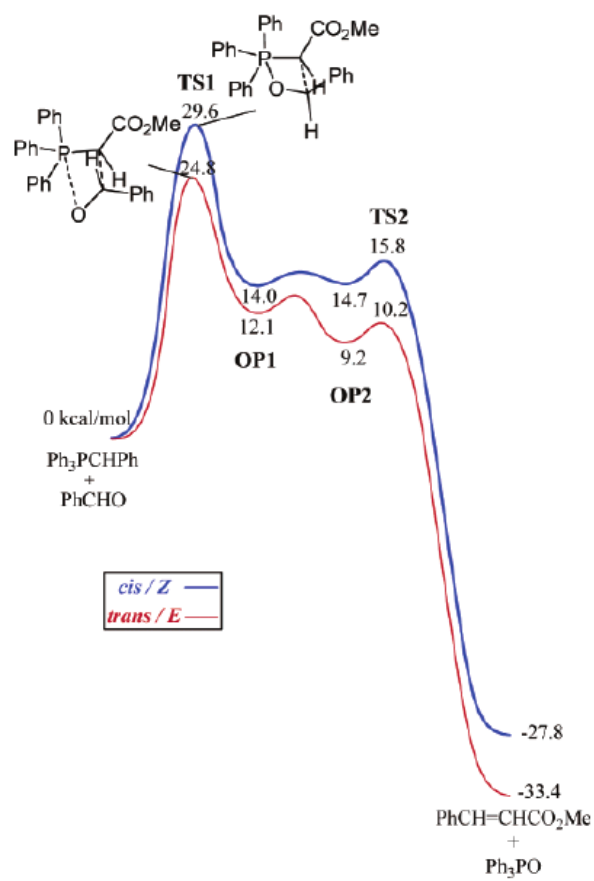


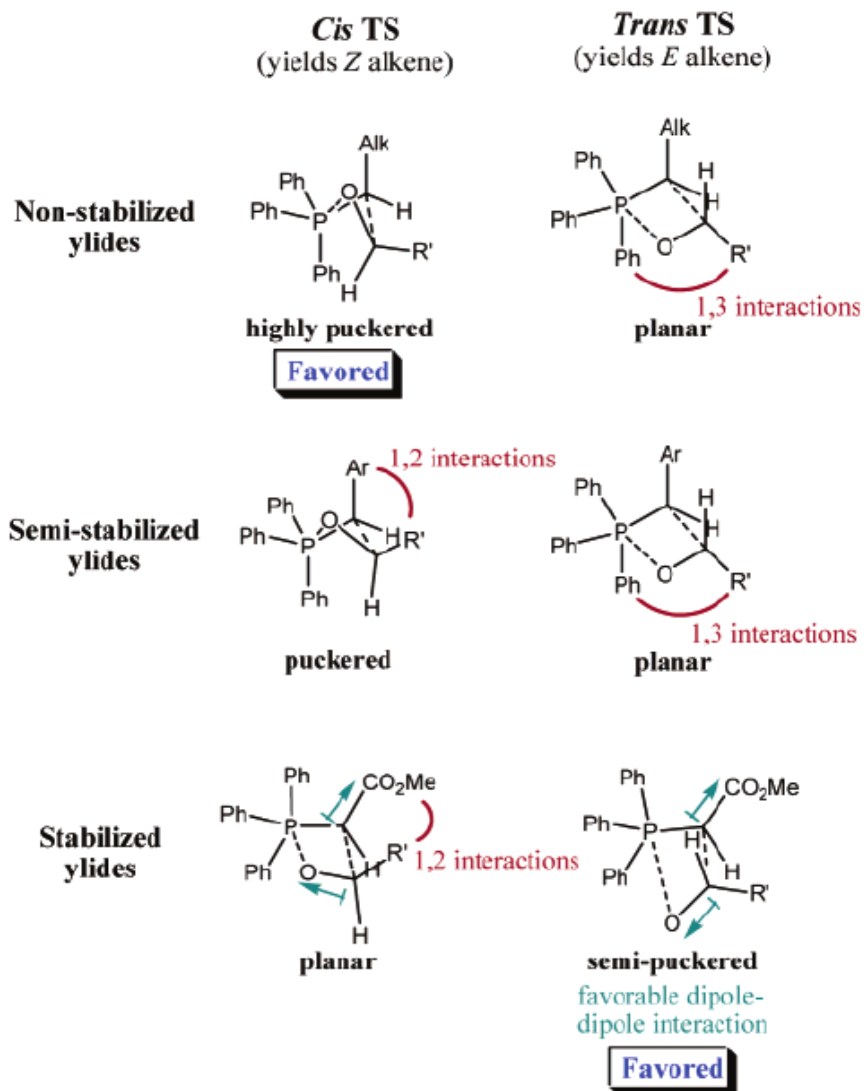
Figure 9. Dipole-dipole interaction in TS1s of stabilized ylides reactions.

N.B. « puckered » = « plissé »

L'état de transition *trans* est favorisé. On obtient le profil réactionnel suivant :



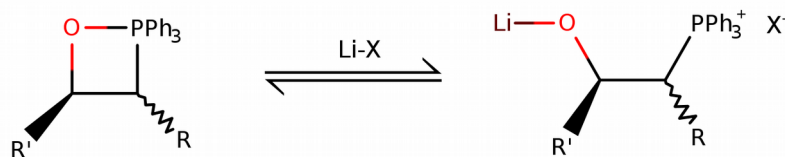
En résumé :



II.3.2 Réaction de Wittig en présence de sels de lithium

Notion de dérive stéréochimique

Après la cycloaddition [2+2], la présence de Li^+ (lors de l'utilisation de LiHMDS comme base par exemple) conduit à l'ouverture de l'oxaphosphétane en bêtaïne.



Expérimentalement, la présence de sel de lithium diminue la sélectivité de la réaction de Wittig. L'hypothèse la plus vraisemblable réside en le fait que la bétaine lithiée peut s'épimériser, et former le composé *trans*, thermodynamiquement plus stable.

Modification de Schlosser

L'idée consiste à utiliser des sels de lithium pour former la bétaine, puis l'épimériser (avec une déprotonation suivie de l'ajout d'un acide pour obtenir la bétaine la plus stable), avant de ré-obtenir l'oxophosphétane *trans*, qui donne l'alcène E.²

The phosphonium salt (30 mmole) is suspended in 50 ml of tetrahydrofuran and 30 ml of ether and stirred with 30 mmole of ethereal phenyl-lithium solution until the Gilman test is negative (about 10 min). The solution is cooled to -70°C and 30 mmole of aldehyde (dissolved in 20 ml of ether) is added; the mixture is stirred vigorously. As soon as decolorization is complete (5 min at -70 to -40°C), a further 30 mmole of phenyllithium solution is added and the whole kept at -30°C until the Gilman test is again negative (about 5 min). This solution is treated with 33 mmole of ethereal hydrogen chloride and with 45 mmole of potassium t-butoxide (as 1:1 complex with t-butyl alcohol). The mixture is stirred at room temperature for 2 h, centrifuged, and the clear supernatant liquor is poured off, washed with water until neutral, and dried. After evaporation of the solvent, the olefin is fractionated in a vacuum.

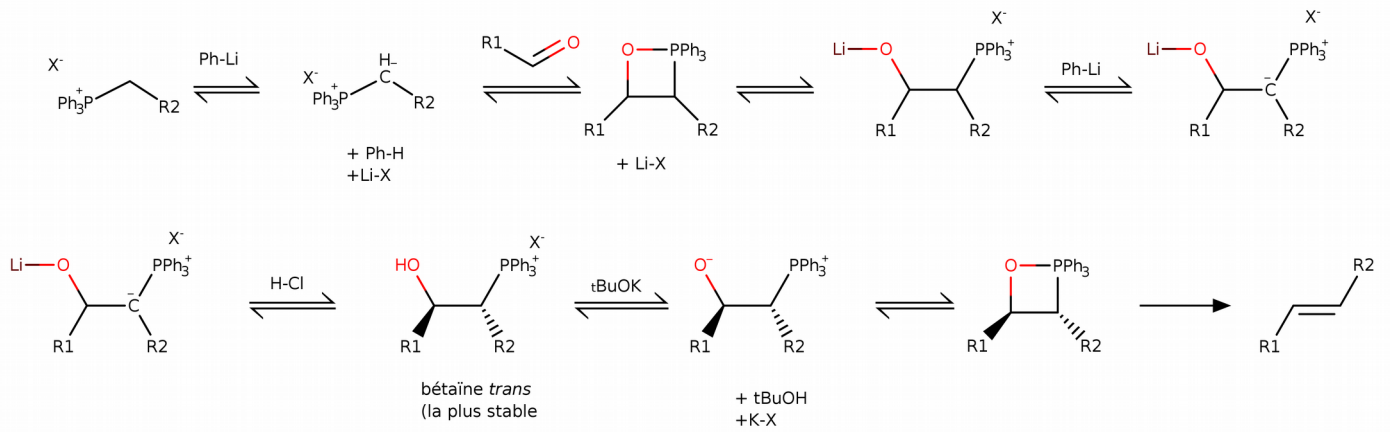
N.B. : le test de Gilman = test de présence d'organolithiens ou organomagnésiens

Les conditions expérimentales sont donc :

1. Base (PhLi), Li-X (X= Cl, Br, ou I)
2. Base (PhLi)
3. Acide (HCl)
4. Base (tBuOK)

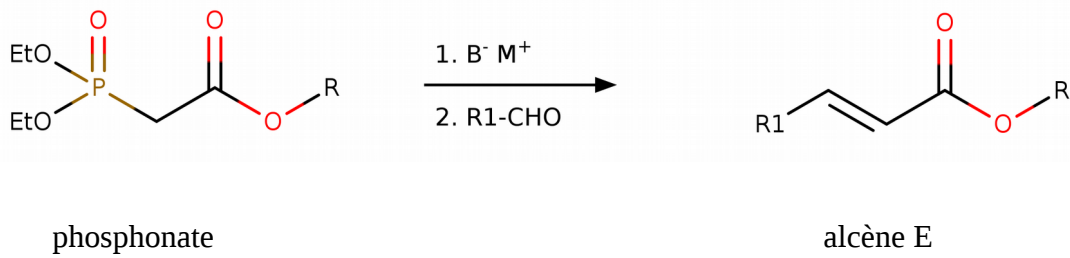
Le mécanisme proposé ci-dessous a été proposé, mais pas encore définitivement validé. Il a l'avantage d'être en accord avec les données expérimentales.

2 M. Schlosser K.F. Christmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1966**, 5, 126

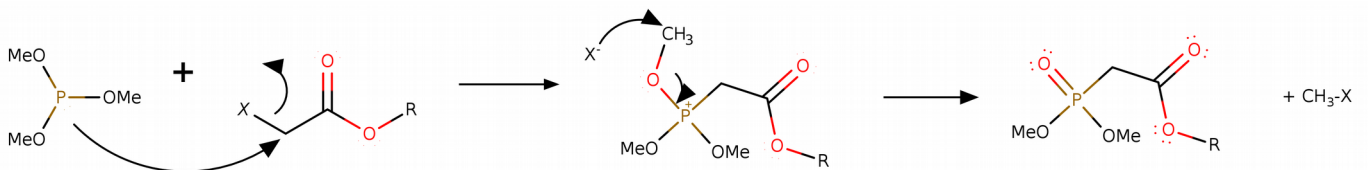


II.3.3 Réaction de Horner-Wadsworth-Emmons (1958)

Bilan



Synthèse du phosphonate : Réaction d'Arbuzov :



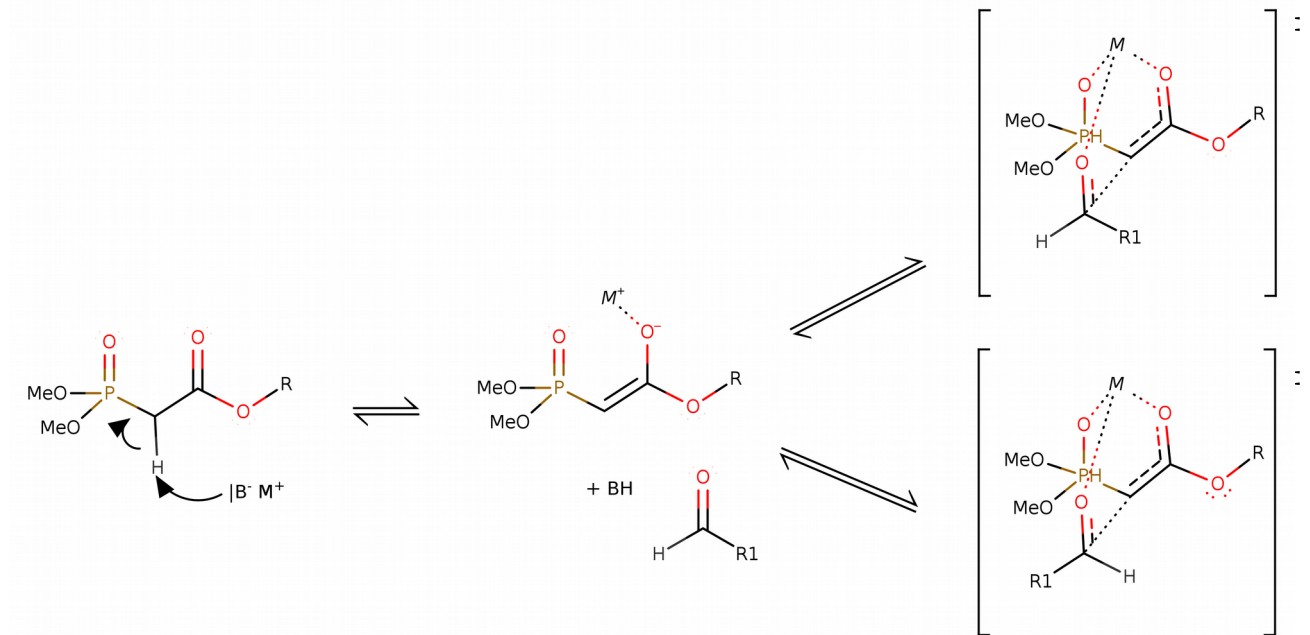
Conditions :

Base : LiHMDS, BuLi, PhLi, NaH, ...

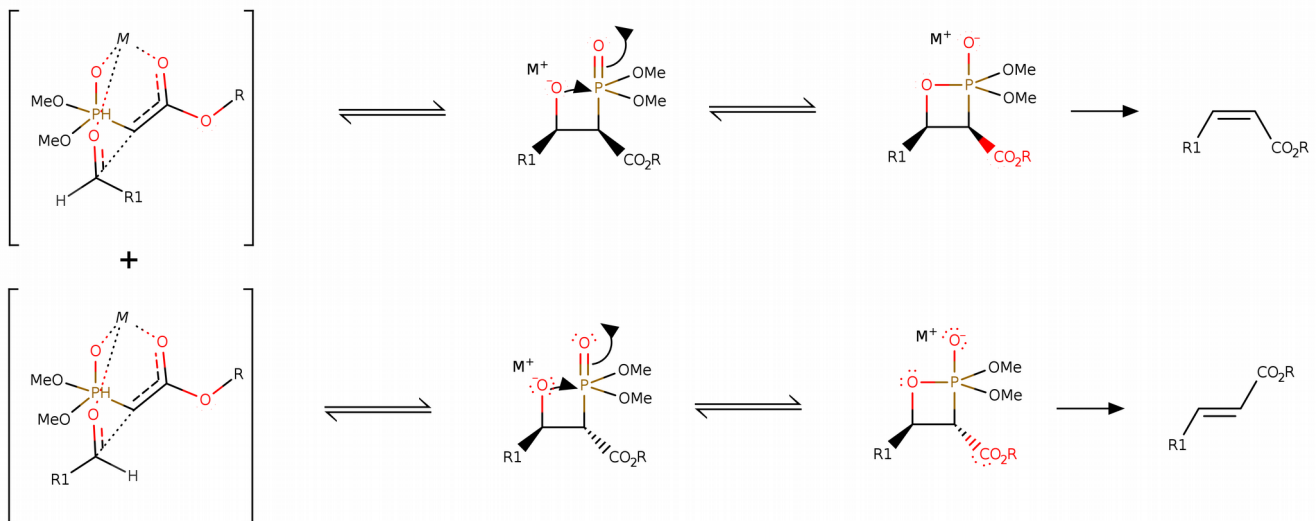
Carbonyle : L'ylure de phosphonate étant davantage nucléophile, la réaction marche autant sur les cétones (même encombrées) que sur les aldéhydes

Mécanisme (proposé, non vérifié)

L'état de transition passe par une chélation du métal par trois oxygènes :



On a ensuite formation d'un alcoolate (forme ouverte), puis formation de l'oxaphosphétane, puis élimination pour donner l'alcène E majoritaire

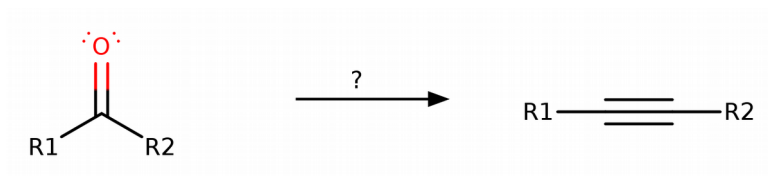


La stéréosélectivité n'est pas très clairement expliquée. L'hypothèse la plus communément admise est que la cyclisation de l'alcoolate est beaucoup plus rapide dans le cas de l'oxaphosphétane *trans*.

La variante de Still-Genari, où « OMe » est remplacé dans le phosphonate par « O-CH₂CF₃ » conduit à l'alcène **Z**. (l'hypothèse avancée est la diminution de la nucléophilie de l'alcoolate par

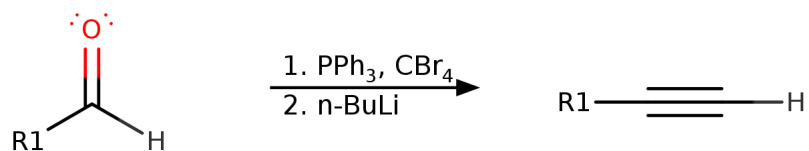
effet - I. L'addition sur le carbonyle est plus lente, ce qui favoriserait un état de transition moins encombré, qui donne *in fine* l'alcène Z.

II. 4 Formation de liaisons triples

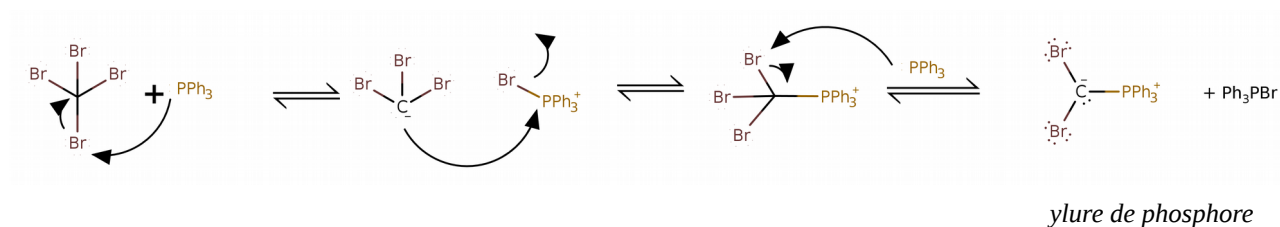


II.4.1 Réaction de Corey-Fuchs

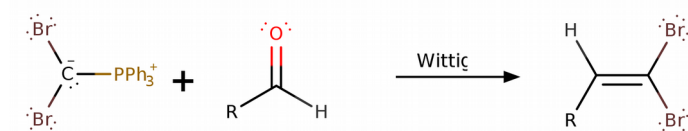
Bilan



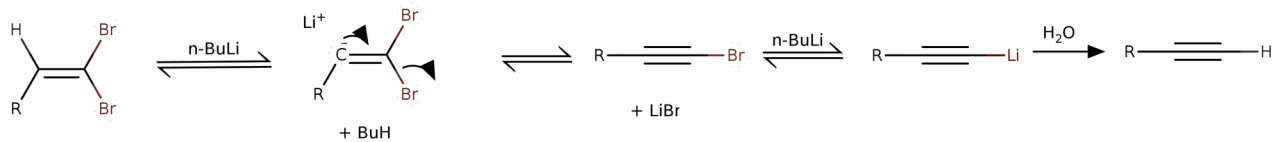
Mécanisme



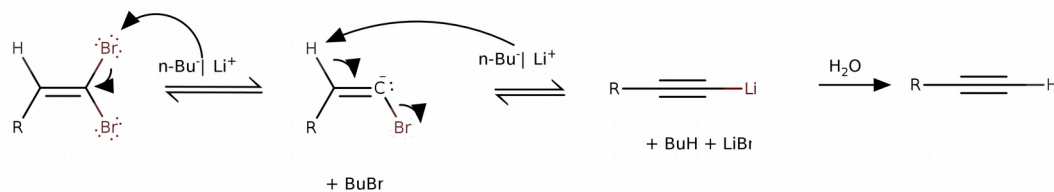
L'ylure obtenu réagit avec l'aldéhyde selon le mécanisme de la réaction de Wittig.



Le gem-dibromo alcène réagit ensuite avec la base en deux étapes (l'ordre n'est pas établi)



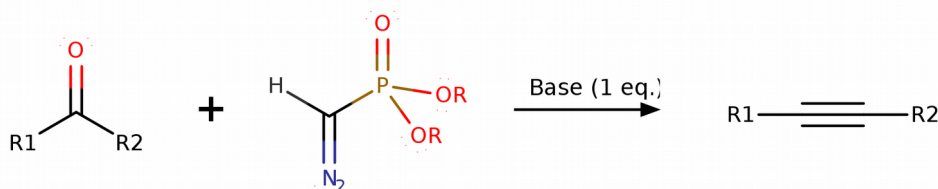
ou



II.4.2 Utilisation d'un diazo-phosphonate

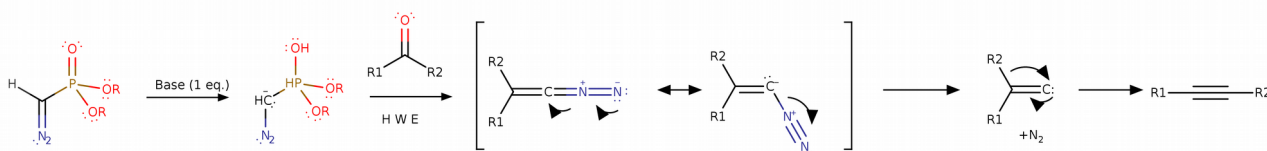
Réaction de Seyfert-Gilbert

Bilan :



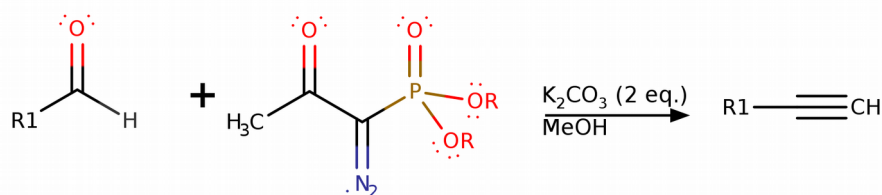
Mécanisme :

La 1ere étape est une réaction de Horner-Wadsworth-Emmons (avec déprotonation du diazo par la base), suivi par l'élimination de diazote:



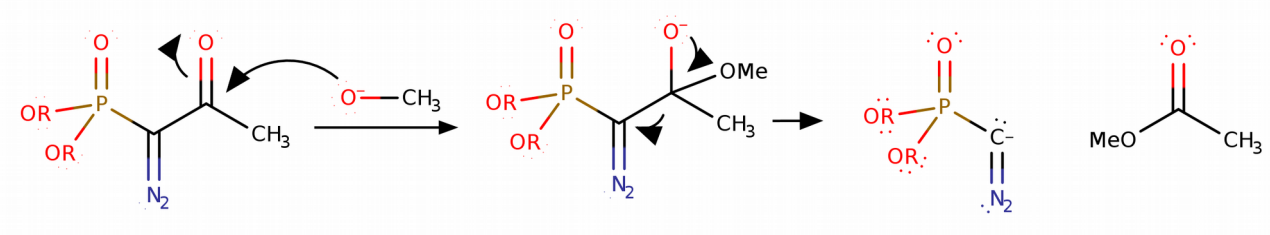
Réaction de Ohira-Bestmann

Bilan :



Mécanisme :

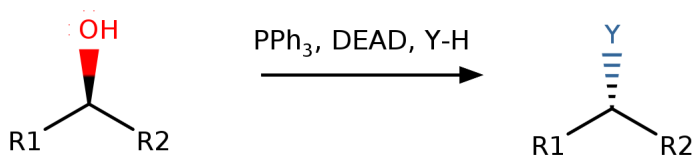
C'est le même que dans le cas de Seyferth-Gilbert. Seule la génération du réactif pour la réaction HWE change :



II.5 Autres réactions

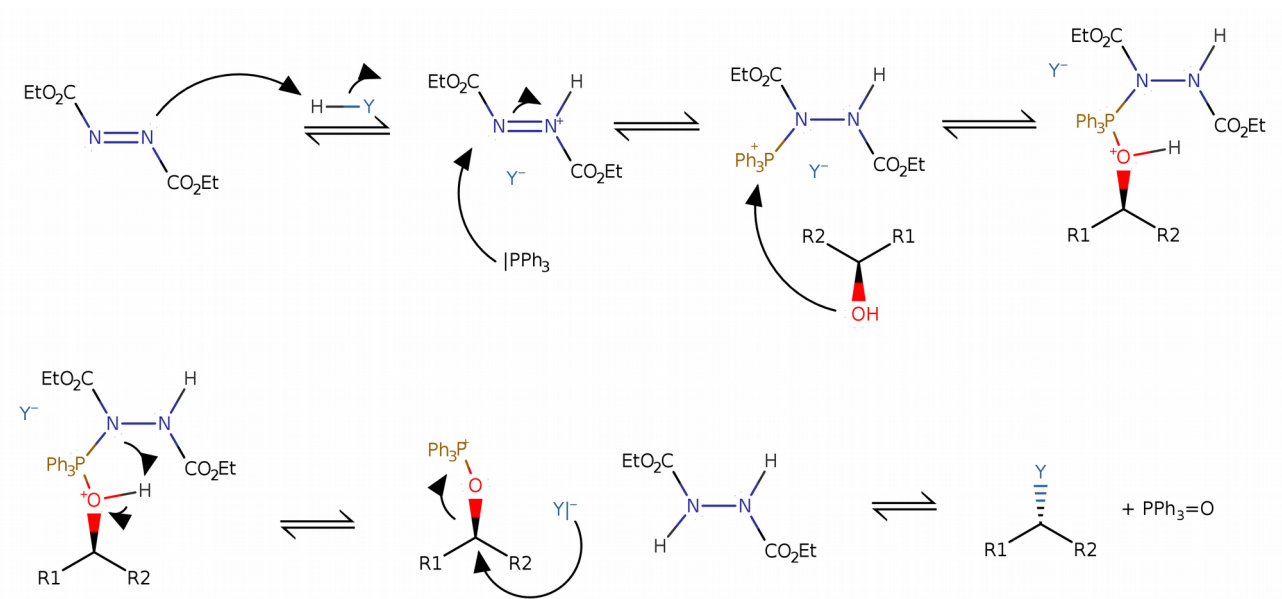
II.5.1 Réaction de Mitsunobu

Bilan



Inversion de la configuration du carbone fonctionnel

Mécanisme



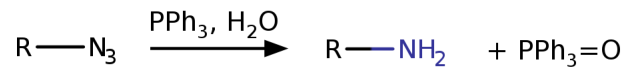
Note : le pKa de Y-H doit être inférieur à 11 pour que la 1ère étape puisse fonctionner :

Y-H :

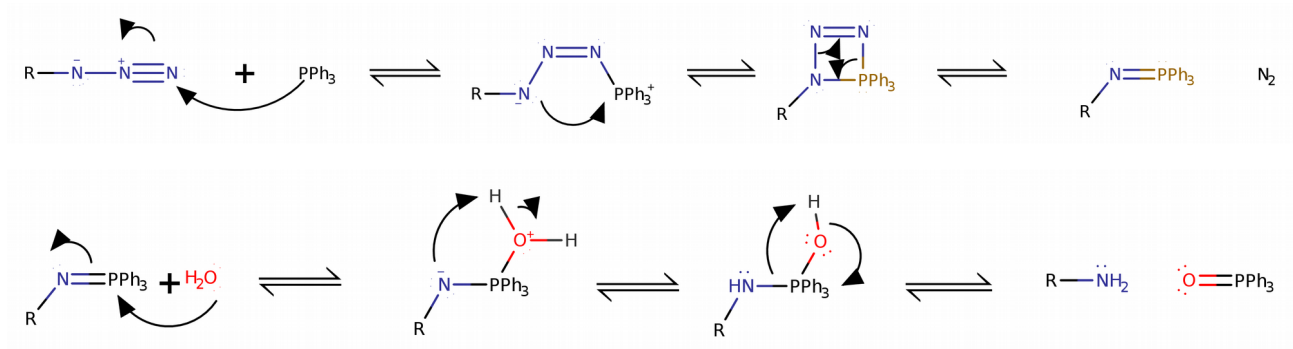
- Amine - Alcool - Acide carboxylique -Phtalimide - Azoture

II.5.2 Réaction de Staudinger

Il s'agit de la réduction d'un groupement azoture :

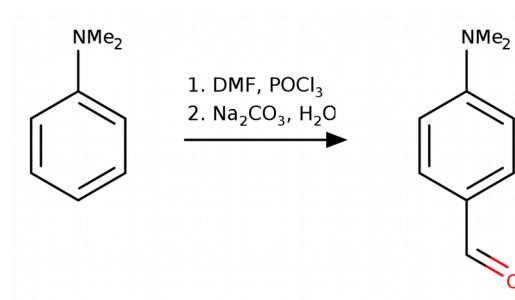


Mécanisme :

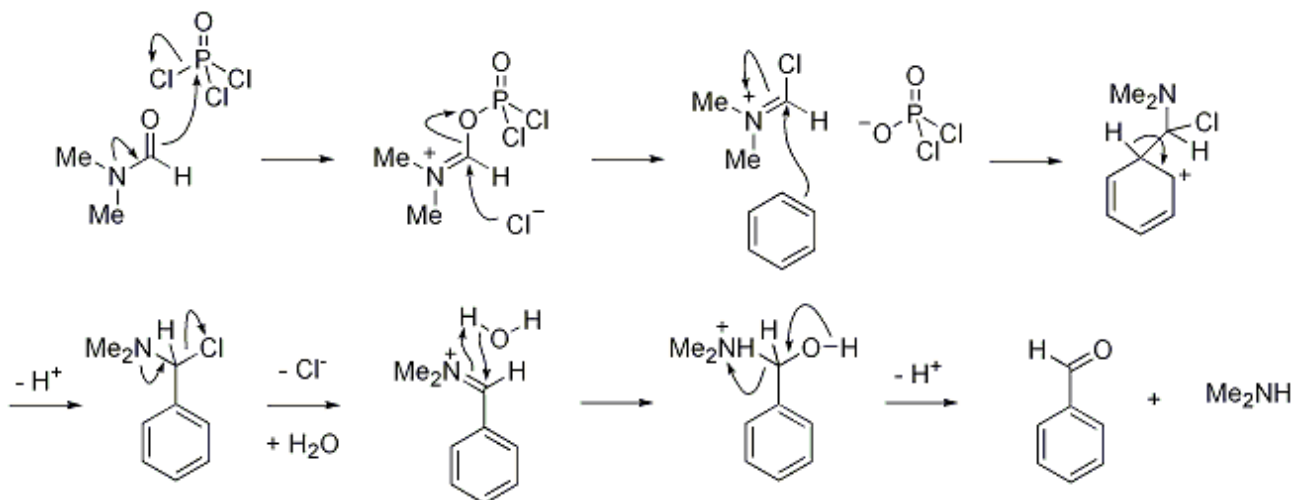


II.5.3 Réaction de Vilsmeier-Haack

Il s'agit d'une réaction de formylation par S_EAr sur des cycles aromatiques riches en électrons.



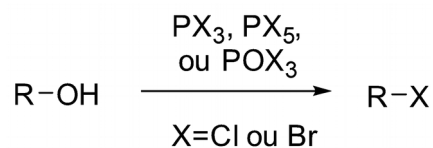
Mécanisme :



II.5.4 Halogénéation des alcools

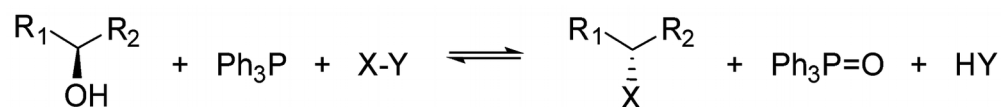
Il s'agit d'une réaction de type substitution nucléophile, avec activation de la fonction alcool.

A partir des agents halogénants phosphorés :

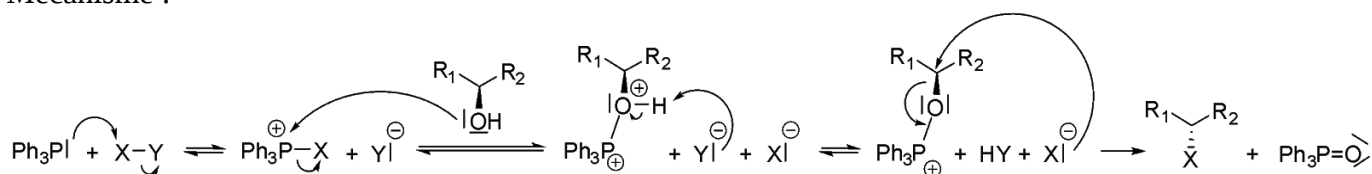


Addition de l'alcool sur le phosphore, avec départ d'un X^- , puis attaque de ce X^- , et formation de RX .

A partir de triphénylphosphine et de dihalogène



Mécanisme :



Partie II : le bore

I Généralités

I.1 Fiche d'identité

Tableau périodique des éléments chimiques. Le bore (B) est mis en évidence par un rectangle rouge. Les éléments sont classés par numéros atomiques (Z) et groupes.

1 H																	2 He
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	*	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	**	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Uut	114 Fl	115 Uup	116 Lv	117 Uus	118 Uuo
* Lanthanides		57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu	
** Actinides		89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr	

Bore : $Z = 5$ (config. Électronique $1s^2 2s^2 2p^1$)

Forme des composés trivalents (une lacune électronique)

2 isotopes stables : ^{10}B et ^{11}B (80 % du bore naturel)

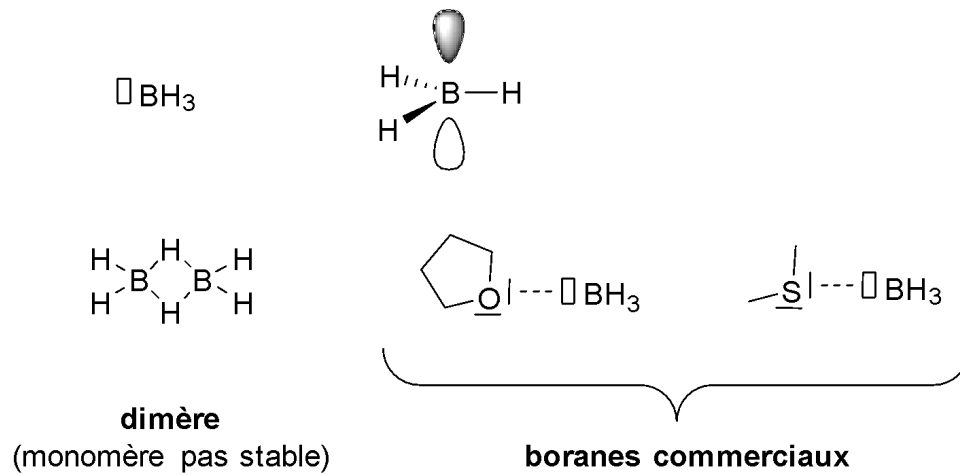
Principaux minerais : Borax, acide borique, etc.

Électronégativité : 2,04 (Pauling) (Rappel : 2,55 pour le carbone)

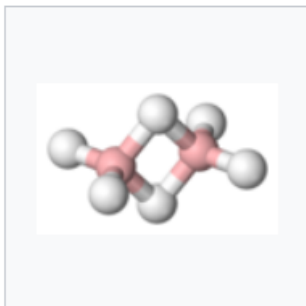
I.2 Composés du bore

a. Les borane

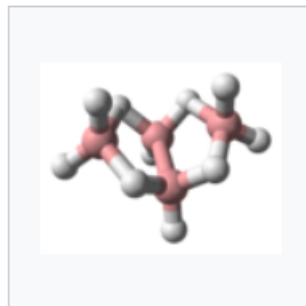
Définition (IUPAC) : hydrure de bore, $B_x H_y$



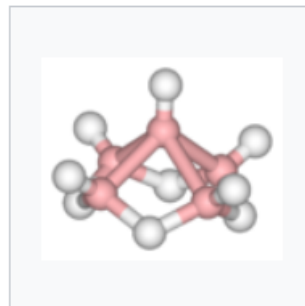
Les boranes forment des agrégats :



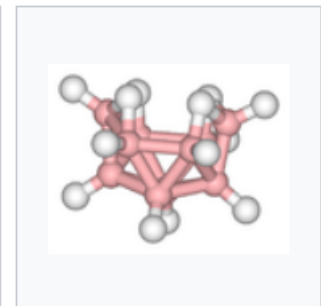
Diborane(6)
 B_2H_6



arachno-Tetraborane(10)
 B_4H_{10}



Pentaborane(9)
 B_5H_9



Decaborane(14)
 $B_{10}H_{14}$

etc.

b. Composés carbonés

$\square BRH_2$: alkylborane

$\square BR_2H$: dialkylborane

$\square BR_3$: trialkylborane

Les alkylboranes sont des **acides de Lewis, électrophile** (lacune électronique sur le bore)

On a aussi : BR_4^- : tétra-alkylborate

c. Composés fluorés

Les trihalogénoboranes sont de façon générale d'excellents acides de Lewis. ($BBr_3 > BCl_3 > BF_3$)

$\square BF_3$: trifluoroborane (trifluoroborane commercial : $BF_3 \cdot Et_2O$) : **acide de Lewis**

BF_4^- : tétrafluoroborate **Sels de Meerwein** : $R_3O^+ BF_4^-$ (R = Me, Et,...):

- Très forts agents alkylants (sélectivité : O-alkylation > C-alkylation)
- Activation d'une C=O ou dérivé d'acide carboxyliques par O-alkylation

d. Composés oxygénés

- Acide borique $B(OH)_3$ / tétrahydroxyborate $B(OH)_4^-$: pKa = 9

- Ester de borate : $B(OR)_3$

- Acide boronique $R-B(OH)_2$ / boronate $R-B(OH)_3^-$

- Ester boronique $R-B(OR')_2$

- Acide borinique $R_2-B(OH)$ / borinate $R_2-B(OH)_2^-$

- Ester de borinate

II Hydrure de bore : Réduction

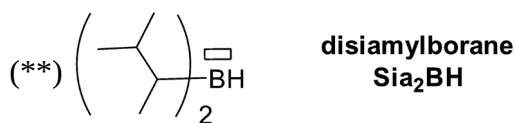
Les agents réducteurs LiBH_4 , NaBH_4 ou BH_3 -THF sont très couramment utilisés pour réduire les fonctions carbonyles ou dérivées d'acides.

II.1 Sélectivité des principaux agents réducteurs (A1 et B) :

	imine	aldéhyde	cétone	ester	amide	acide carboxylique	nitrile
DIBAL-H	amine	alcool	alcool	alcool ou aldéhyde (-78°C, SNC)	amine ou aldéhyde (-78°C, SNC)	alcool	aldéhyde
LiAlH_4	amine	alcool	alcool	alcool	amine ou aldéhyde (0°C)	(alcool)	amine
LiBH_4 (*)	amine	alcool	alcool	alcool	-	-	-
NaBH_4	amine	alcool	alcool	(alcool)	-	-	-
NaCNBH_3	amine	(alcool)	(alcool)	-	-	-	-
BH_3	amine	(alcool)	(alcool)	(alcool)	amine	alcool	amine
Sia_2BH (**)	-	alcool	alcool	-	aldéhyde (amide 3°)	-	-

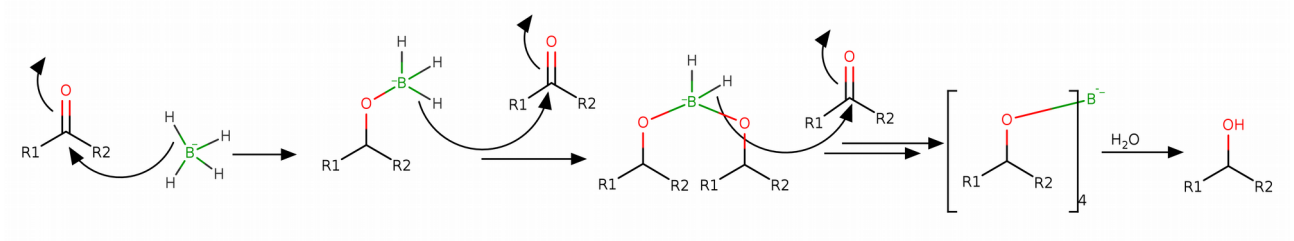
SNC = solvant non coordonnant (dichlorométhane, toluène, ...)

(*) : on ajoute parfois BF_3 ou $\text{B}(\text{OMe})_3$ pour activer LiBH_4 , qui réduit alors également les amides, acides, nitrile.

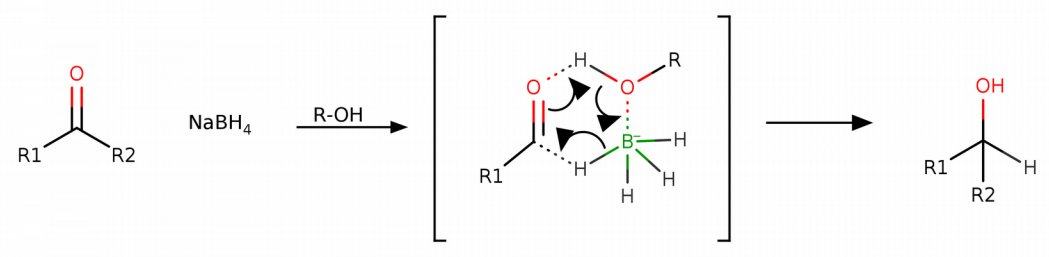


Il existe d'autres borohydrures utilisés en réduction. Citons notamment Bu_4NBH_4 agent réducteur doux (ne réduit pas les esters, acides, amides, nitrile) (qui a l'avantage d'être davantage soluble dans les solvants peu polaires que NaBH_4)

Mécanisme : transfert d'hydrure (en théorie, 4 transferts possibles!)



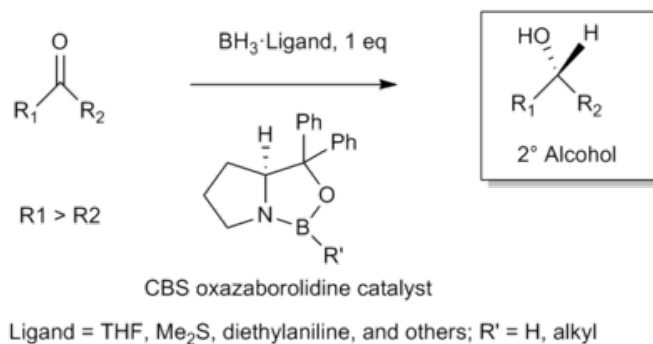
En présence d'alcool (condition classique d'utilisation) : mécanisme concerté



II.2 Réduction et chiralité

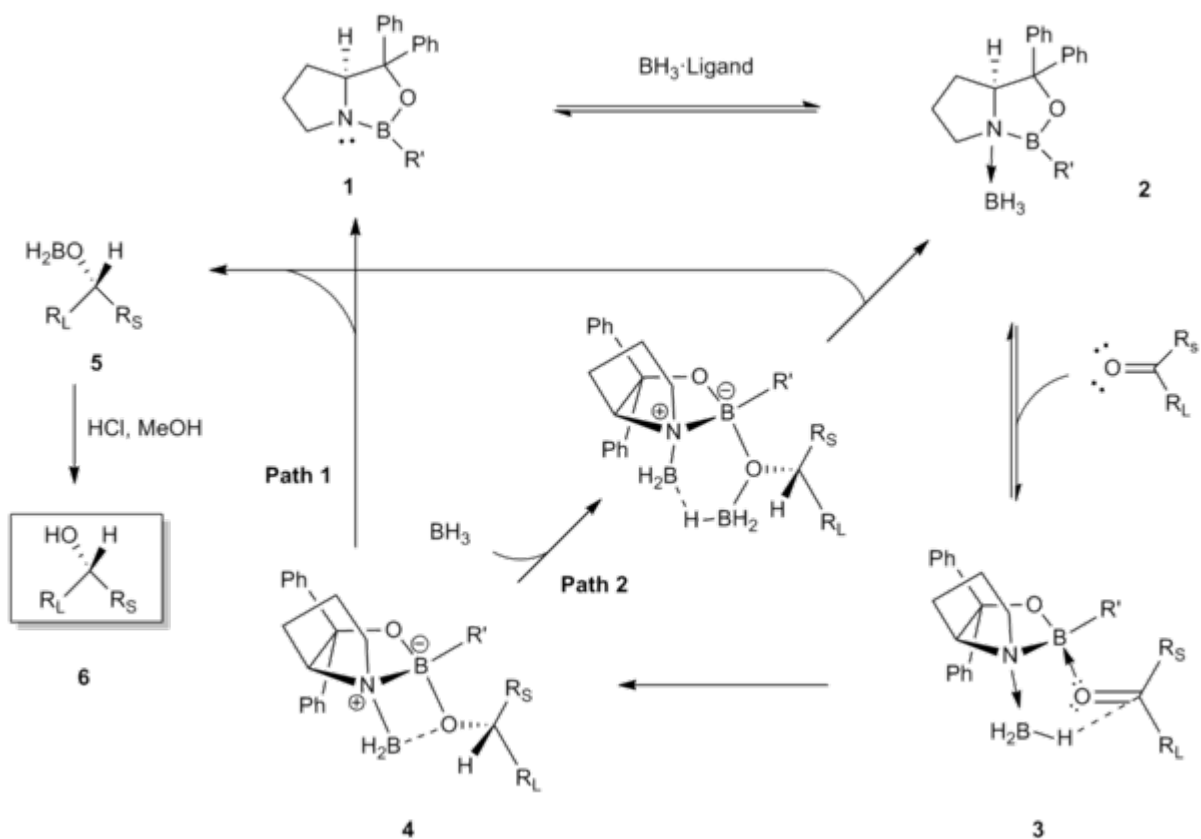
a. Réduction asymétrique : Réduction de Corey-Itsuno

Bilan :



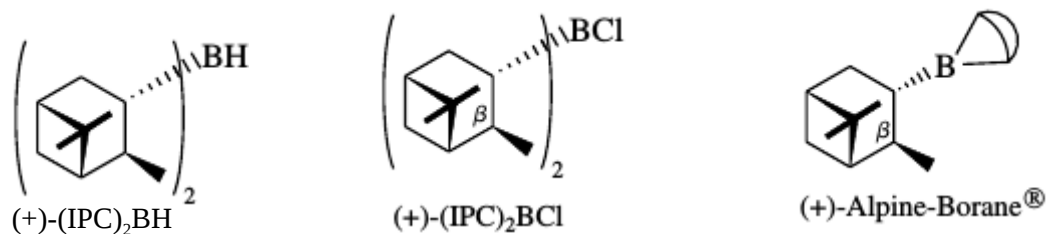
CBS = Corey – Bakshi - Shibata

Mécanisme (proposé par Corey et al.)³ :



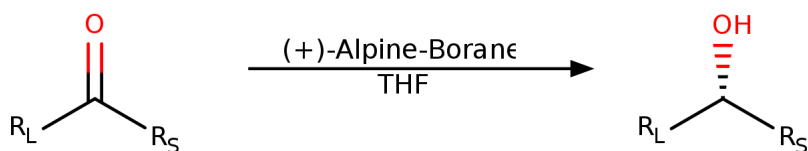
³ Corey, E. J.; Bakshi, R. K.; Shibata, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5551–5553

b. Réduction asymétrique : Réduction de Mildland

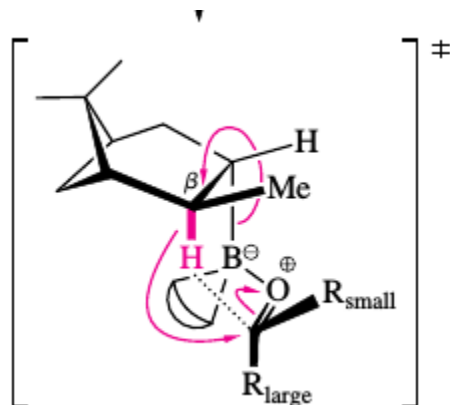


$(IPC)_2BCl$ (borane de Brown) et l'Alpine-Borane sont des donneurs d'hydrure, issu du carbone en β .

Bilan :

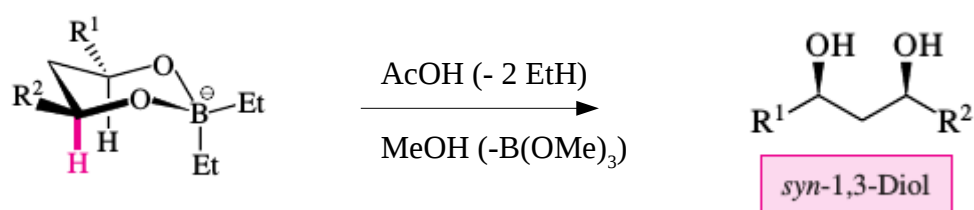
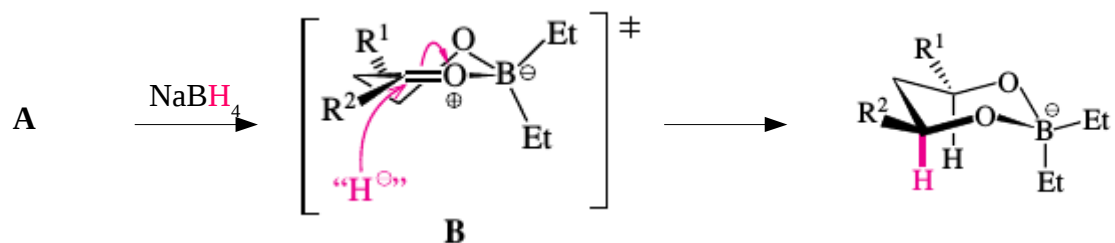
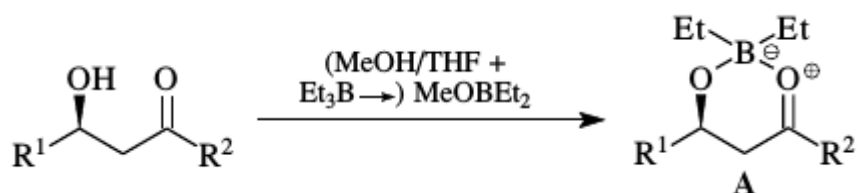


L'état de transition est vraisemblablement :

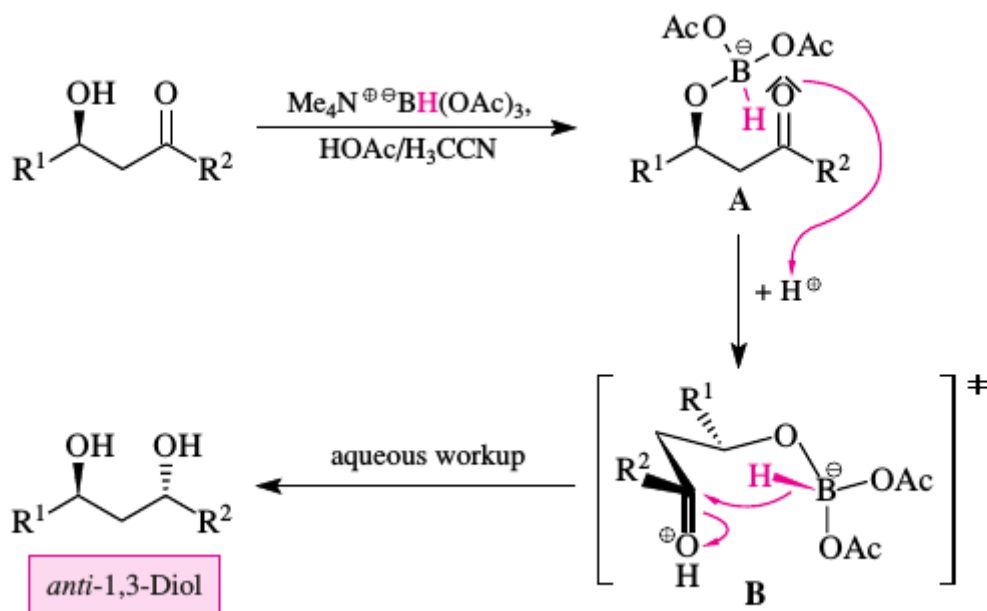


c. Réduction diastéréosélective des céto-alcools en diols

Formation des *syn*-diols ($MeO-BR_2 + NaBH_4$) :



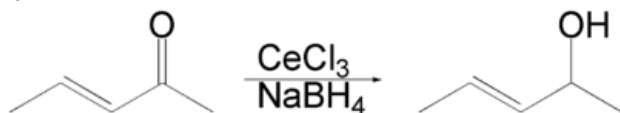
Formation de *anti*-diols ($\text{Me}_4\text{N}^+\text{-BH(OAc)}_3$)



d. Réduction de Luche des énones

Le chlorure de cérium (III) permet une chimiosélectivité de la réduction (évite l'addition 1,4 du NaBH_4)

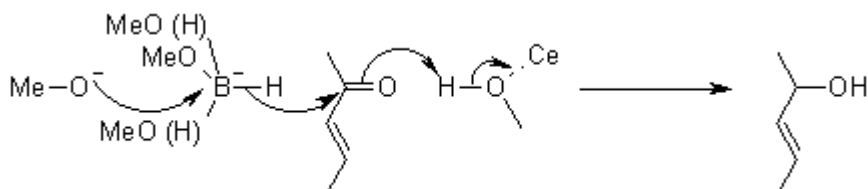
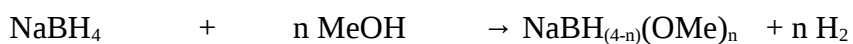
Bilan :



Conditions réactionnelles :

- CeCl_3 : catalytique
- Solvant : MeOH
- NaBH_4 : variable

Mécanisme :



On a un renforcement du caractère « dur » de l'hydrure qui attaque, d'où une addition 1,2 et non 1,4.

Résumé :

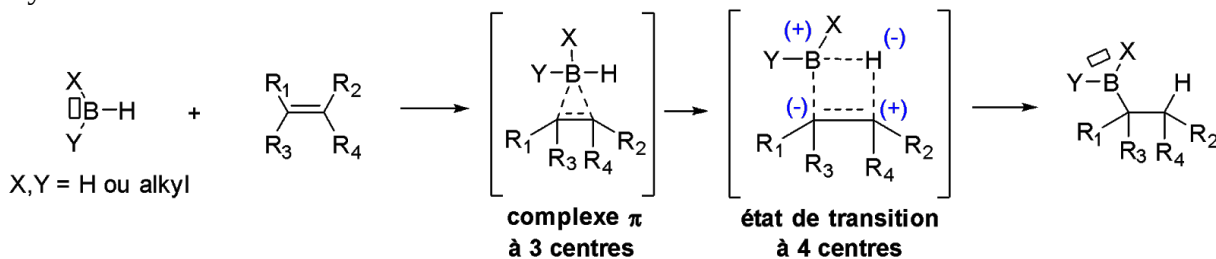
NaBH_4 : mou \rightarrow attaque 1,4

$\text{NaBH}_{(4-n)}(\text{OMe})_n$ dur \rightarrow attaque 1,2

II Hydroboration : formation des alkylboranes

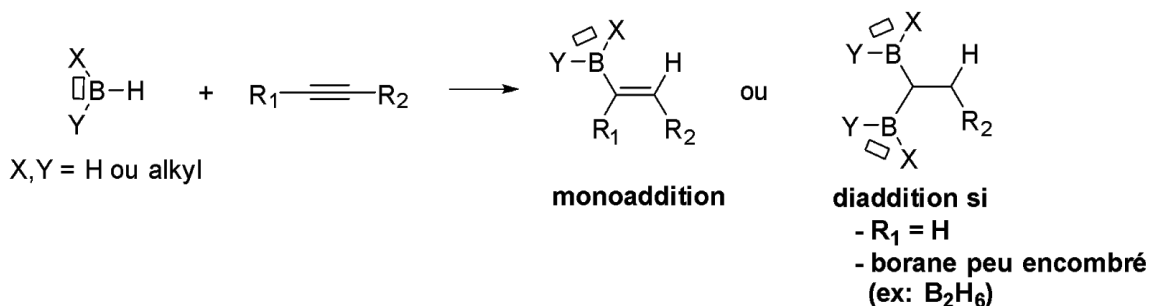
II.1 Principe

Hydroboration des alcènes :



L'addition est **stéréospécifique syn**.

Hydroboration des alcynes :



II.2 Sélectivité

a. Régiosélectivité

L'addition de l'atome de bore s'effectue sur le carbone le moins encombré.

B₂H₆	94	57	80
ThxBH₂	95	66	95
Sia₂BH	99	97	98
9-BBN	99,9	99,8	98,5

ThxBH₂ = Thexylborane ((1,1,2-triméthylpropyl)borane)

Sia₂BH = Disiamylborane (bis(1,2-diméthylpropyl)borane)

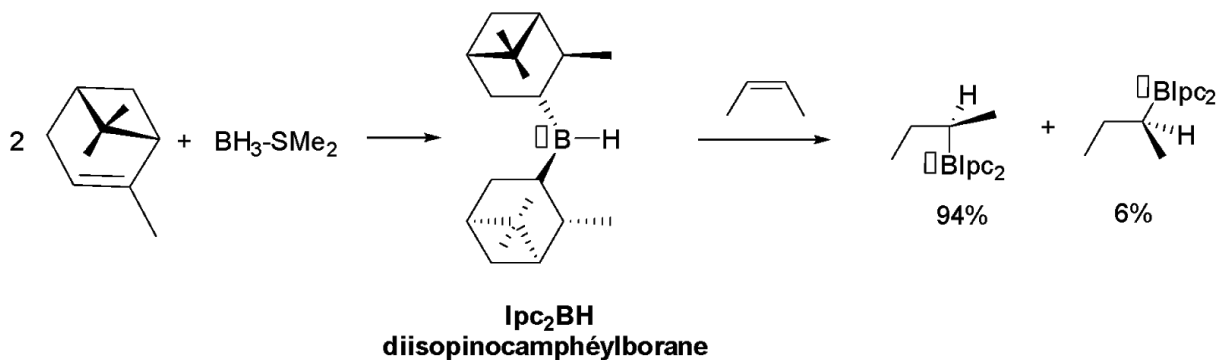
9-BBN = Borabicyclononane

La sélectivité augmente avec l'encombrement du borane.

b. Stéréosélectivité

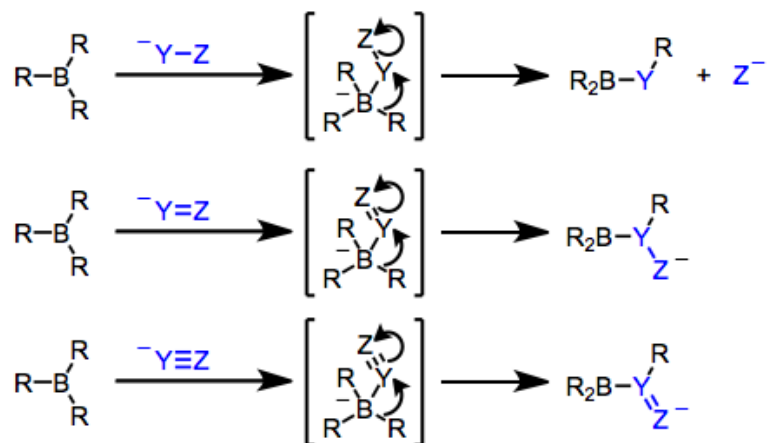
Attaque sur la face la moins encombrée.

On utilise également des boranes asymétriques, comme le dérivé du pinène Ipc_2BH :



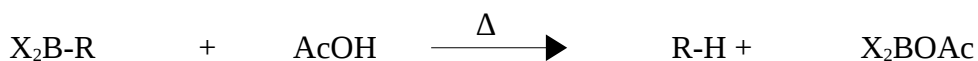
III Réactivité des organoboranes

Résumé : Formation d'un borate, puis migration d'un groupement R :

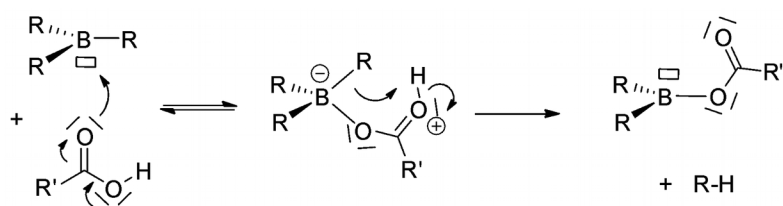


III.1 Protonolyse

Bilan :



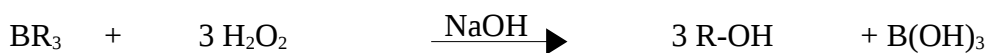
Mécanisme :



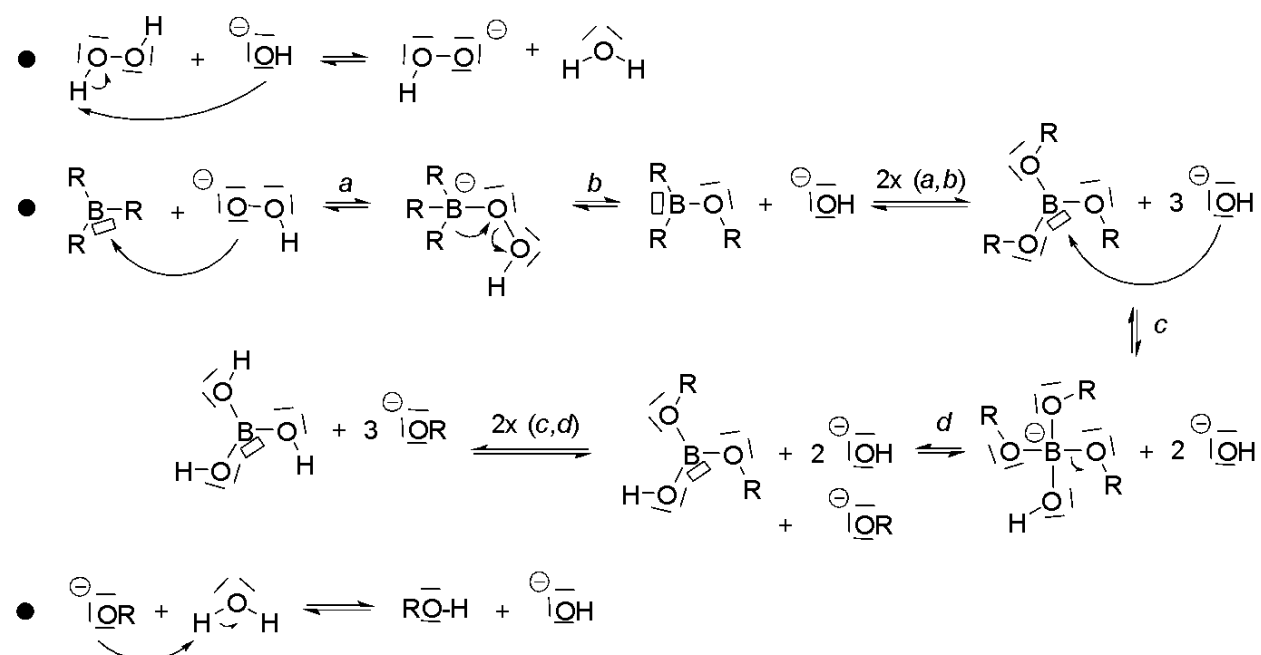
On a rétention de la configuration du carbone !

III.2 Formation d'alcools

Bilan :



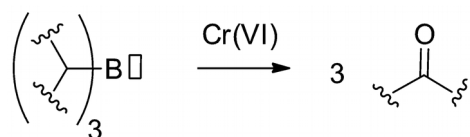
Mécanisme : Formation d'un borate, puis migration. Puis hydrolyse du tri-ester de borate :



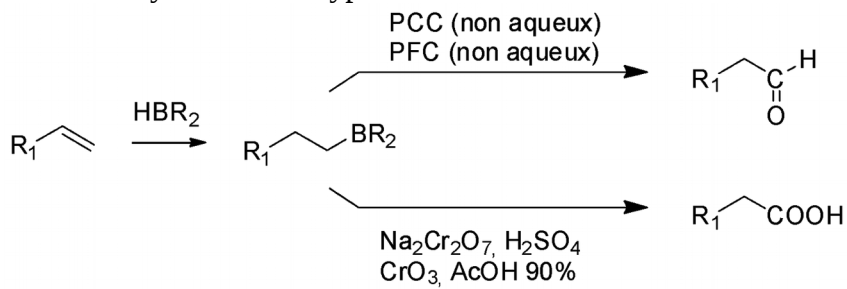
Remarque : d'autres peroxydes peuvent être utilisés à la place de H_2O_2 , comme $[\text{NaBO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]_2$.
(conditions plus douces, davantage de chimiosélectivité)

III.3 Formation de fonction C=O et CO_2H

a. Oxydation

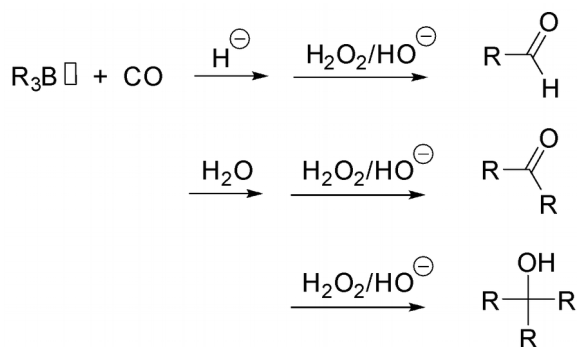


Cas des alkylboranes de type : $R_1-CH_2-BR_2$:

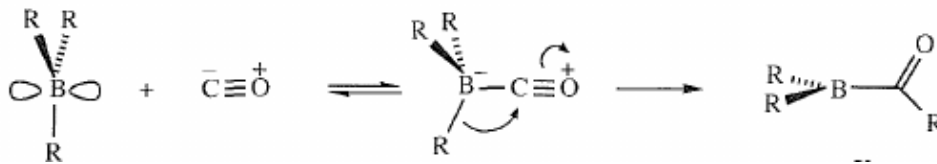


b. Carbonylation

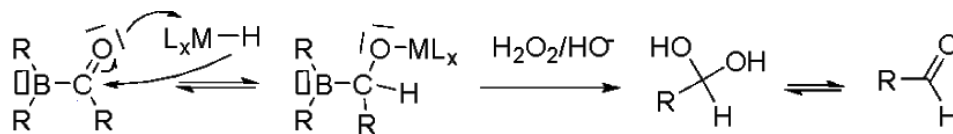
Bilans :



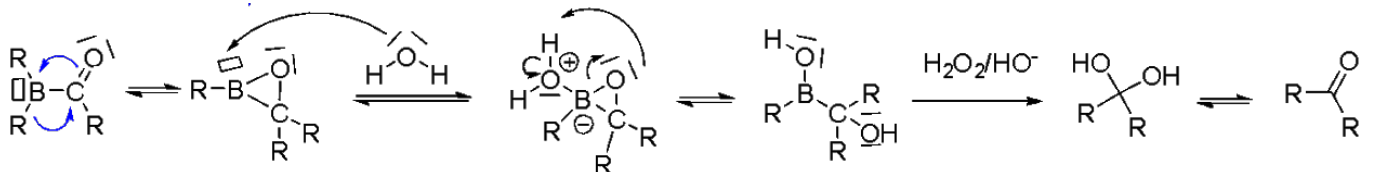
Mécanisme : 1ère étape commune à tous : formation du borate puis migration de R :



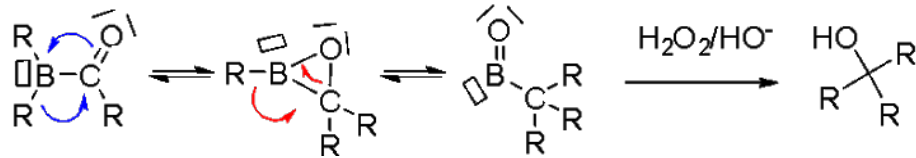
- Formation d'un aldéhyde : A_N d'un hydrure métallique, puis oxydation de la liaison C-B :



- Formation d'une cétone : 2^e transposition puis hydrolyse, suivi d'une oxydation de C-B

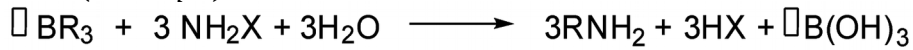


- Alcool tertiaire : 3^e transposition d'un groupement R, puis oxydation de la liaison C-B



III.4 Aminolyse

Bilan (théorique) :



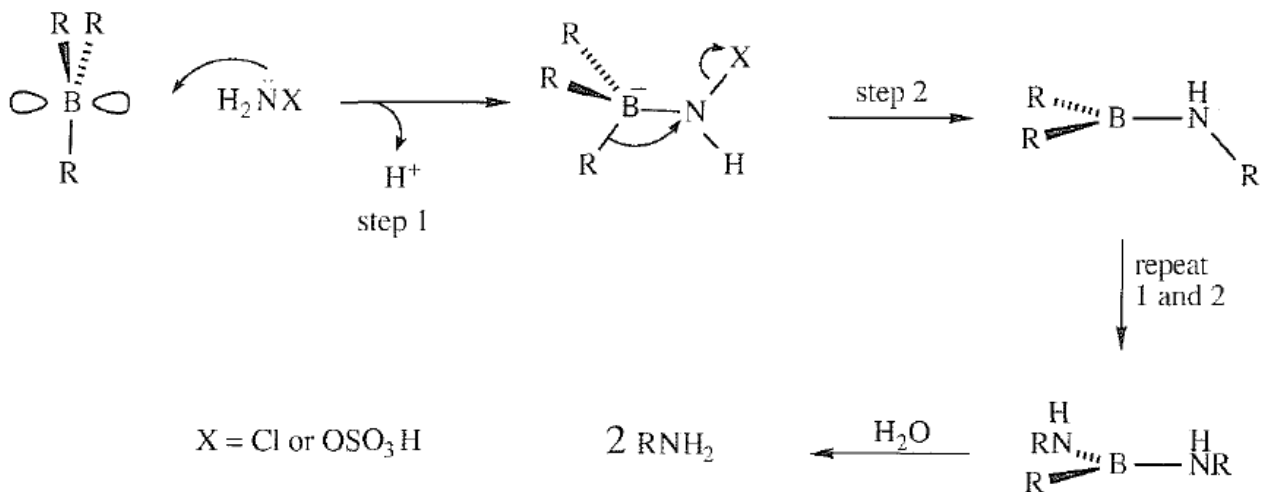
X = groupement partant

NH₂X : NH₂-OSO₃H, NH₂-Cl (= « chloramine »)

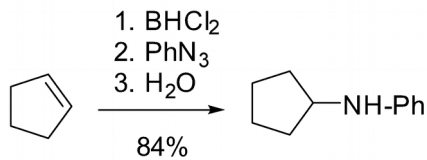
On a rétention de la configuration de R.

En pratique, Le 3^e « R » ne réagit pas : Rendement limité à 67 %.

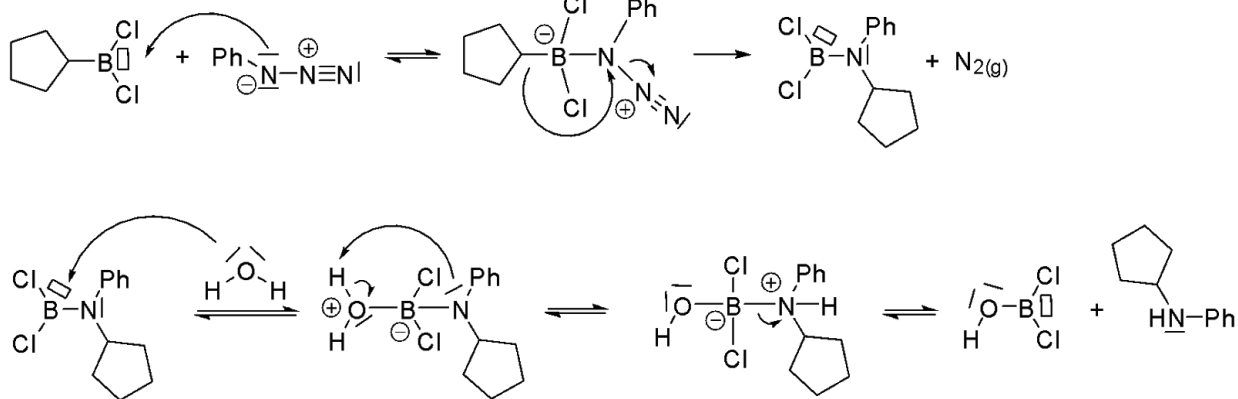
Mécanisme :



Synthèse d'une amine secondaire :

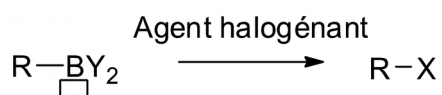


Mécanisme : classique : formation d'un borate (départ de N₂) puis migration



III.5 Halogénéation

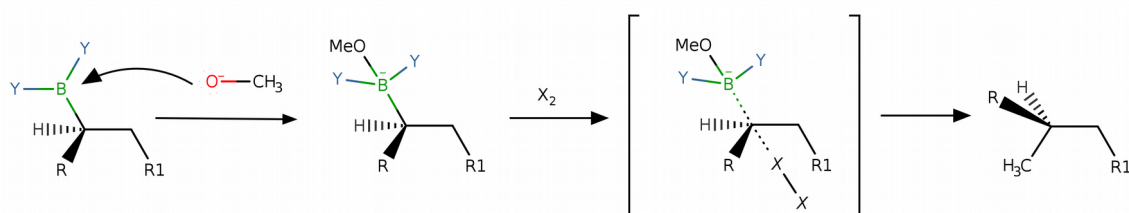
Bilan :



Le mécanisme peut être ionique ou radicalaire.

a. Alkylboranes

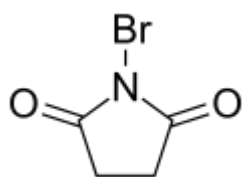
Mécanisme ionique:



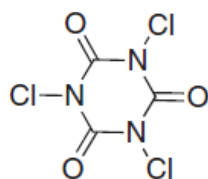
Inversion de la configuration !

CH₃O⁻ peut être remplacé par Ph-Li par exemple.

Autres agents halogénants : NIS, NBS, TCA, I-Cl

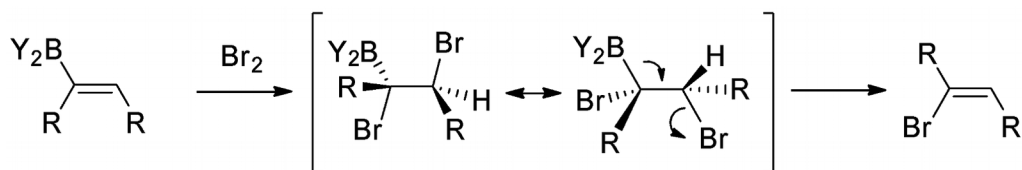


NBS



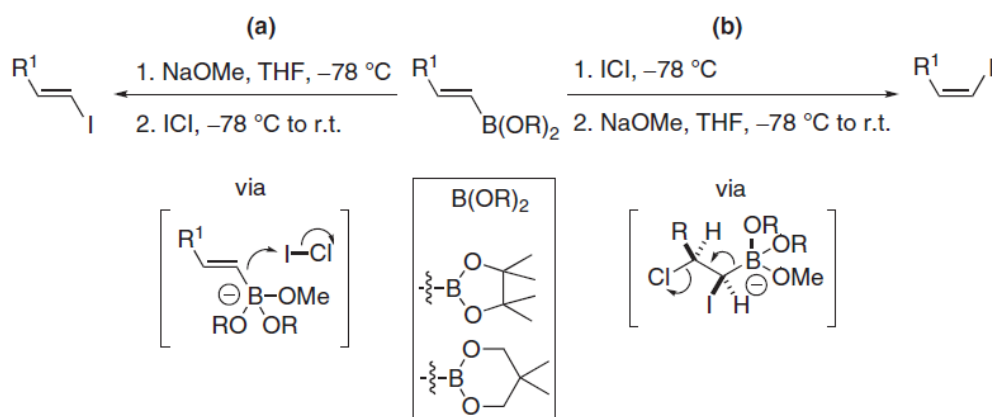
TCA

b. Vinyl-borane



Inversion de la configuration de l'alcène !

Autre exemple :

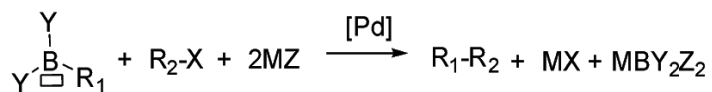


(Attention à l'ordre des réactifs!)

IV Autres réactions

IV.2 Réaction de Suzuki

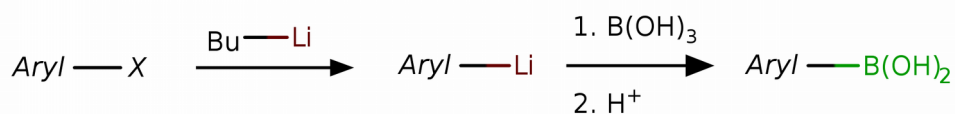
Bilan :



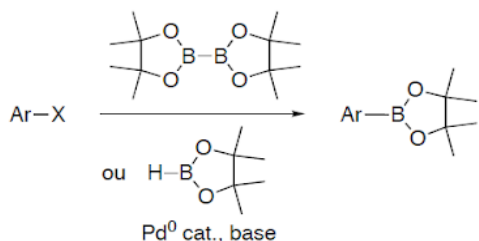
R₁, R₂ = aryl, vinyl, alkyl
MZ = base (NaOH, KOTu, NaOtBu, K₂CO₃, ...)

a. Formation des arylboranes :

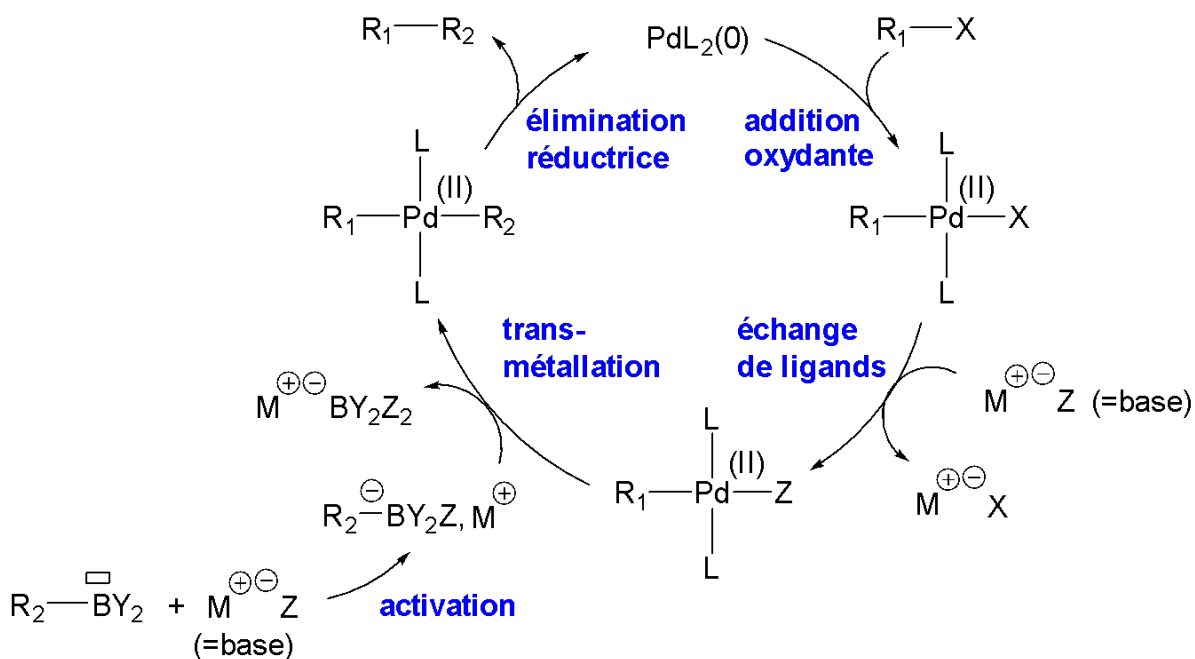
Par échange halogène-métal puis boration :



Par borylation catalytique :



b. Mécanisme :

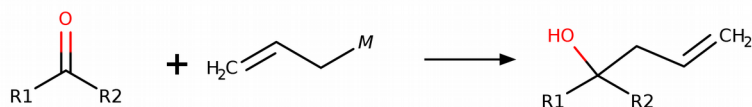


Bases utilisées : carbonates (de potassium, sodium, césium)

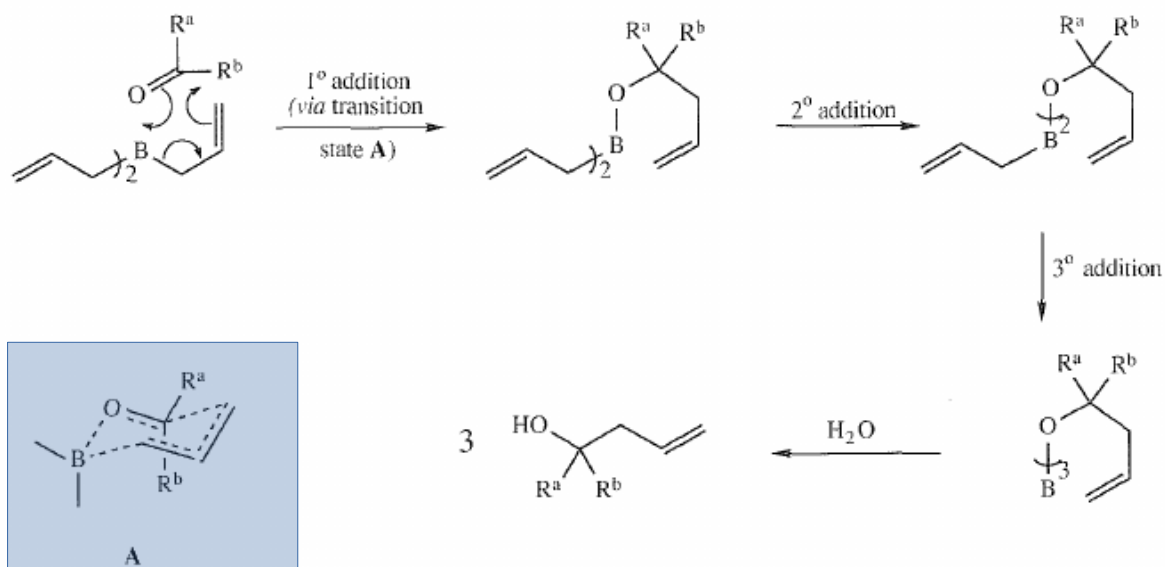
Catalyseurs Pd⁽⁰⁾: Pd(OAc)₂ + PPh₃, Pd(OAc)₂ + dppf, Pd(PPh₃)₄, etc.

IV.3 Réactivité des allylboranes

a. Allylation de fonctions carbonyles :



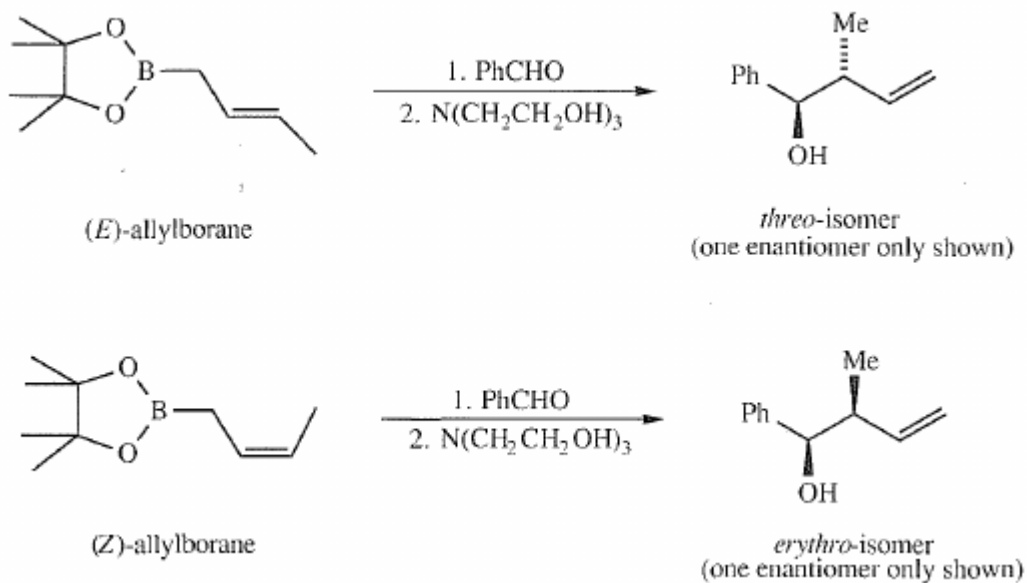
Avec du triallylborane :



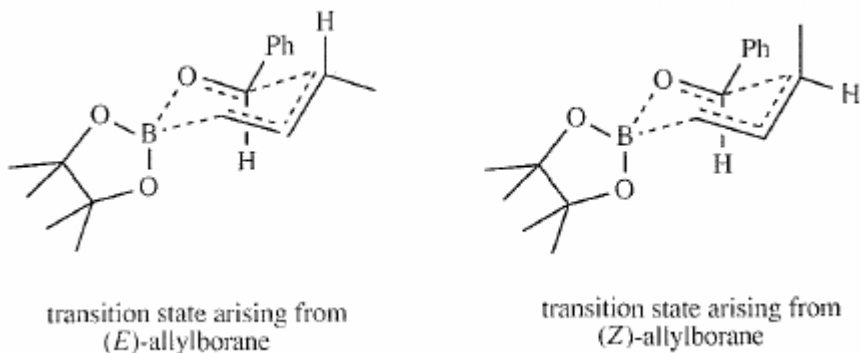
Intérêt : on peut utiliser une copule chirale sur l'atome de bore (Ipc par exemple) pour induire une asymétrie.

b. Formation diastéréosélective d'alcools homo-allyliques

Exemples :



Le modèle de Zimmerman-Traxler permet d'expliquer la stéréochimie :

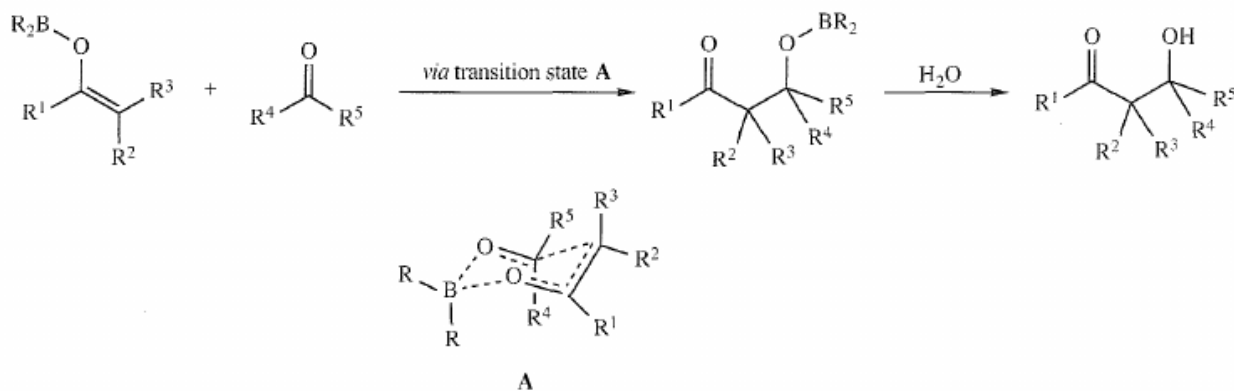


$N(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})$ permet la coupure des liaisons O-B, et la formation du produit final.

En présence d'une copule chirale sur le bore, on peut ainsi créer de façon diastéréosélective ET énantiosélective 2 centres asymétriques à la fois.

IV.4 Énolates de bore

Les énolates de bore permettent des réactions d'aldolisation passant par un état de transition de type Zimmerman-Traxler, induisant un contrôle sur les deux centres stéréogènes créés.



Avec un énolate de bore chirale, ou une cétone/ aldéhyde chirale, on peut avoir la création de deux nouveaux centres asymétriques de façon dia et énantiosélective.