

Les phosphorés sont de meilleurs nucleophiles que les amines car :

- \oplus polarisable et e^- liés
- doublet non liant \oplus accessible (angle) et \oplus delocalisé.



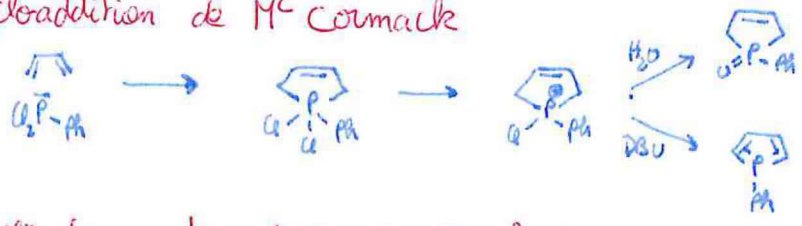
Les dérivés organophosphorés sont électrophiles (car P hypervalent).

Le nucléophile et le groupement partant occupent les positions apicales de l'intermédiaire \Rightarrow rétention de configuration.



Biphophile :

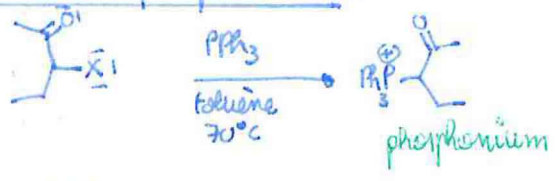
Cycloaddition de Mc Cormack



Utilisation des dérivés phosphorés pour l'interconversion de fonction

Formation de liaisons P-C

Formation d'un phosphonium :



Mécanisme : S_N2

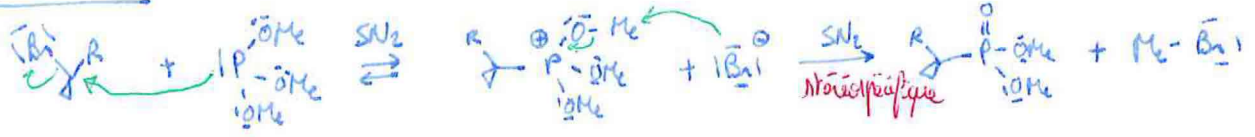


Formation d'un ester phosphonique :

Réaction de Michaelis-Arbuzov



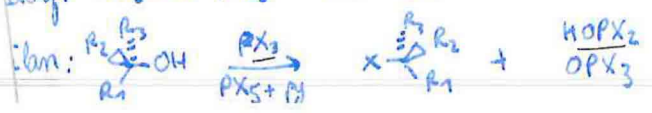
Mécanisme :



Halogénéation des alcools

avec des halogénures de phosphore

radical: PX_3 ou PX_5 X = Cl ou Br

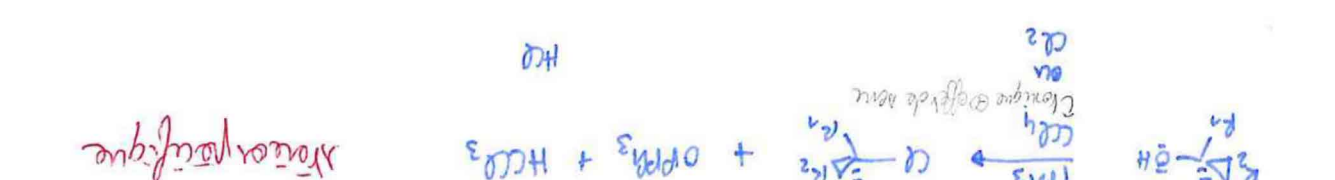


avec PX_3 : 3 halogénations possibles
sans produit : POH_3

avec PX_5 : 1 seule halogénéation car OPX_3 ne réagit plus

Par la triphenylphosphine:

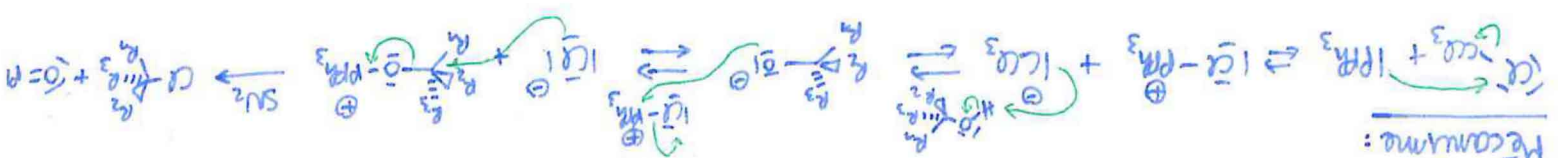
Réaction d'Appel



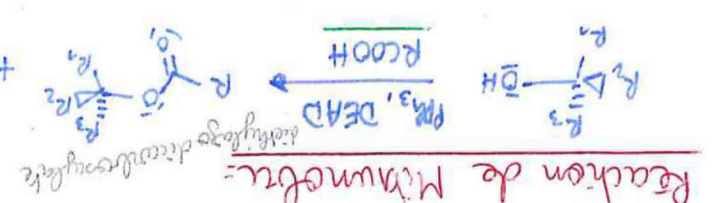
Stœchiométrique

H₂O

Mécanisme:



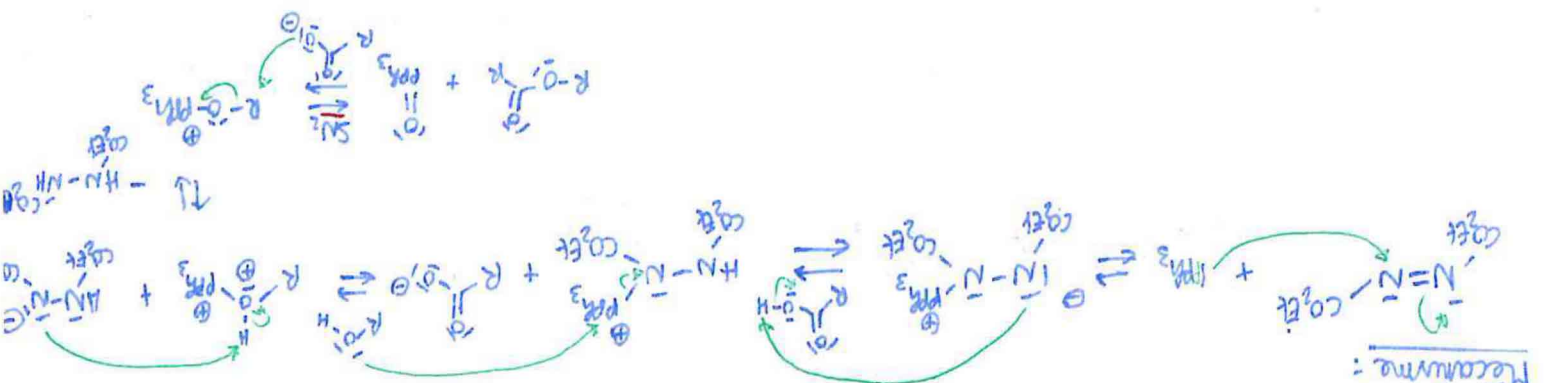
Réaction de Mitsunobu:



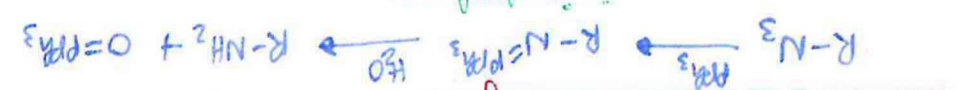
Stœchiométrique

difficile à séparer du produit

Mécanisme:



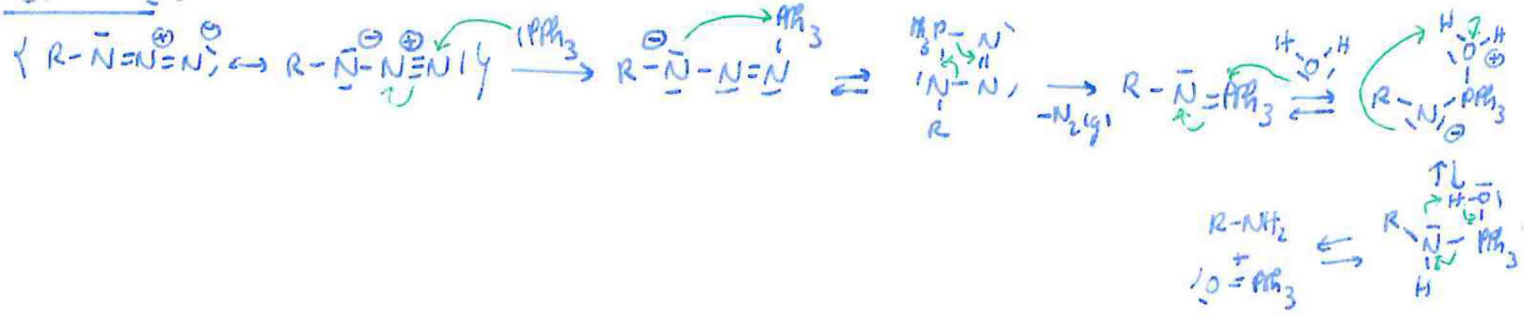
Réaction de Steudinger



réduction douce des azobures en amines primaires.

Si autres Nu peuvent être utilisés: $pK_a(NuH/Nu^-) < 11$:
 $R_1R_2R_3C-OH + Nu \xrightarrow{PPh_3, DEAD} R_1R_2R_3C-O-Nu + O=PPh_3$

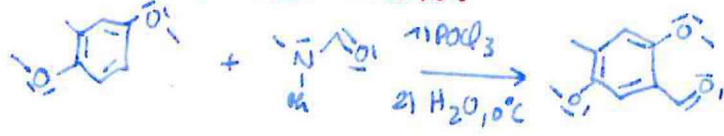
avec NuH = acide carboxylique, l'acide (SH), AnOH (OH), AnOH (OH), SO_3H , imide, SO_3H , CO_2R .
 DEAD peut être remplacé par DIAD @ dangereux: ClO_2^- , $N=N-CO_2R$.



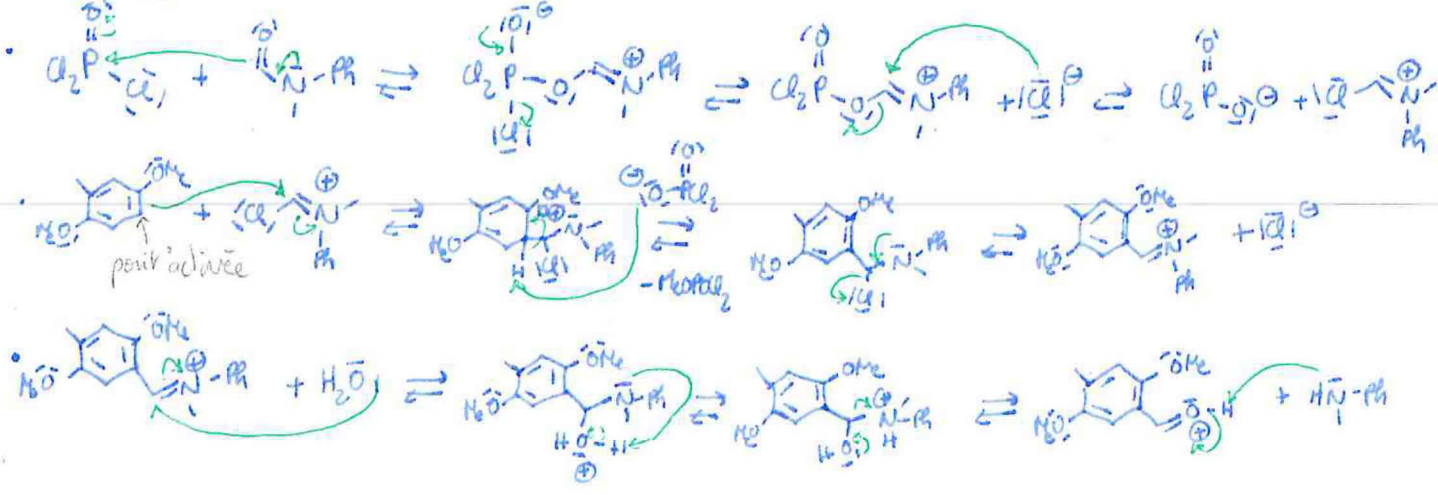
Utilisation des dérivés phosphorés pour la formation de liaisons carbone-carbone

Formation de liaison simple C-C

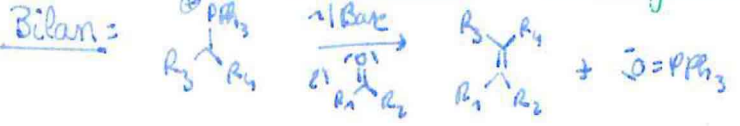
Reaction de Vilsmeier-Haack :



Mécanisme :

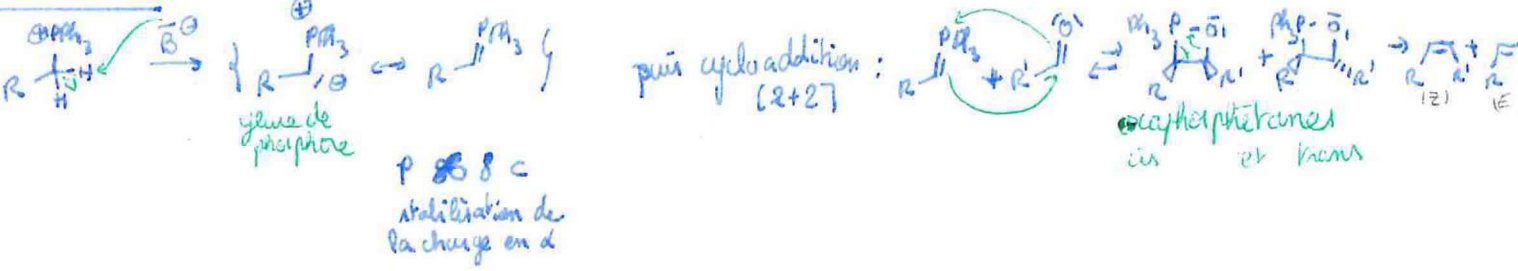


Formation de liaison double C=C grâce à la réaction de Wittig



aldéhyde + réactif que carbène. Utilisation de bases fortes (KHMS, NaNH2, tBuOK)

Mécanisme :

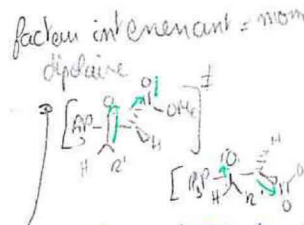


Influence de l'ylure :

non stabilisé = Z $R_3P=CH-alkyl \rightarrow$ contrôle cinétique
 stabilisé = E $R_3P=CH-C(=O)R \rightarrow$ contrôle thermo.

Contrôle cinétique dans les 2 cas mais :

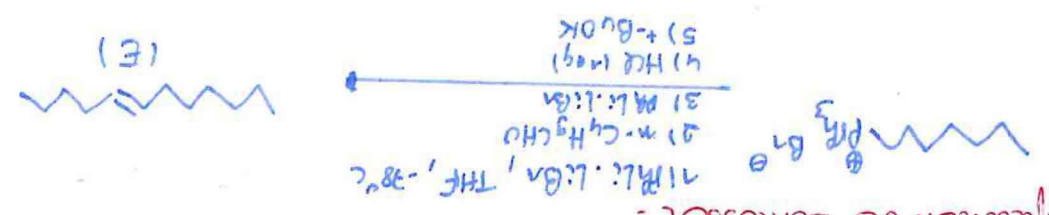
ylure non stabilisé : E/D = cycloaddition et état de transition précocé \Rightarrow OP_2 réactif // \Rightarrow OP_2 = énergie d'activation faible



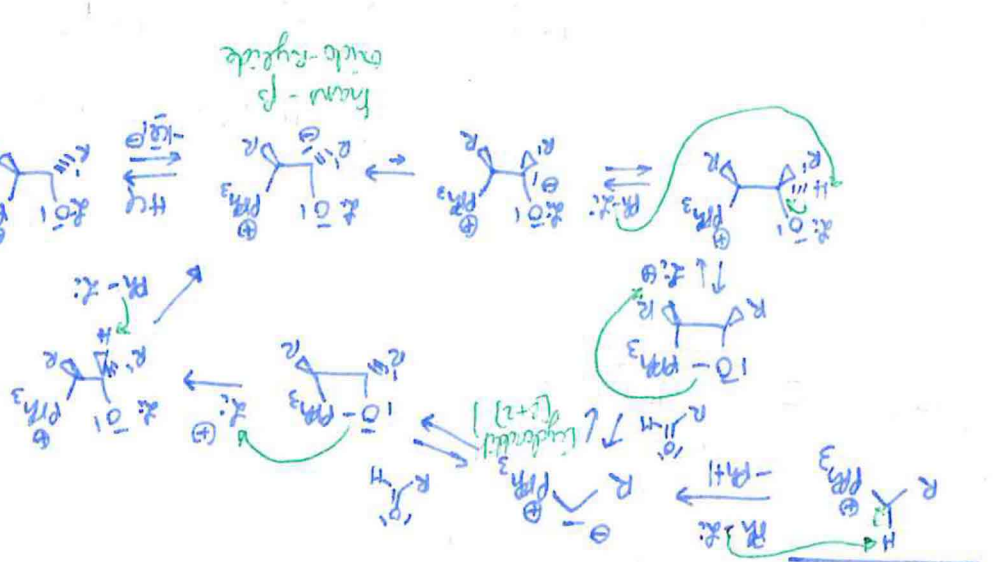
réaction de Wittig

Utilisation de sels de lithium :

Modification de Schöster :

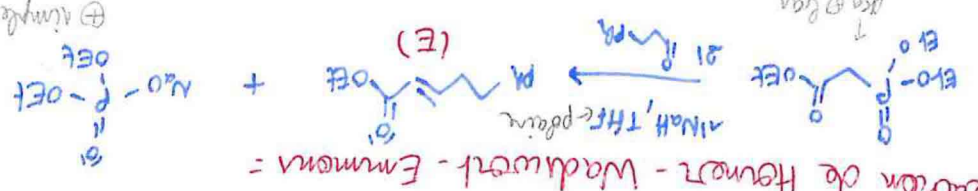


Mécanisme :



Utilisation de phosphonate

Réaction de Horner-Wadsworth-Emmons :

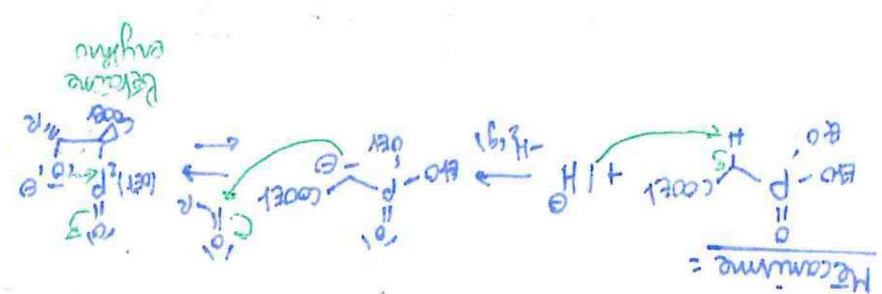


Stéréosélective

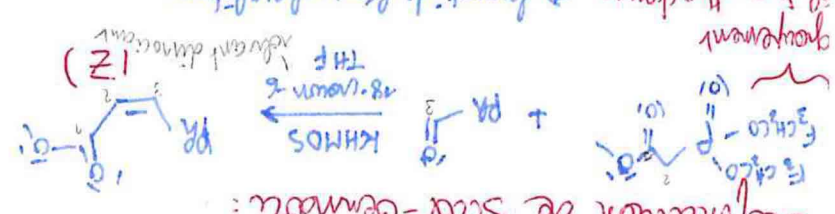
simple à éliminer

pas de base
 simple à préparer
 plus nucléophile (atome alpha)

Mécanisme :

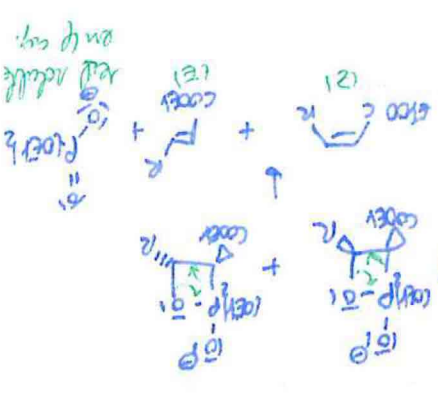


Orfèvre de Still-Gemmill :



groupement
 éthoxy-alcoyle
 format de l'oxyphosphore
 + rapide

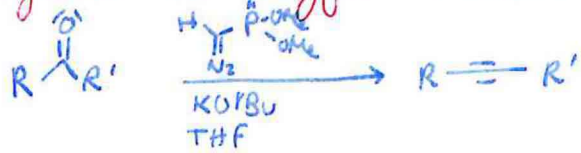
Stéréosélective



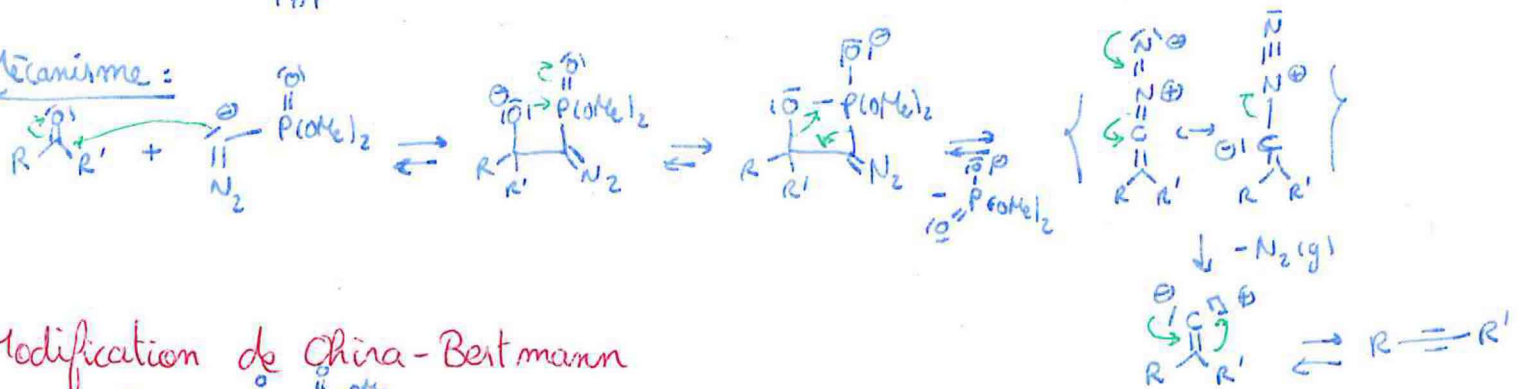
ver stable
 en p sup

Formation de liaison triple C≡C

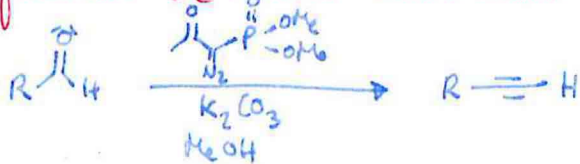
Homologation de Seyferth-Gilbert



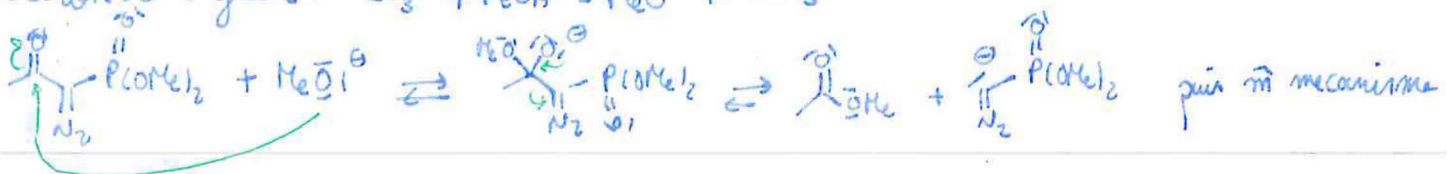
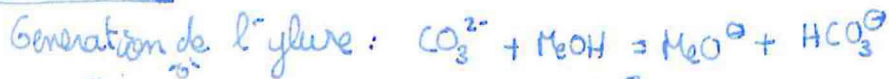
Mécanisme :



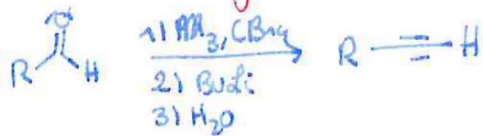
Modification de Chira-Bestmann



Mécanisme :



Réaction de Corey-Fuchs :



Mécanisme :

