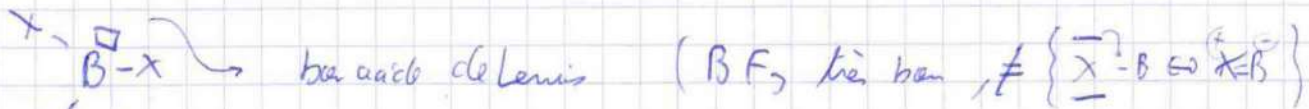


Hétérochimie

le BORE

- Métalloïde, présent sans paire de valence (bon ou au bord), $11B$

↳ trivalent BX_3 ou tétravalent BX_4^-



- $\delta^+ B-X \delta^-$ plus polarisés que $C-X$.
dans le cas d'une réaction $B-X$ plus facile que $C-X$

1 Hydrogène de bore

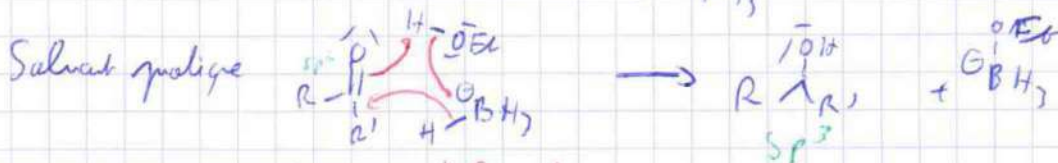
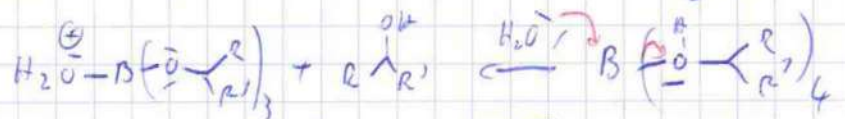
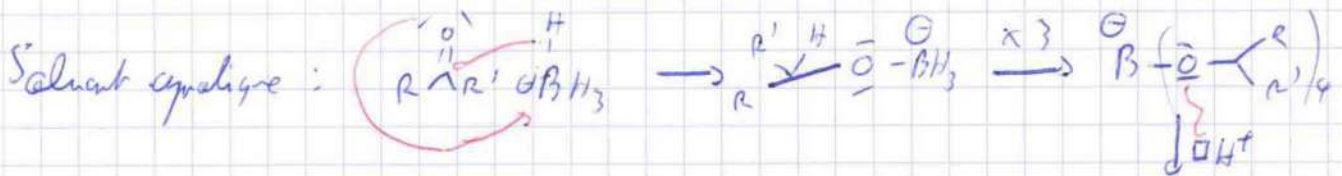
- Structure $H-B-H$ → dimérisation dihaire $H_2B-H-BH_2$
→ monomère sans paire d'électrons de Lewis
 $BH_3 \cdot THF$ $H-BH_3 \leftarrow O$ (cyclohexane)

- Réactifs : Réducteurs

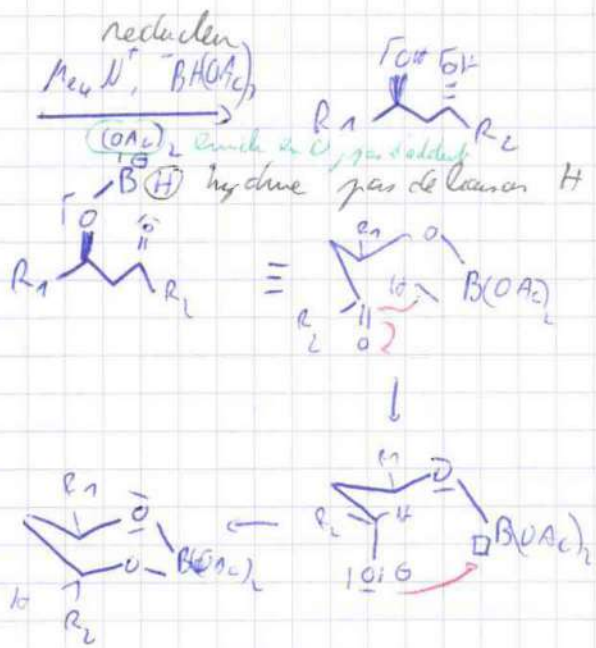
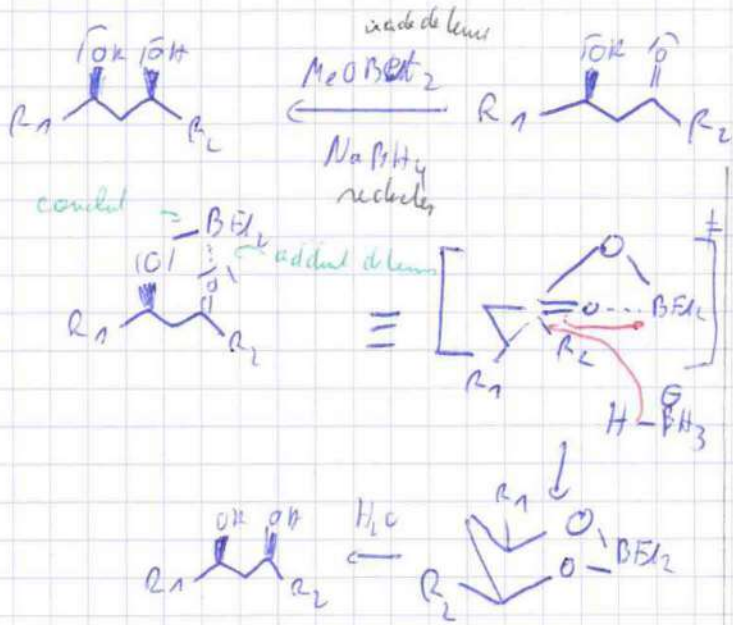
$L-BH_4$ Aldéhyde / cétone / ester → alcool

$N-BH_4$ Aldéhyde / cétone → alcool

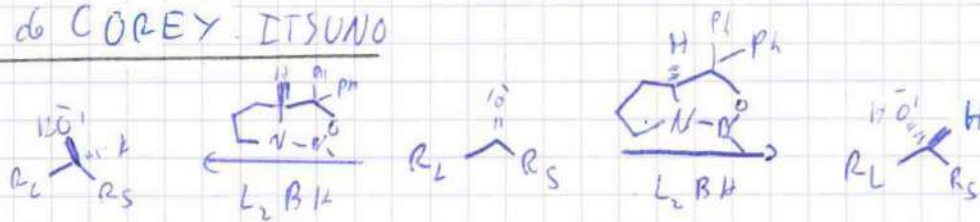
BH_3 Amide → amine



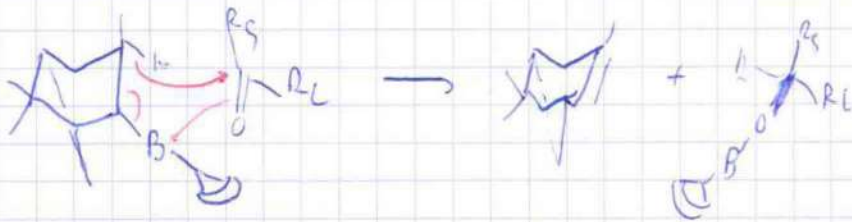
mécanisme à 6 centres



• Réaction de COREY-ITSUNO

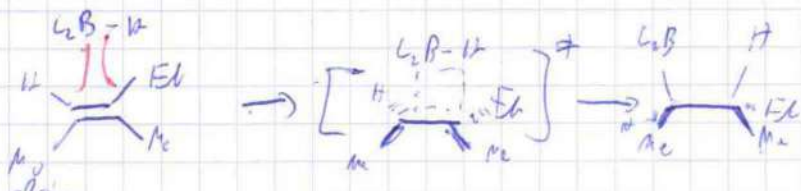


• Réduction de MIDLAND *hydrogène parti par le carbone en β*



2. Organoboranes

• Hydroboration des alcènes



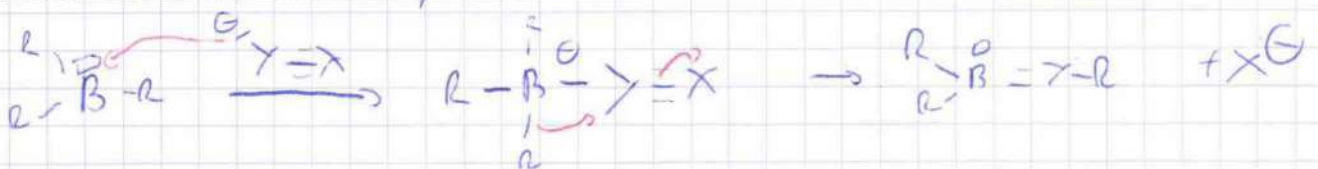
- ↳ chimiosélectif → *moins encombré*
- ↳ régiosélectif → *carbone moins encombré*
- ↳ stéréosélectif → *syn addition concertée*

↑ *gd moins encombré*

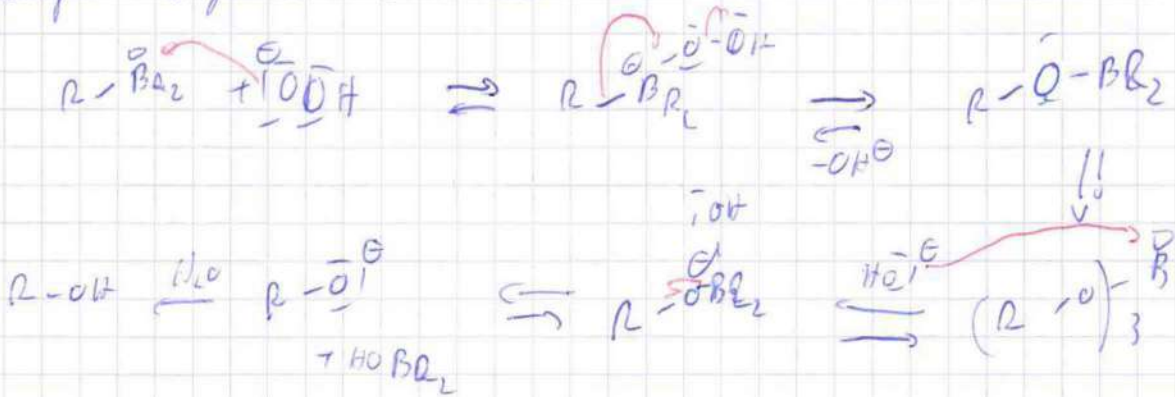
Ry : si alcène très substitué ; seulement 1 ou 2 alcènes de plus

Pour former mono adduit → boranes encombrés ou chélatés (B-O)

• Formation d'un borate qui migre

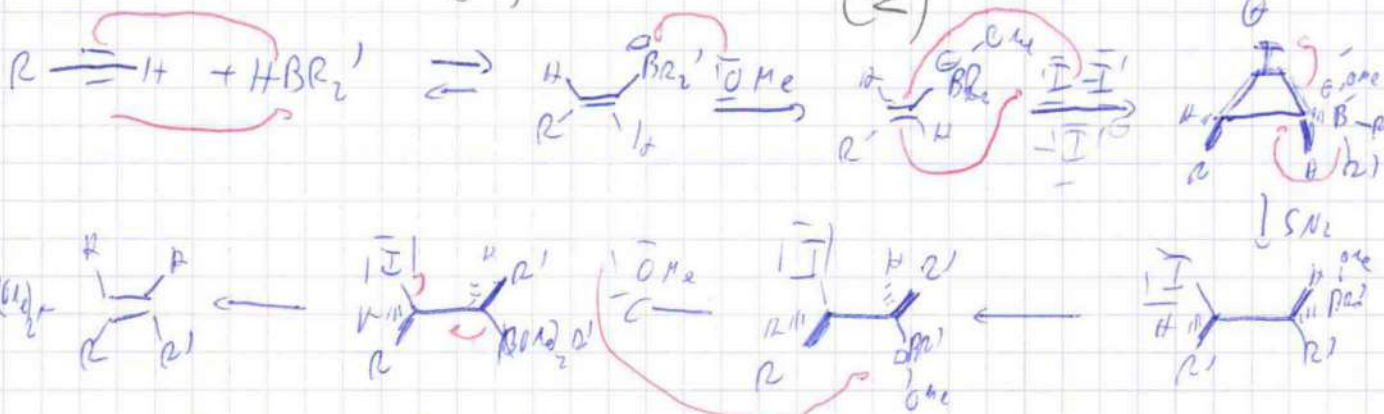
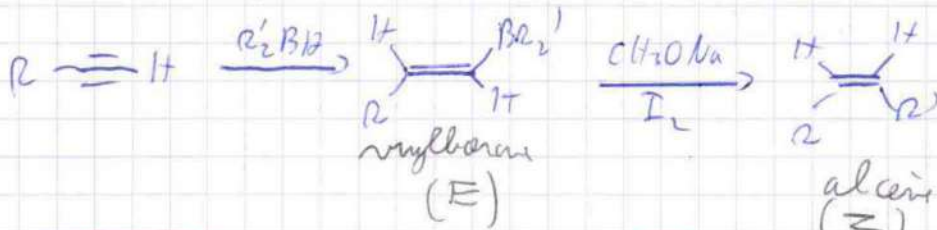


Exemple : oxydation du mercure :



Marche ainsi avec amination, estérification, halogénéation

• Vinylborane : famille d'alcènes à partir d'alcynes

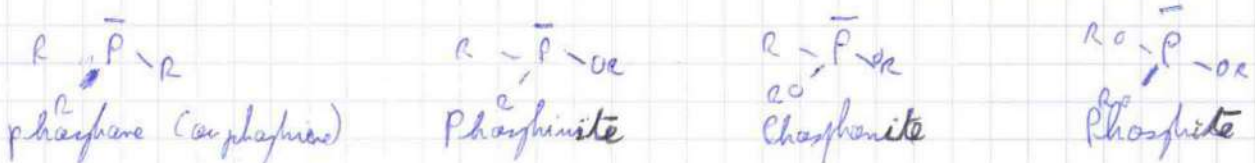
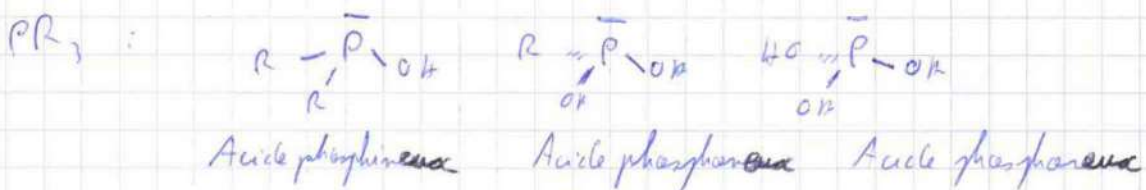


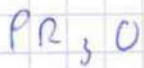
↳ regardé et stéréocentres

Le PHOSPHORE

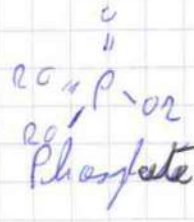
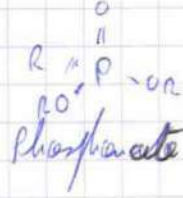
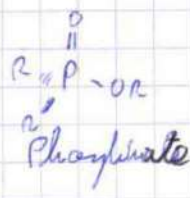
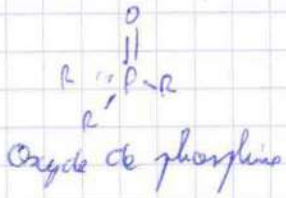
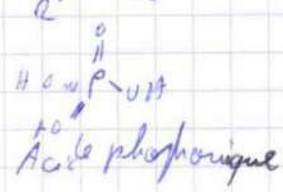
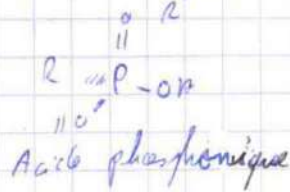
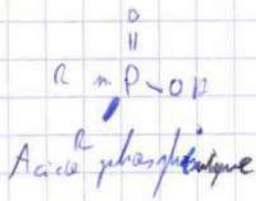
• Non métallique, présent sous forme de phosphate de calcium, γ - $\frac{1}{2}$ RMN du Phosphore

↳ trivalentes PR_3 tétravalents PR_4^+

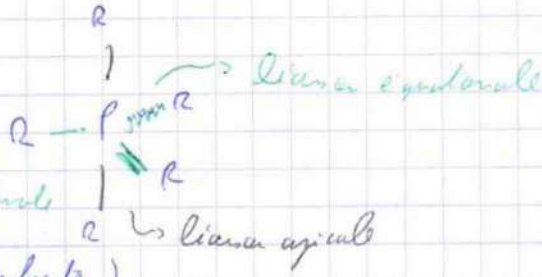




tautomérie



Composés pentavalents :



Liens axiaux \rightarrow Liens équatoriaux

(Présence - réduction de Remy et Toulou)

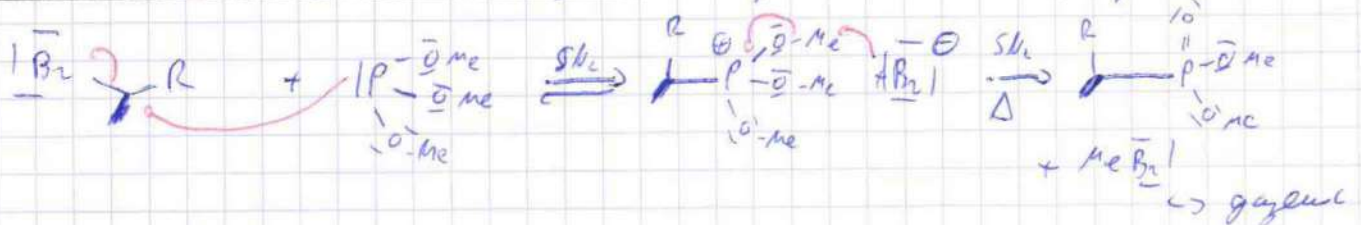
1. Comparaison P et N

- Phosphore + polarisable (non ?)
- P-H et P-C plus longs que N-H et N-C
- Phosphore chiraux
- $E(P=O) = 823 \text{ kJ/mol}$
- Phosphore \rightarrow meilleur nucléophile qu'azote :
 - \hookrightarrow + polarisable
 - \hookrightarrow doublet non liant \bar{P} + accessible (t \bar{N} délocalisé élect.)
 - \hookrightarrow rétention de configuration
- Biphosphite

2. Interconversion de fonction

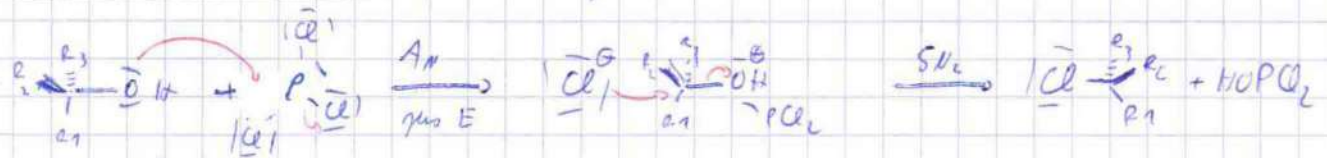
• $IPPh_3$ nucléophile de SN_2

• Réaction de Michaelis-Arbuzov \rightarrow formation d'esters phosphoniques

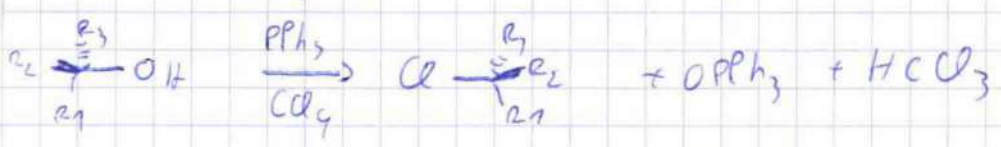


• Halogénéation des alcools

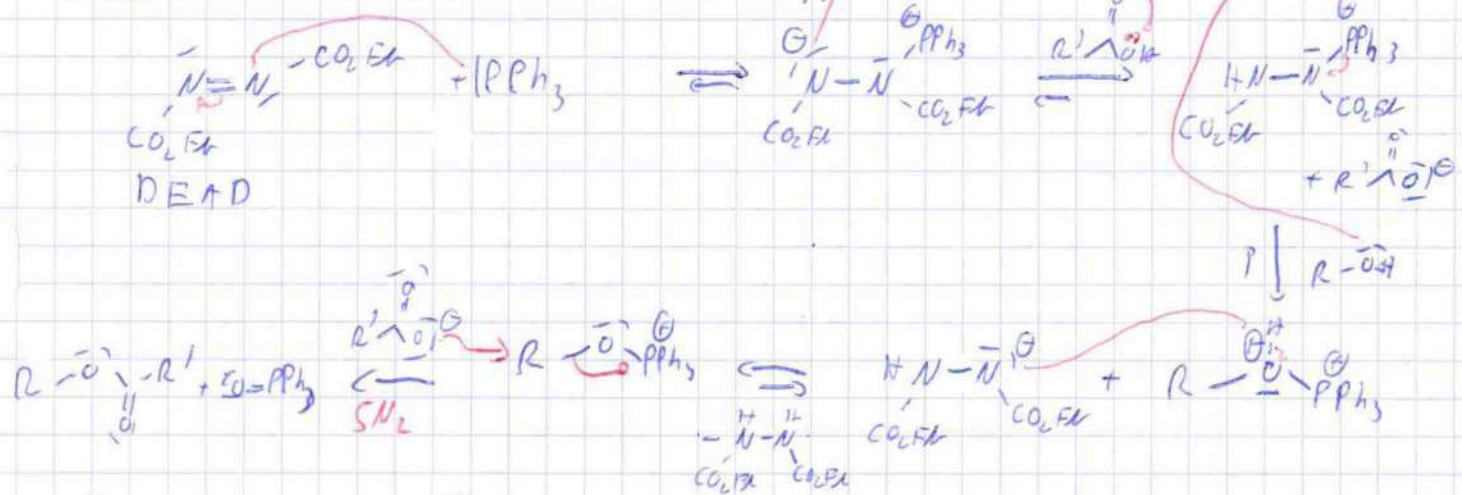
PX_3 ou PX_5



• Réaction d'Appel

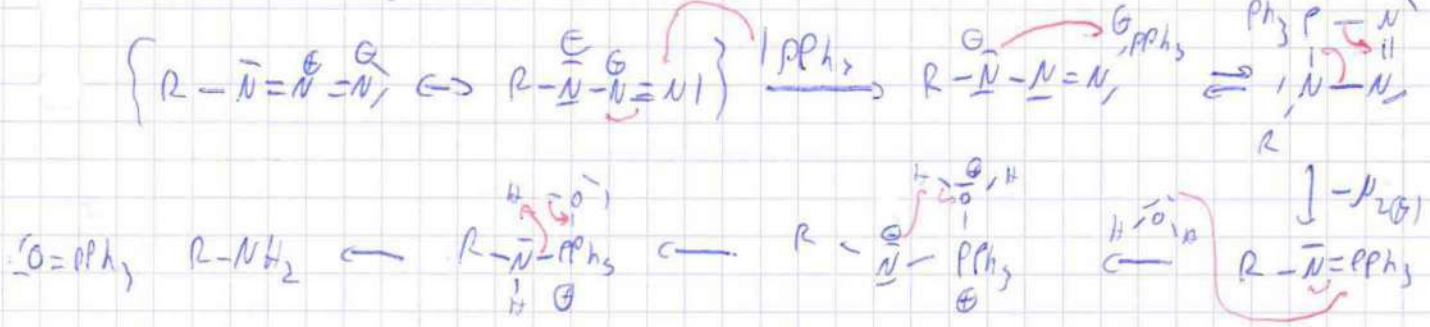
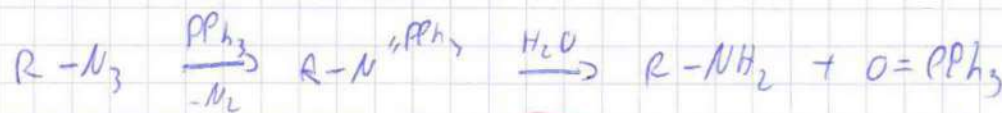


• Réaction de MITSUNOBU estérification avec degré de configuration



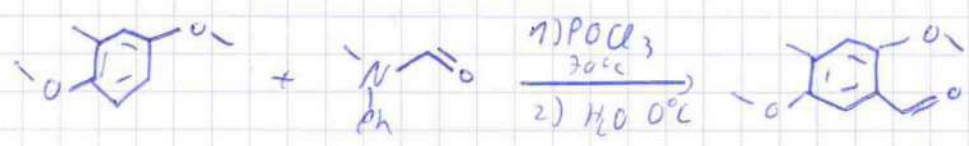
↳ $pK_a(NH/N_2^+) < 11$

• Réaction de STAUDINGER

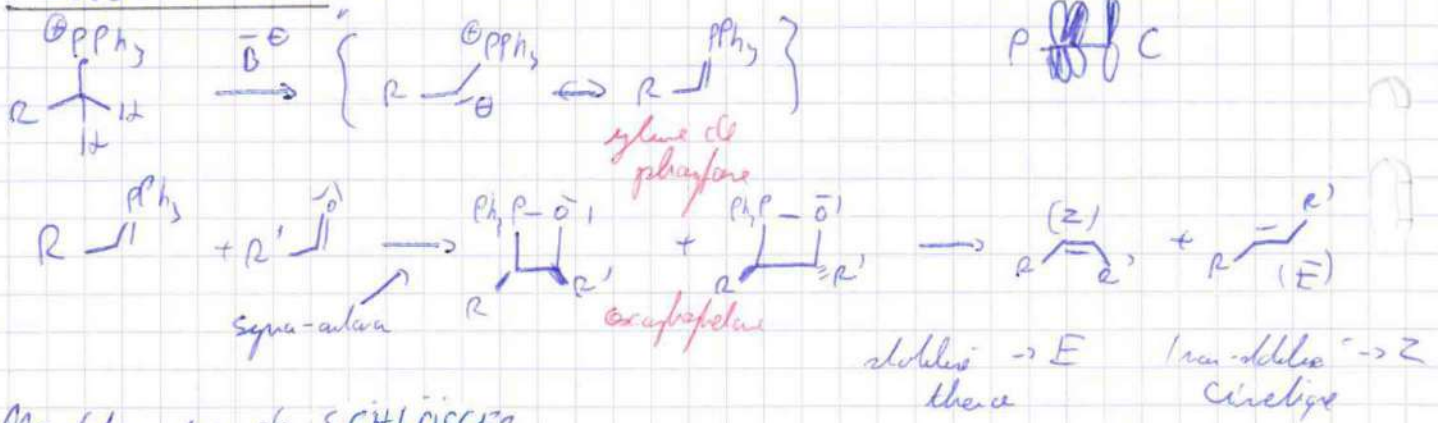


3. Formation de liaisons C-C

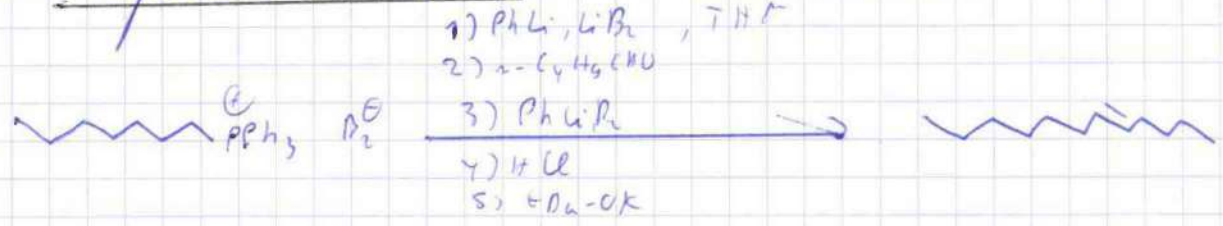
• Réaction de Vilsmeier-Haack → C-C



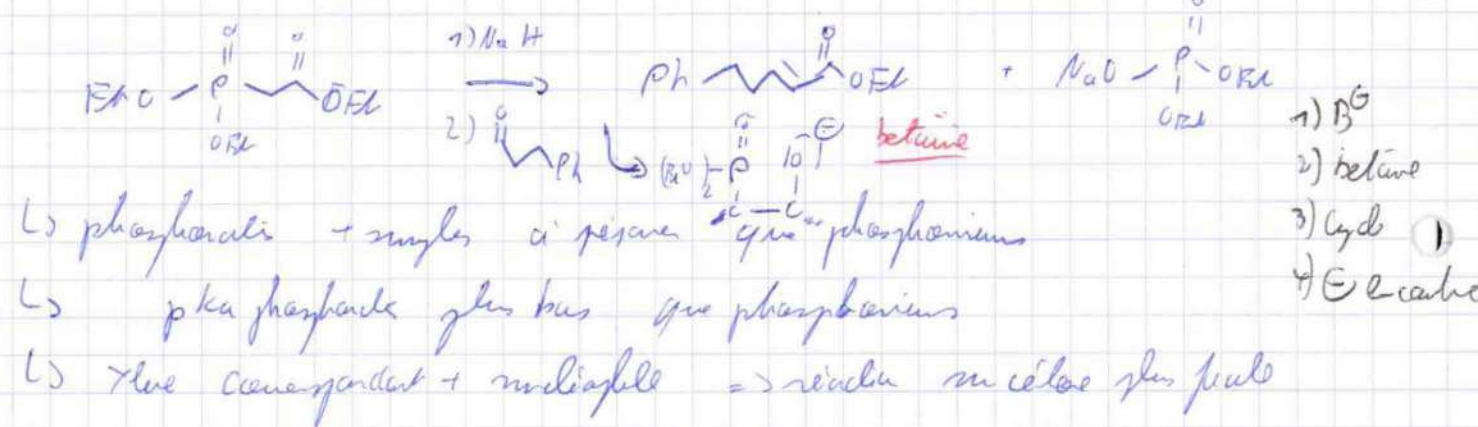
→ Réaction de WITTIG → C=C



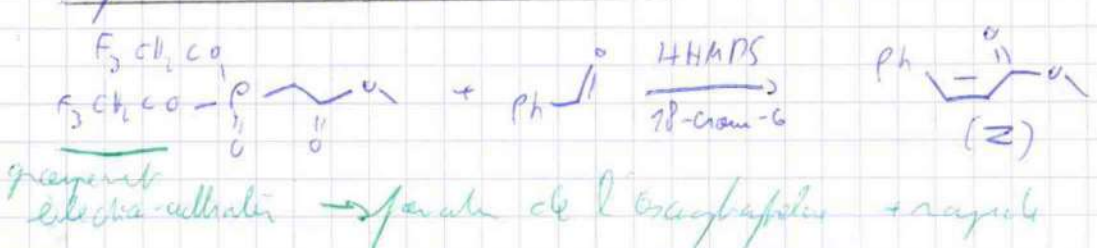
• Modification de SCHLÖSSER



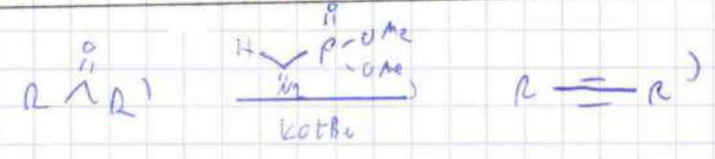
• Réaction de HORNIER - WADSWORTH - EMMONS



• Oxydation de STILL - CEMNAR



• Hydrolyse de SEYFERTH - GILBERT → C≡C



Le SOUFRE

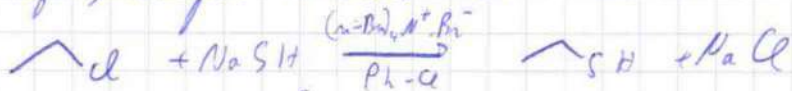
- Non métal, ^{32}S , (^{33}S , ^{34}S et ^{36}S), 2 a. u.
- 6 e⁻ de valence, de 2 à 6 liaisons, + gros que C, H et O
- $\chi_{\text{S}} = \chi_{\text{C}}$

1. Composés divalents : thiols et thioéthers

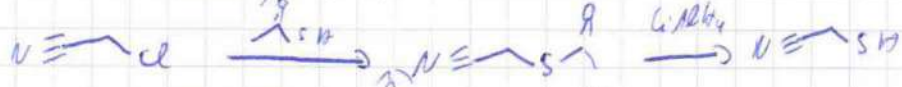
- ↳ RSH → plus volatils que alcool (LH →)
- plus acides car S + valenceux et stabilisé + les charges ⊖
- plus nucléophiles
 - ⊖ + réactif (n=3)
 - Saupre + flammable

RSH = nucléophile mou

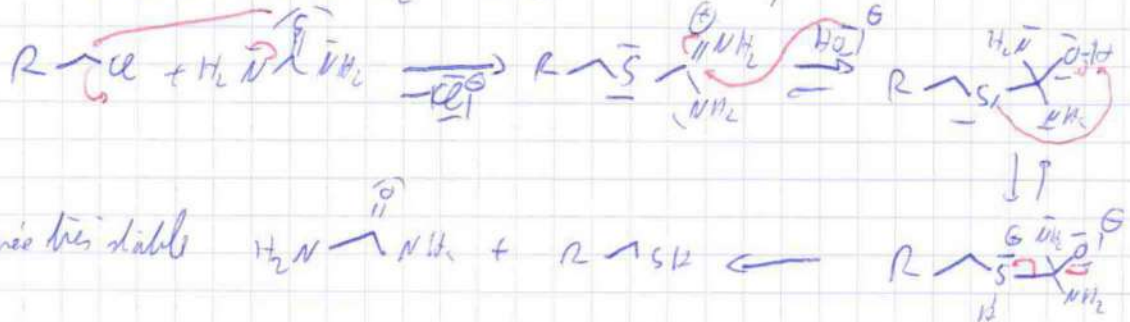
- Formation à partir de l'hydrosulfure de sodium NaSH



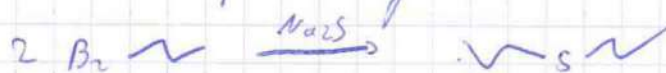
• de l'acide thiocétique



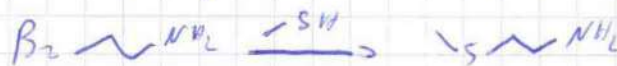
• de la thioammonie



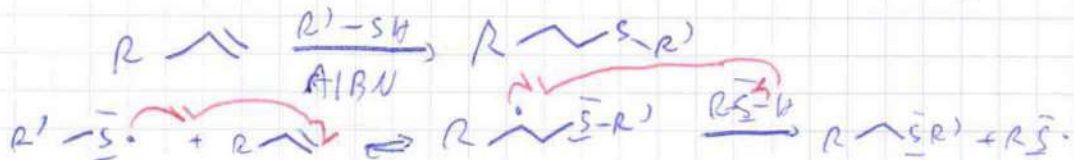
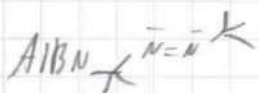
- Formation des thioéthers à partir de sulfure de sodium

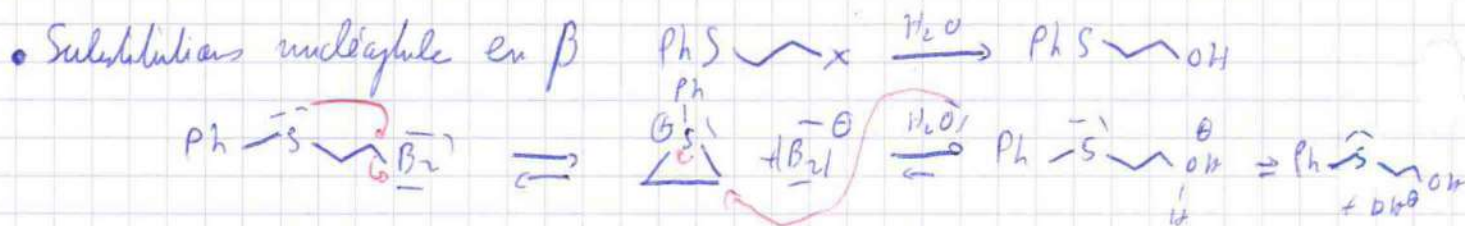
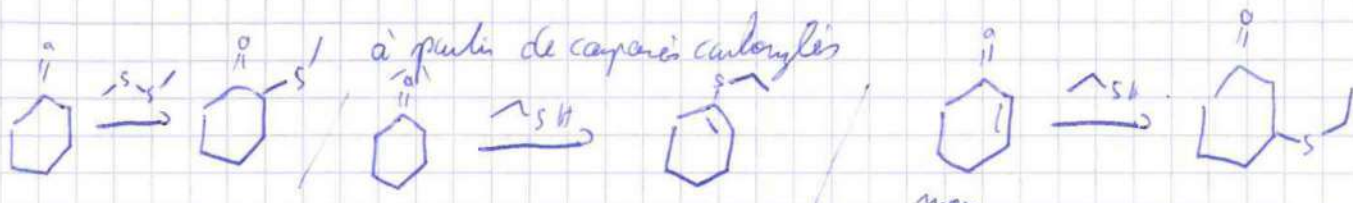


à partir de thiol (SN)

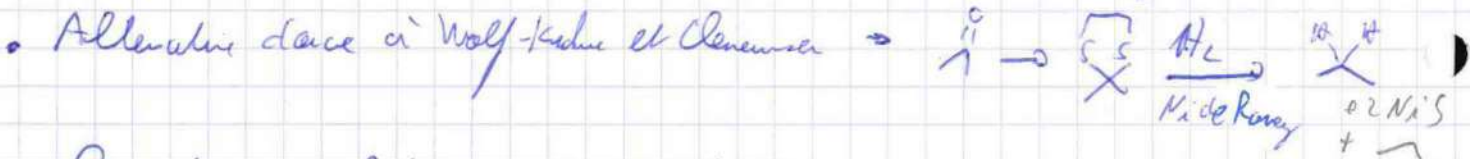
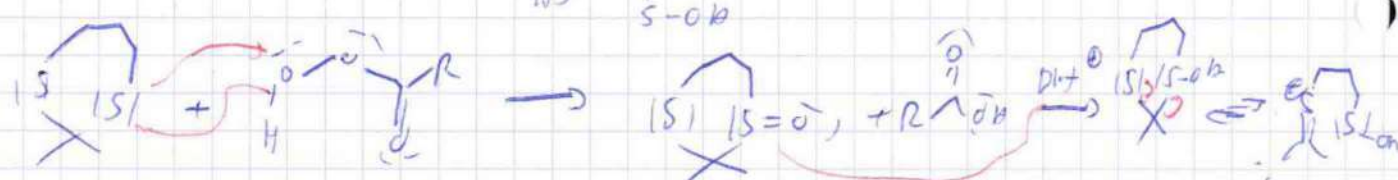
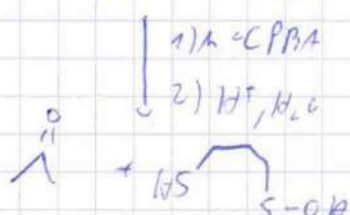
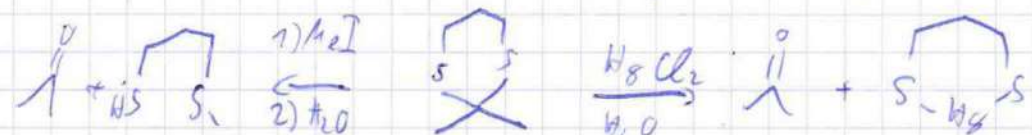


à partir de thiol (réaction radicalaire)

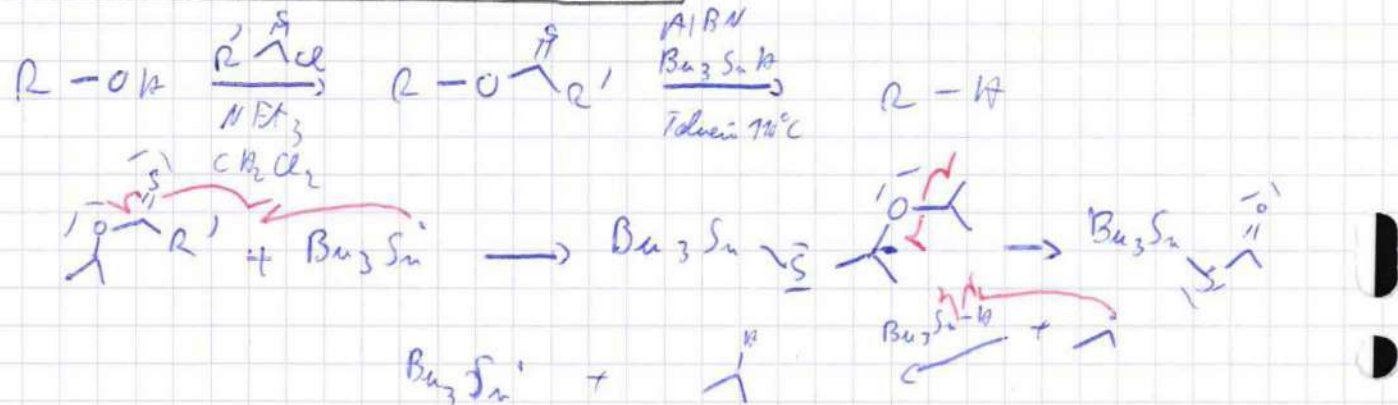




↳ crebique (thiols + nucléophile > alcool) et thioacylure



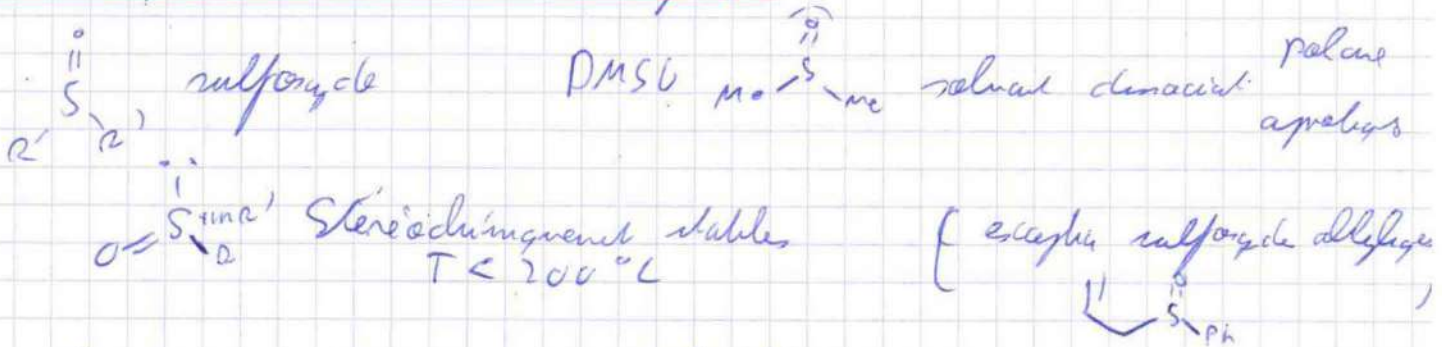
• Réaction de BARTON Mc COMBIE



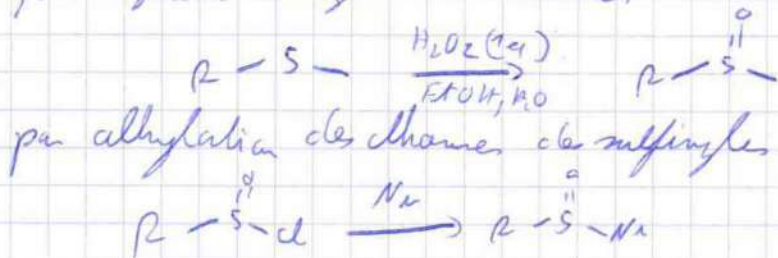
- Sulfoniums R_3S^+
 - deprotonation en α
 - Fluorination en β
 - SN
 - Addition thiofuge



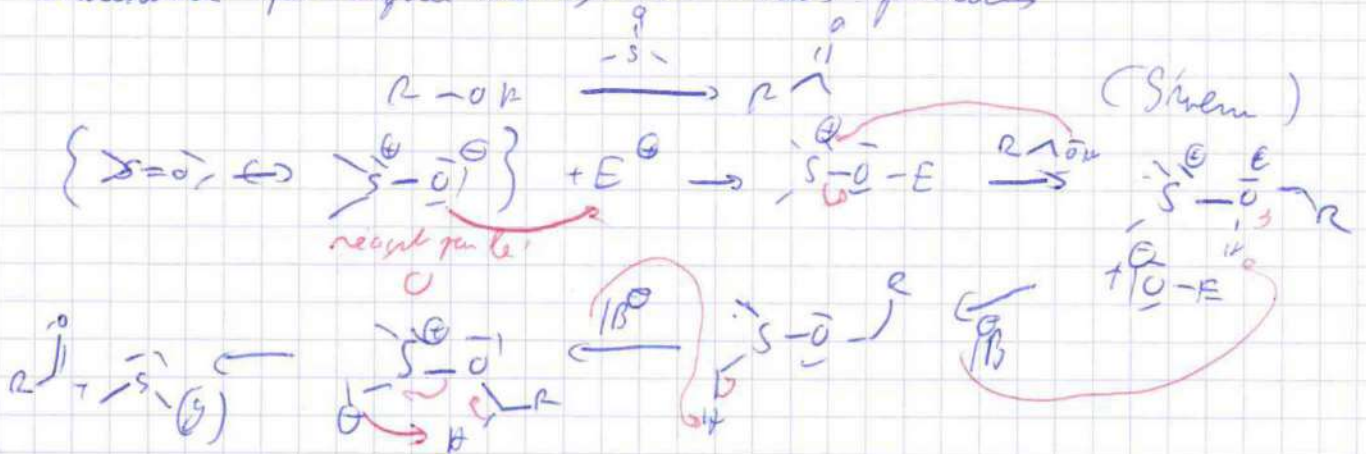
2. Les composés tétra valents : les sulfoxydes



- Formation par oxydation métrique de thioéthers

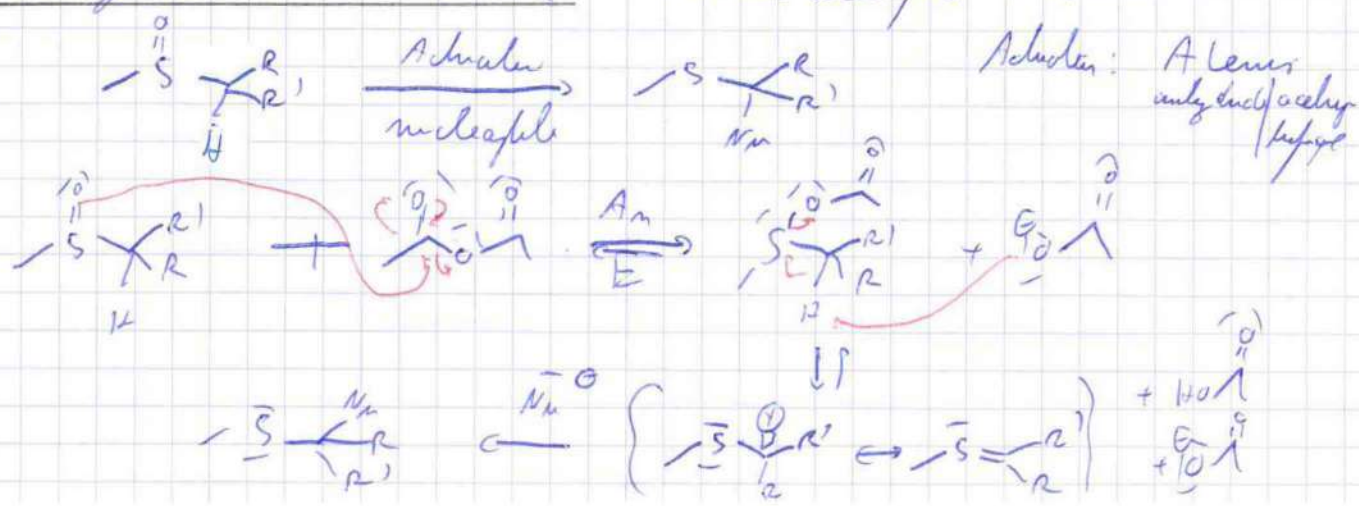


- Utilisation par oxydation métrique les alcools primaires



Réarrangements de Pummerer

Addition nucléophile en α

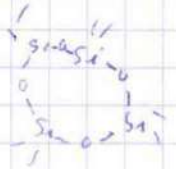


Attention: A l'ensu des sulfoxydes nucléophiles

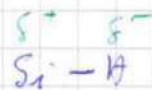
• Silanols Si-OH

• Siloxanes Si-O-Si → généralement de polymères

• Silicates SiO_4



• $\chi_{\text{Si}} < \chi_{\text{H}}$ et $\chi_{\text{Si}} < \chi_{\text{C}}$



• $n=3$ → orbitales + diffuses et hautes en énergie

↳ liaisons Si-H et Si-C ⊖ fortes que C-H et C-C

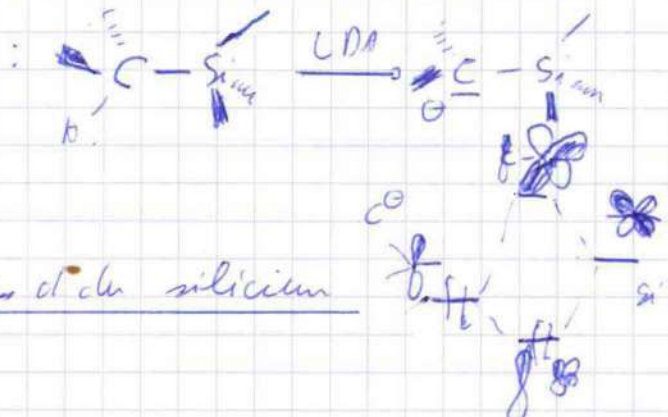
↳ pas de liaison π

• Si-O et Si-F sont très électrolytiques = force motrice

↳ sans fluorures F^- / alcoolate RO^-
chlorure Si-O et Si-C

↳ chlorure Si-C et Si-Cl

a) Stabilisation des carbenes en α :



↳ Electropositivité du Silicium

↳ Stabilisation grâce aux orbitales d du silicium

(idem pour N-Si et O-Si)

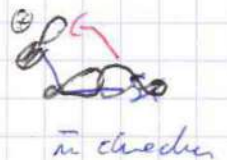
b) Stabilisation des carbenes en β :



↳ Electropositivité du silicium

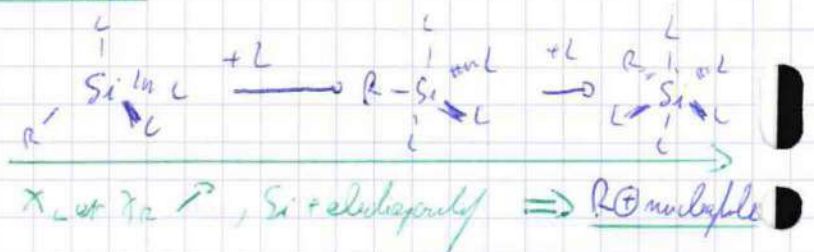
↳ ⊕ grande polarisabilité du silicium

↳ Stabilisation grâce à l'interaction avec l'orbitale $\sigma_{\text{C-Si}}$



c) Stabilisation des composés hypervalents

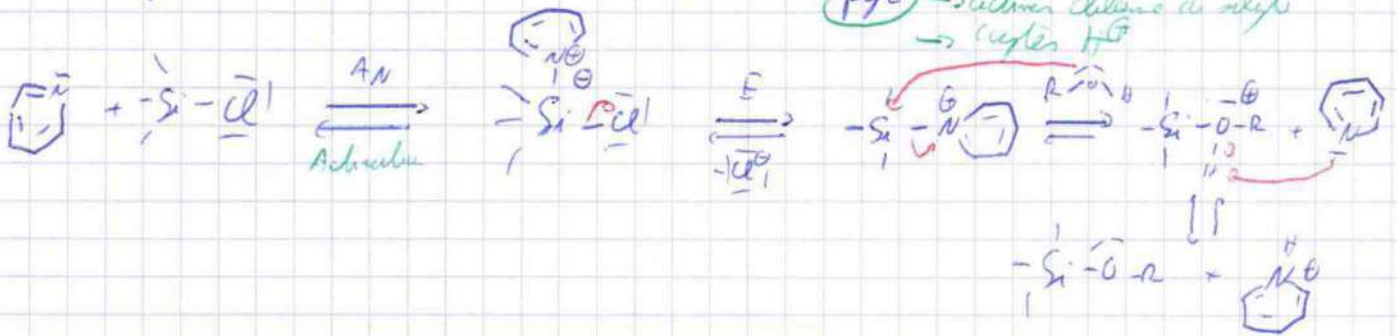
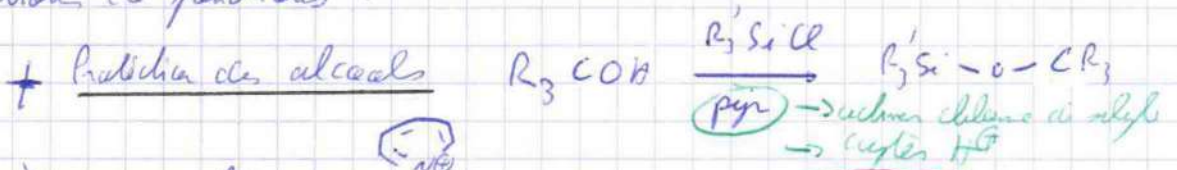
L = groupement EWG, comme F, Cl, ou OR



↳ hypervalence car ⇒ formation de liaisons σ^* entre sp^3 carbon et $4e^-$

2. Utilisation des liaisons Si-X comme force motrice

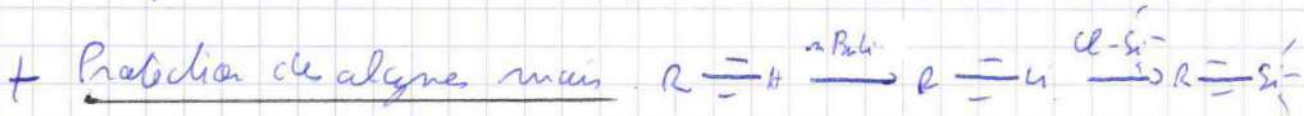
- Protection de fonctions :



La stabilité des éthers silylés ↑ avec encombrement du silicium

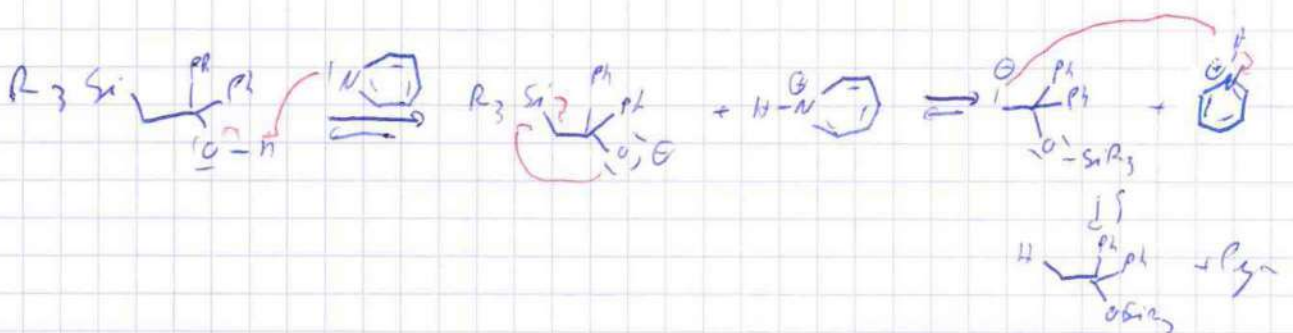
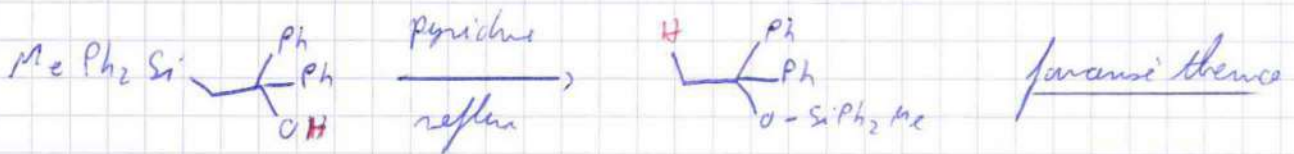
↳ sélective des alcools primaires si très encombré

↳ Déprotection : donneur de fluorure : TBAF, HF

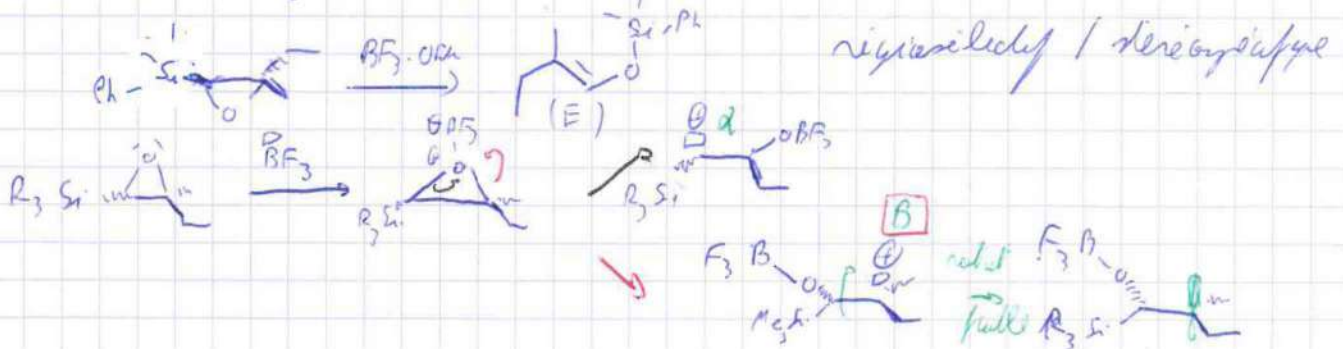


↳ Déprotection H_2CO_3 ou TBAF

- Réarrangement de Brook

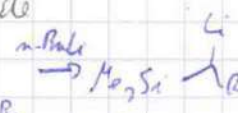
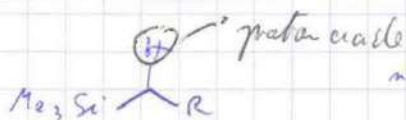


- Conversion des époxydes en acide chlorés

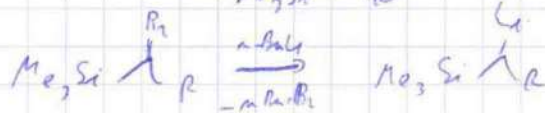


3. Utilisation de la réactivité carbanone en α

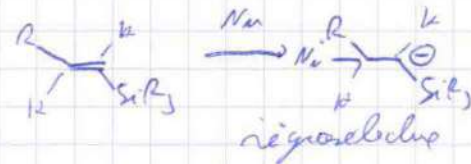
• Nucleophilie en α :



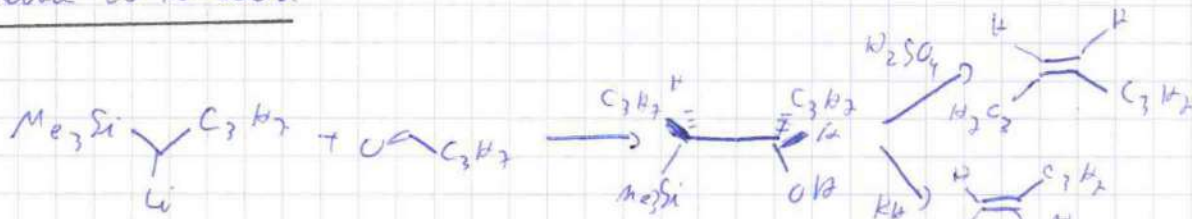
↳ Plus ami : échange halogène métal :



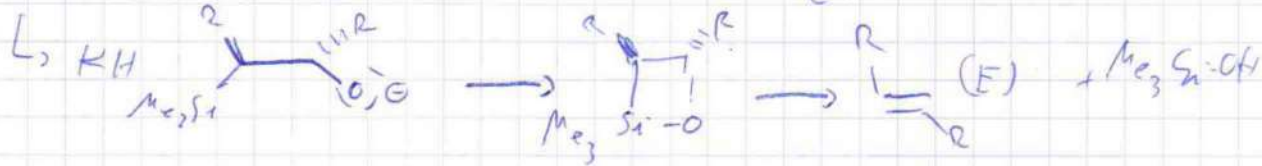
addition nucléophile sur unsaturés



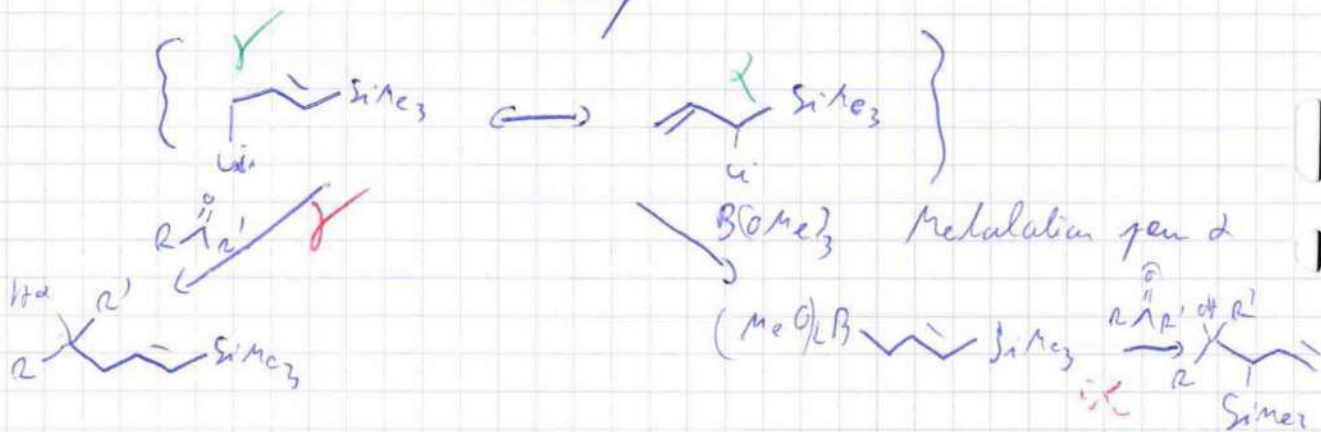
• Olfémentation de Peterson



↳ H_2SO_4 : élève radical

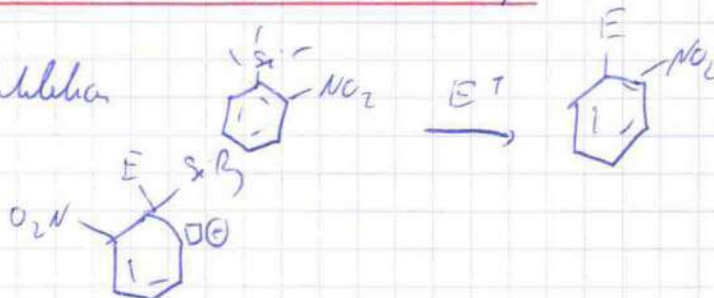


• Allylols, α de γ = réactif



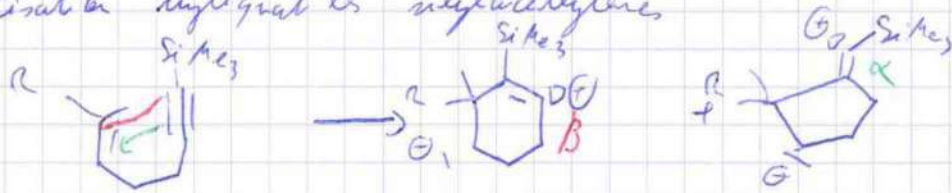
4. Utilisation de la réactivité carbanone en β

• Ipsa-substitution

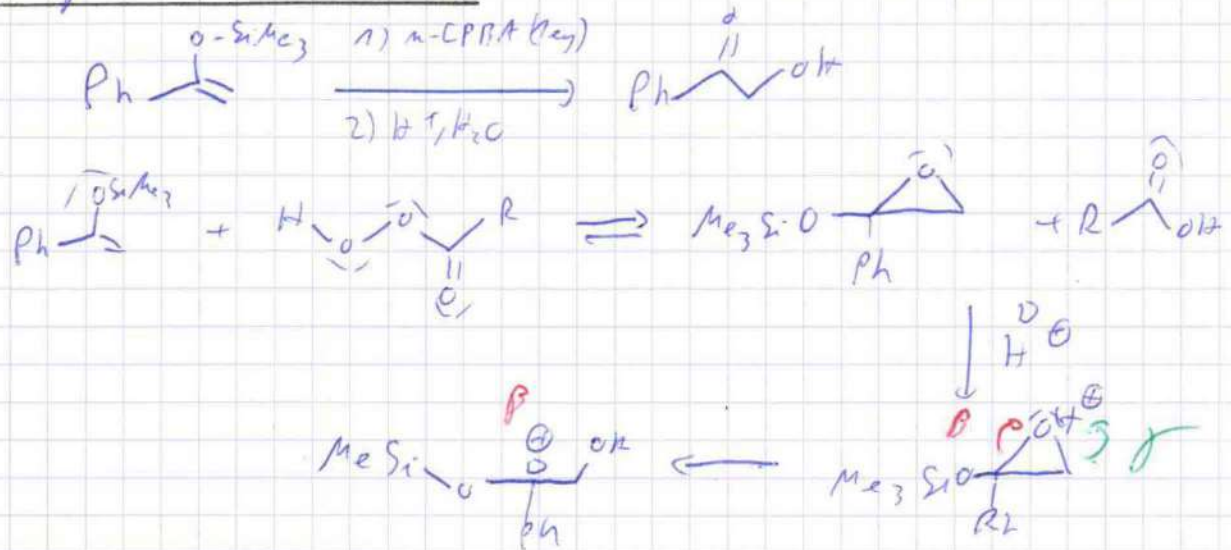


⇒ ne respecte pas la règle de Hückelmann

• Cyclisation impliquant les silylacétylènes

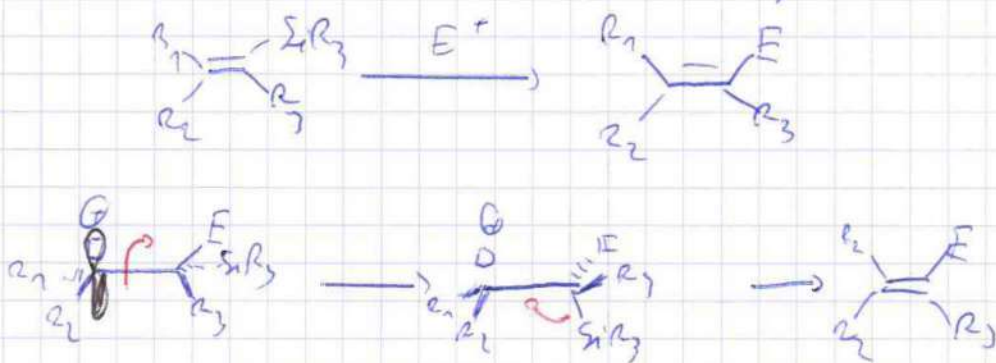


• Oxydation de Rubottom



• SE sur silylacétylènes

régiosélective et stéréosélective



• Avec chlorure :

