

LC 3 : Utilisation d'hétéroatomes en synthèse organique.

Niveau : L2

- Prérequis :
- Evolution de l'électronégativité dans la classification périodique (L1)
 - Réduction des carbonyles (L1)
 - Organomagnésien, addition nucléophile sur les carbonyles (L1)
 - Protection des alcools par les éthers silylés (L1)
 - Energie de liaison (L1)

Intro péda : → Début d'année de L2

→ En L1 : déjà vu quelques exemples de réactivités d'hétéroatomes avec principalement O, N et halogènes.

→ cours qui nécessite un peu de recul sur l'orga et ses propriétés atomiques car on va comparer des réactivités.

→ Prérequis :

Objectif : montrer l'intérêt des hétéroatomes en synthèse organique en faisant le lien avec ses propriétés.

TD : étude de synthèse à trois ⇒ trouver les conditions et les produits

TP : réduction du camphre

synthèse d'un organomagnésien et addition sur le cinnamaldéhyde.

Intro : → hétéroatome = tout ce qui n'est pas C ou H.
⇒ 118 atomes

→ But en orga : construction ou fonctionnalisation du squelette carboné.

⇒ il faut intégrer des hétéroatomes

Objectifs : - Comprendre l'apport des hétéroatome en terme de réactivité
- Connaître quelques réactivités standard associées à ces éléments.

1 - Un large panel d'électronégativité

→ Evolution de l'électronégativité

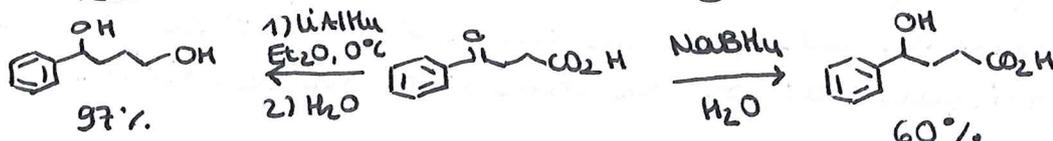
→ liaison polarisée si $\Delta\chi \Rightarrow$ atome de charge partiel

A) Passage par des hydrures.

→ hydrures = hydrogène de charge partielle \ominus

ex : NaBH_4 $\chi(\text{B}) < \chi(\text{H})$

→ Réduction des dérivés carbonyles :



CLAYDEN
p. 619

Mécanisme à 6 centres

⇒ solvant protique

→ Acide plus dur à réduire \Rightarrow LiAlH_4 qui est plus dur car $\chi(\text{Al}) < \chi(\text{B})$

→ Avec NaH : liaison ionique $\Rightarrow \text{Na}^+ + \text{H}^-$
↳ base

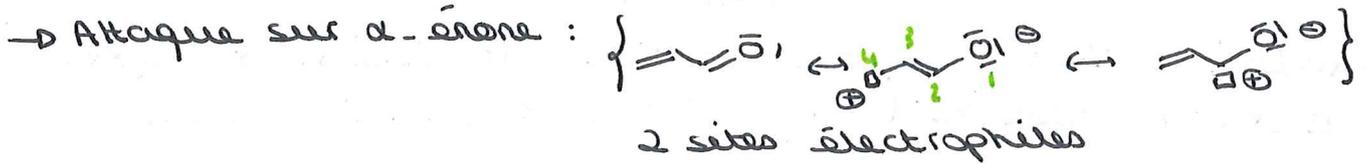
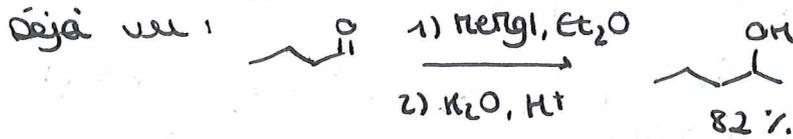
Modulation des propriétés nucléophiles selon l'hétéroatome (χ)

Tr : On peut avoir des carbones nucléophiles ?

B) Passage par des carbones nucléophiles

→ Usuellement N, O et X \Rightarrow C(δ^+)

→ Organomagnésien pour avoir C(δ^-)

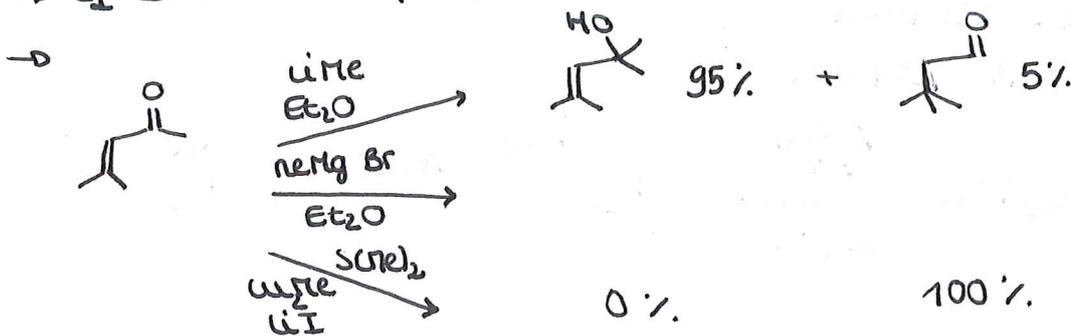


→ Différenciation des 2 sites par HSAB :

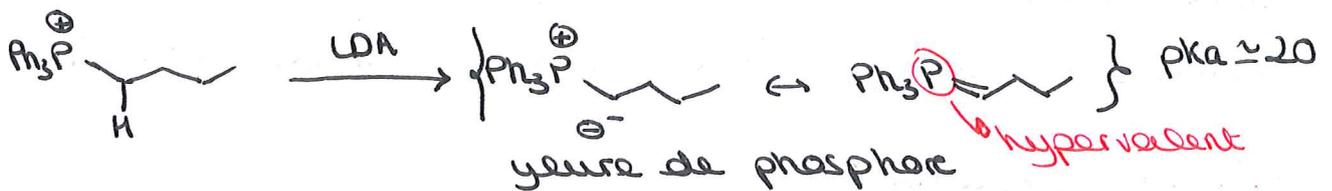
- dur : petit, très chargé, faible polarisabilité (H^+ , F^-)
- mou : volumineux, peu chargé, nuage diffus (I^-)

DUR avec DUR et MOU avec MOU

→ C $_2$ dur et C $_1$ mou



→ Utilisation d'éléments stabilisant les charges \ominus :



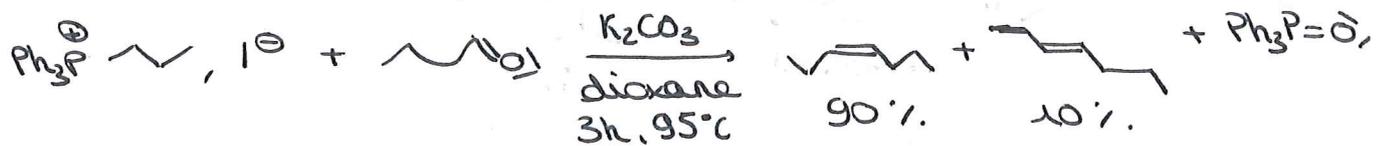
\Rightarrow stabilisation grâce aux orbitales d

Ti: On s'est concentré que sur la liaison hétéroélément-carbone ou H. Mais la liaison des hétéroéléments entre eux peut aussi être exploitée.

II - Exploitation de la force de liaison.

A) Pour la formation de liaison C=C

→ Réaction de Wittig (PN en 1979)



→ Liaison P=O ⇒ force motrice car liaison très forte
 $E(\text{P}=\text{O}) = 824 \text{ kJ/mol}$ et $E(\text{C}=\text{O}) = 720 \text{ kJ/mol}$

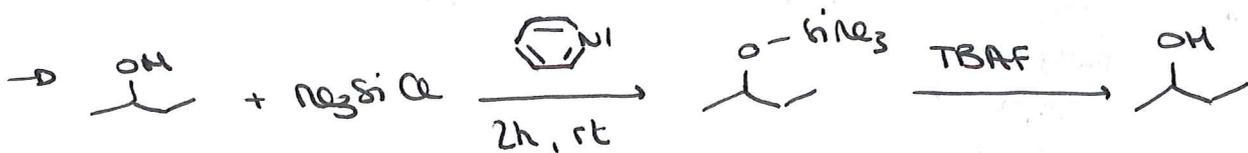
Tr: l'affinité des hétéroéléments est également utilisée pour la protection.

B) Pour la protection des alcools

$$\rightarrow E(\text{Si}-\text{O}) = 398 \text{ kJ/mol}$$

$$E(\text{OH}) = 366 \text{ kJ/mol}$$

$$E(\text{Si}-\text{F}) = 616 \text{ kJ/mol}$$



Mécanisme.

Conclusion: → Rationaliser par : électro-négativité, stabilisation des charges et forces de liaison

Ouverture: catalyse via les métaux de transition

Biblio: - RABASSO
- CLAYDEN
-