

Synthèse organique et chimie de composés d'éléments non transitionnels et de métaux de transition

(A. Burger et B. Michel)
burger@unice.fr

Chapitre 1 : chimie du bore, de l'aluminium, du silicium et de l'étain

- A) Chimie du Bore et de l'Aluminium
- B) Chimie du Silicium et de l'étain

Chapitre 2 : Métaux de transition et synthèse organique

- A) Formation de liaisons C-C et C-Hét
- B) Transformation des oléfines et alcynes
- C) Oxydation des hydrocarbures
- D) Réactions de carbonylation, carboxylation, d'oléfination, additions nucléophiles

Chapitre 1 : chimie du bore, de l'aluminium et du silicium

A) Chimie du Bore et de l'Aluminium

- I) Généralités
- II) Réactivité
 - 1) Les hydrures de bore et d'aluminium (échelle de réactivité)
 - 2) Modification fonctionnelle
 - 3) Formation de liaison carbone-carbone

Littérature :

Susan E. Thomas (traduit par S. Gérialdi) « Synthèse Organique : Les rôles du bore et du silicium » (1997) De Boeck.

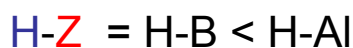
Nicolas Rabasso « Chimie Organique Généralités, Etudes des Grandes Fonctions et Methodes Spectroscopiques » (2011) De Boeck.

Nicolas Rabasso « Chimie Organique, Concepts et Applications : Hétéroéléments et stratégies de synthèse et chimie organométallique » (2009) De Boeck

Chimie du Bore et de l'Aluminium

1																	18	
H 2,2	2												13	14	15	16	17	He
Li 1	Be 1,6											B 2,0	C 2,6	N 3,0	O 3,4	F 4,0	Ne	
Na 0,93	Mg 1,3	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Al 1,6	Si 1,9	P 2,2	S 2,6	Cl 3,2	Ar	
K 0,82	Ca 1	Sc 1,4	Ti 1,5	V 1,6	Cr 1,7	Mn 1,6	Fe 1,8	Co 1,9	Ni 1,9	Cu 1,9	Zn 1,7						Br 3,0	Kr
			Zr 1,3	Mo 2,2		Ru 2,2		Rh 2,3	Pd 2,2	Ag 1,9	Cd 1,7	Sn 2,0				I 2,7	Xe	

$\delta^- \quad \delta^+$



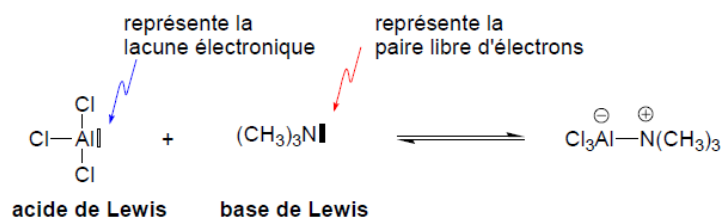
Lacune électronique : acide de Lewis

Acides et Bases de Lewis

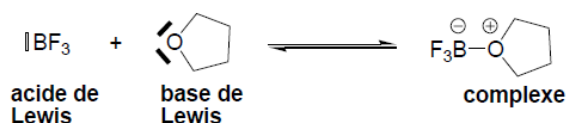
4.1 Définitions

Base de Lewis : entité qui possède des paires libres d'électrons et qui peuvent les partager.

Acide de Lewis : entité qui possède une lacune électronique et qui cherche à combler cette lacune.

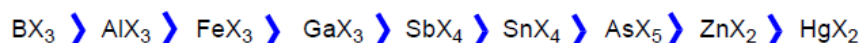


Certains acides de Lewis sont des composés très réactifs et donc peu stable, il devient donc nécessaire de les stabiliser à l'aide d'une base de Lewis. C'est le cas de l'éthérate de trifluorure de bore. Ce produit, commercialement disponible, est vendu sous forme d'un complexe qui le stabilise :



4.2 Force des acides de Lewis

Le classement suivant regroupe les acides de Lewis du plus fort au moins fort.



Bases molles : Ce sont des atomes de type donneur avec une faible électronégativité et une polarisabilité importante. Ce sont des atomes faciles à oxyder.

Bases dures : Ce sont des atomes de type donneur avec une électronégativité importante et une faible polarisabilité. Ce sont des atomes durs à oxyder.

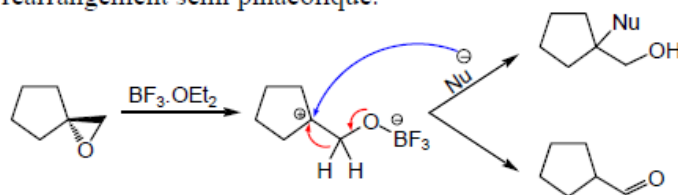
Acide mous : Ce sont des atomes de type accepteur, volumineux, possédant une faible charge positive, qui contient une paire libre d'électrons (p ou d). Forte polarisabilité et faible électronégativité.

Acide durs : Ce sont des atomes de type accepteur, de petite taille avec une forte charge positive. Pas de paire libre d'électrons sur la couche de valence. Faible polarisabilité et électronégativité importante.

	Dur	Frontière	Mou
BASE	H ₂ O, OH ⁻ , F ⁻ , Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻ , AcO ⁻ , CO ₃ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , ROH, R ₂ O, NH ₃ , RNH ₂	ArNH ₂ , C ₅ H ₅ N, N ₃ ⁻ , Br ⁻ , NO ₂ ⁻	R ₂ S, RSH, RS ⁻ , I ⁻ , R ₃ P, (RO) ₃ P, CN ⁻ , RCN, CO, H ⁻ , R ⁻ , C ₆ H ₆ , C ₂ H ₄
ACIDE	H ⁺ , Li ⁺ , Na ⁺ , K ⁺ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺ , Al ³⁺ , Cr ²⁺ , Fe ³⁺ , BF ₃ , AlMe ₃ , AlCl ₃ , AlH ₃ , B(OR) ₃ , SO ₃ , CO ₂ , RCO ⁺	Fe ²⁺ , Co ²⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Sn ²⁺ , Sb ³⁺ , Bi ³⁺ , SO ₂ , BMe ₃ , NO ⁺ , GaH ₃ , C ₆ H ₅ ⁺ , R ₃ C ⁺	Ag ⁺ , Cu ⁺ , Pd ²⁺ , Pt ²⁺ , Hg ²⁺ , BH ₃ , GaCl ₃ , I ₂ , Cs ²⁺ , Carbène, CH ₂ ⁺ , Br ₂

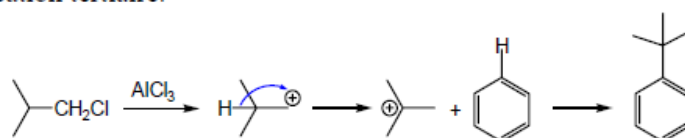
Reste à voir la réactivité de ces entités. La règle est plutôt simple : *Les acides durs préfèrent former une liaison avec les bases dures, et les acides mous préfèrent former une liaison avec les bases molles (c'est la théorie HSAB).*

Un époxyde peut être ouvert en milieu acide (un acide au sens de Lewis, comme BF₃.OEt₂ par exemple). Si on place un nucléophile dans le milieu réactionnel, alors celui-ci réagit sur le carbocation formé, sinon le carbocation subit un réarrangement semi pinacolique.



Alkylation

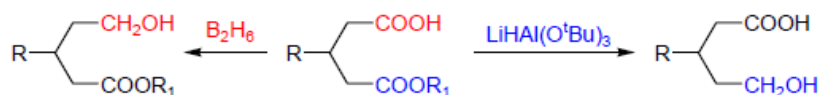
La réaction d'alkylation sur un noyau aromatique est plus connue sous le nom de réaction de Friedel et Crafts. Lors de cette réaction l'entité électrophile formée est un carbocation, qui peut donc se réarranger afin d'augmenter sa stabilité. C'est le cas de notre exemple, le carbocation primaire se réarrange en un carbocation tertiaire.



Mécanisme général de la réaction de Friedel et Crafts : L'acide de Lewis (en bleu) est introduit en quantité catalytique car comme on le voit il est régénéré au cours de la réaction. Cet acide permet de

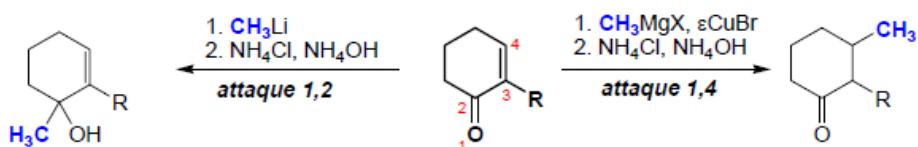
Quelques définitions

- **Chimiosélectivité** : une réaction est dite chimiosélective si elle conduit à l'attaque d'un groupe fonctionnel parmi d'autres groupes. (Ex : hydrogénation chimiosélective de la double liaison carbone-carbone dans une énone). Cela revient à se poser la question "quel groupe fonctionnel va réagir?".



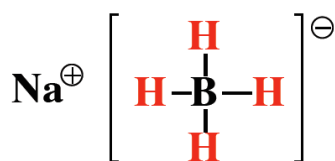
Exemple de réduction chimiosélective de la fonction acide carboxylique ou de la fonction ester.

- **Régiosélectivité** : une réaction est dite régiosélective lorsque l'on a réactivité d'une partie d'un groupe fonctionnel, qui possède plusieurs parties réactives. (Ex : addition en 1,2 ou en 1,4 sur une énone conjuguée, suivant la nature de l'organométallique). Cela revient à se poser la question "Ou cela va réagir?".

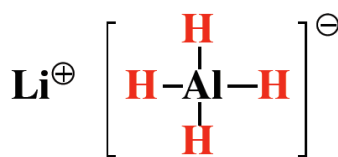


Exemple d'attaque nucléophile sur une cétone α,β -insaturée : attaque 1,2 vs. 1,4.

Réactivité des hydrures de bore et d'aluminium

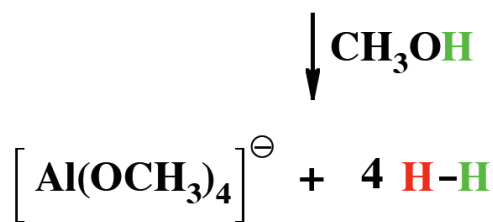


borohydrure de sodium



aluminohydrure de lithium

H 2,1
C 2,6
B 2,0
Al 1,6



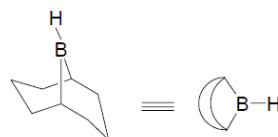
$\text{LiAlH}_4 > \text{NaBH}_4$

$(\text{Na}^+) \text{BH}_4^-$ et $(\text{Li}^+) \text{AlH}_4^-$ diffèrent de BH_3 et AlH_3 qui sont aussi des acides de Lewis

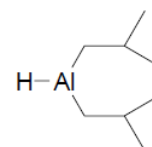
Exemple : BH_3 réagit avec le butène (un alcène) mais pas avec NaBH_4

Glossaire

9-BBN 9-Borabicyclo[3.3.1]nonane



DiBAIH Hydrure de Diisobutylaluminium



Fonction	NaBH_4	BH_3	9-BBN	LiAlH_4	AlH_3	H_2 cat.
		Pas de réaction	Pas de réaction			
	Pas de réaction					
	Pas de réaction	Pas de réaction	Marche +/-			
	Pas de réaction	Marche +/-	Marche +/-	+ R-OH	+ R-OH	+ R-OH
	Pas de réaction					
R-CN	Pas de réaction	R-NH ₂	Marche +/-	R-NH ₂	R-NH ₂	R-NH ₂
R-NO ₂	Pas de réaction	Pas de réaction	Pas de réaction	R-N=N-R	Pas de réaction	
	Pas de réaction			Pas de réaction	Pas de réaction	

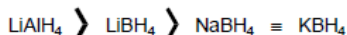
Fonctions	NaBH ₄ ou KBH ₄ dans EtOH	BH ₃ .THF	9-BBN	LiBHEt ₃
	<p>si on travail dans un mélange DMF/THF</p> <p>si on travail dans l'éthanol</p>	Pas de réduction		
	Pas de réduction			
	Pas de réduction	Pas de réduction	Marche plus ou moins bien	
	Pas de réduction	Marche plus ou moins bien	Marche plus ou moins bien	+ HO-R ₂
	Pas de réduction		Marche plus ou moins bien	Pas de réduction
	Pas de réduction			
	Pas de réduction		Marche plus ou moins bien	Marche plus ou moins bien
	Pas de réduction			

Le tableau suivant résume l'action des hydrures les plus courants :

Hydruire	Remarques
LiAlH₄	<p>C'est un hydruire très général, il réduit la plupart des groupes tels que : aldéhydes, cétones, les acides et leurs dérivés, les nitriles, les dérivés halogénés, les alcools propargyliques, certains dérivés nitro aliphatiques</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> </div> <div style="text-align: center;"> </div> </div> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center; margin-top: 10px;"> <div style="text-align: center;"> </div> <div style="text-align: center;"> </div> </div> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center; margin-top: 10px;"> <div style="text-align: center;"> </div> <div style="text-align: center;"> </div> </div> <p>A noter que dans le cas des dérivés nitro aromatiques, la réduction donne des diazos. De même, comme nous l'avons vu plus haut, la réduction de cétone α,β-insaturées donne un mélange de composés de réduction 1,2 et 1,4. De plus, la réduction d'ester sulfoniques donne souvent un mélange de composés où les liaisons C-O et S-O sont rompus.</p>
LiAlH(OMe)₃	<p>D'après la théorie HSAB, LiAlH(OMe)₃ est un réactif plus dur que LiAlH₄, pourtant c'est un réducteur plus doux, c'est ainsi qu'on l'utilise pour la réduction des chlorures d'acides et des esters en aldéhydes, entre autres.</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> </div> </div> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center; margin-top: 10px;"> <div style="text-align: center;"> </div> <div style="text-align: center;"> </div> </div> <p>Les esters sont réduits moins facilement que les aldéhydes et les cétones. Pour les cétones α,β-insaturées on a essentiellement du produit de réduction 1,2.</p>

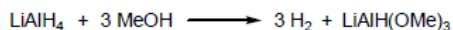
2. Réactions impliquant le remplacement d'un oxygène (ou un halogène) par un hydrogène

Pour faire ces réactions de transfert d'hydrure il existe divers réactifs dont les plus courants sont ici rangés par ordre de réactivité :



En théorie le bore est capable de donner 4 hydrogènes, mais ça c'est la théorie, car en pratique ce n'est pas le cas. En effet, lorsque le bore donne un hydrogène, il fixe un oxygène et donc l'encombrement autour de l'atome de bore devient de plus en plus important. Conclusion: en pratique on utilise toujours 2 équivalents d'agent de réduction.

A partir de LiAlH_4 , il est possible de créer des espèces du type $\text{LiAlH}(\text{XR})_3$ où X est un hétéroatome. Ces espèces sont intéressantes car elles vont permettre une meilleure sélectivité selon la théorie HSAB développée au chapitre sur les dérivés carbonylés.

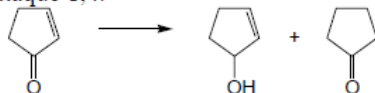


$\text{LiAlH}(\text{OMe})_3$ est un réactif plus dur que LiAlH_4 (toujours selon la théorie HSAB), alors que $\text{LiAlH}(\text{SMe})_3$ est plus mou que LiAlH_4 .

Exemple pour la réduction d'une cétone α, β -insaturée :



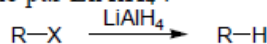
On a vu précédemment, au chapitre sur les carbonyles, que les réactifs durs font une attaque 1,2 alors que les réactifs mous font une attaque 1,4.



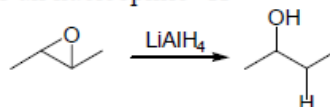
LiAlH_4	15%	85%	attaque 1,4
$\text{LiAlH}(\text{OMe})_3$	93%	7%	attaque 1,2
$\text{LiAlH}(\text{SMe})_3$	5%	95%	attaque 1,4

2.1 Quelques exemples de réduction par l'hydrure "H"

- Réduction d'un dérivé halogéné par LiAlH_4 :

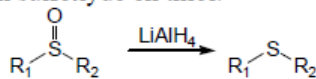


- Ouverture d'un époxyde par un nucléophile "H"

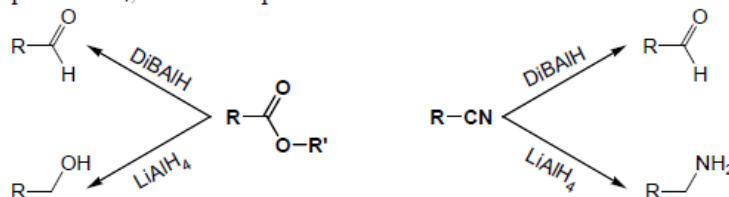


3. Réduction dans laquelle un oxygène est enlevé du substrat

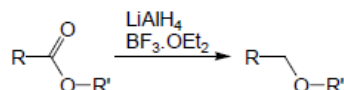
Pour ce genre de réactions, à nouveau on pourra utiliser des hydrures tels que LiAlH_4 . C'est le cas notamment lorsque l'on veut réduire un sulfoxyde en thiol.



Le DiBAL (aussi noté DiBAIH, pour DiisoButylAluminiumHydrid) est lui aussi un agent de réduction mais pas aussi fort que LiAlH_4 , il est donc plus sélectif.

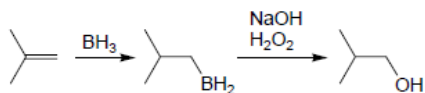


Cette réduction est d'autant plus intéressante que l'on voit que selon l'hydrure utilisé on peut réduire un ester soit en aldéhyde soit en alcool primaire. De plus en ajoutant un acide de Lewis, ici $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, il est possible de réduire l'ester en éther.



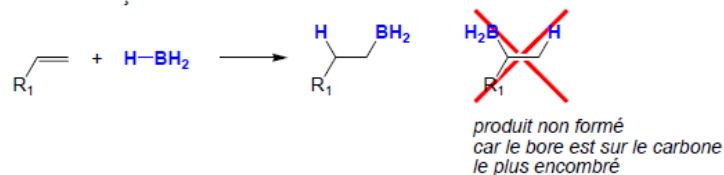
2.2 Hydroboration

Cette réaction est stéréospécifique et régiosélective des alcools. On forme l'alcool le moins substitué, car le bore se met du côté le moins encombré (voir la chimie des composés du Bore).



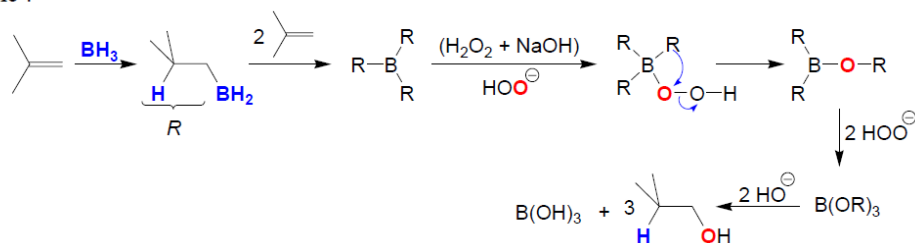
Ce qu'il faut donc retenir c'est que le bore s'additionne sur la double liaison carbone-carbone, selon le même type de mécanisme qu'avec l'hydrogène, on a donc une *syn*-hydroboration. De plus, l'atome de bore se positionne sur le carbone le moins encombré.

Ceci peut se résumer de la façon suivante :



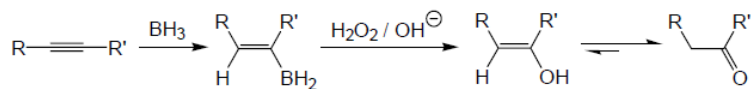
Bien sûr, ceci n'est qu'un résumé simpliste car dans la réalité on forme les deux composés, mais celui qui est barré d'une croix rouge est formé en très faible proportion par rapport à l'autre (moins de 10%). La réaction devient donc régiosélective.

Mécanisme :

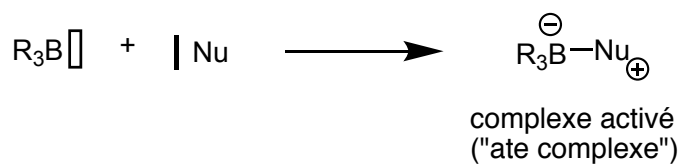


4.2 Hydroboration

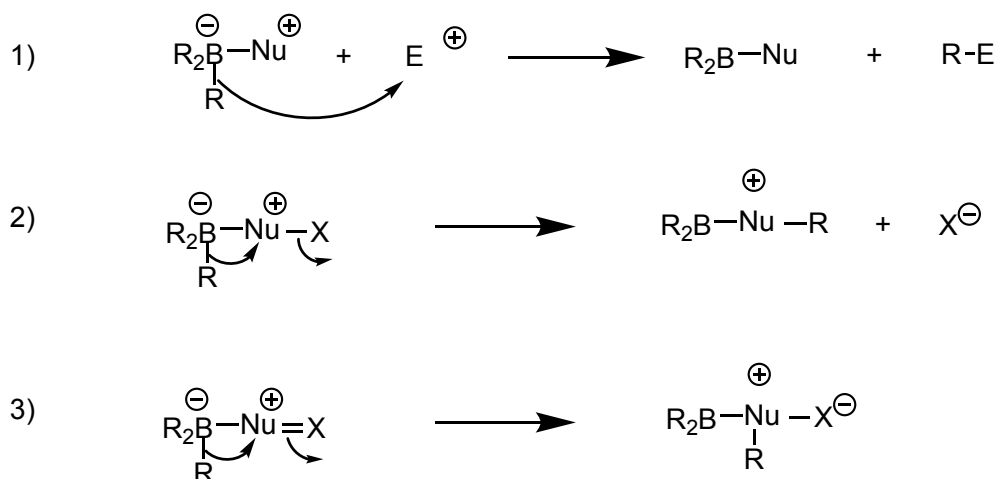
Là encore l'hydroboration se fait du côté le moins encombré, mais cette fois elle aboutit à la formation d'un énoïl dont la forme la plus stable est la forme cétone (voir la chimie des composés du Bore). **ATTENTION** : Ici, pour l'exemple, on utilise BH_3 mais il est préférable d'utiliser BR_3 avec un groupe R volumineux afin d'améliorer la régiosélectivité.



Principes généraux de la réactivité des alkylboranes



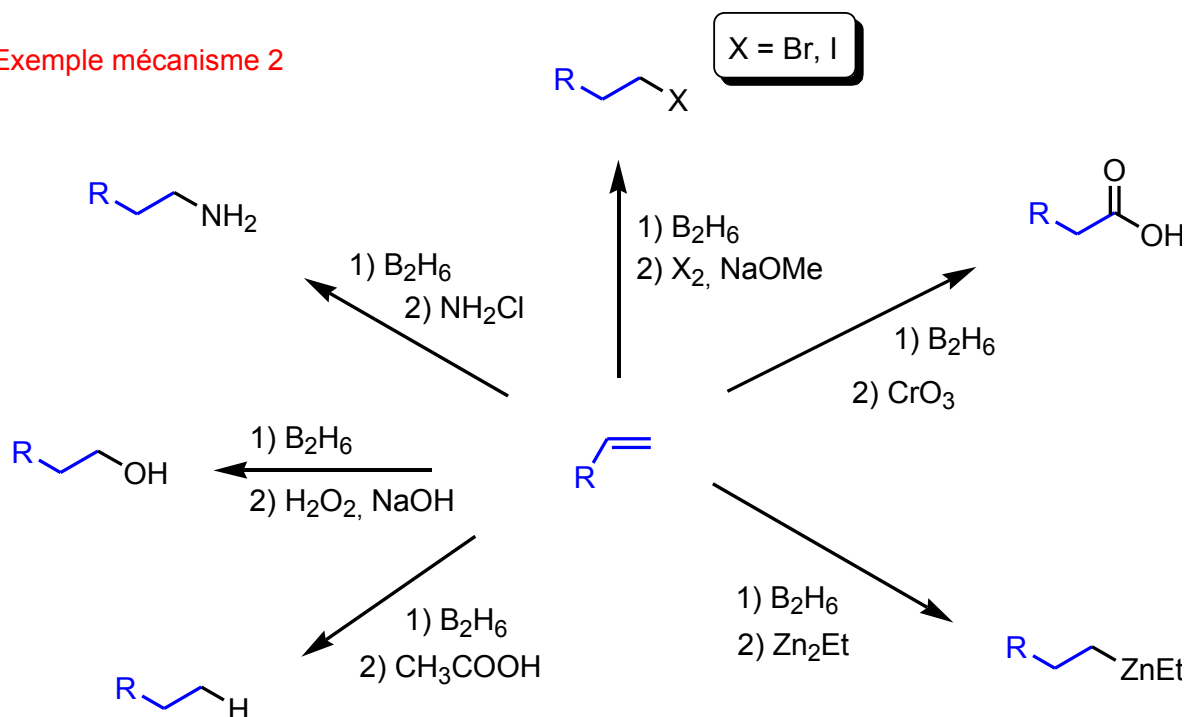
Trois évolutions possibles à partir du complexe activé et de la nature de Nu



Modification fonctionnelle (exemples)

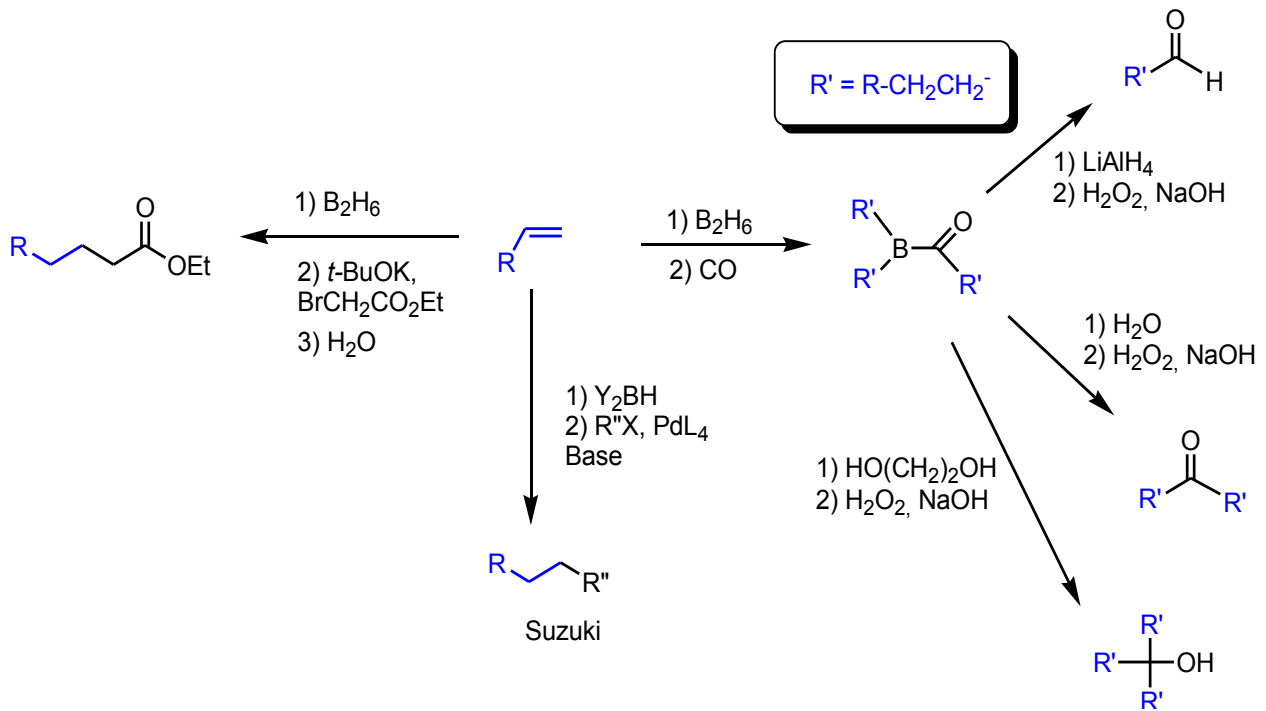
Exemple mécanisme 2

Exemple mécanisme 1

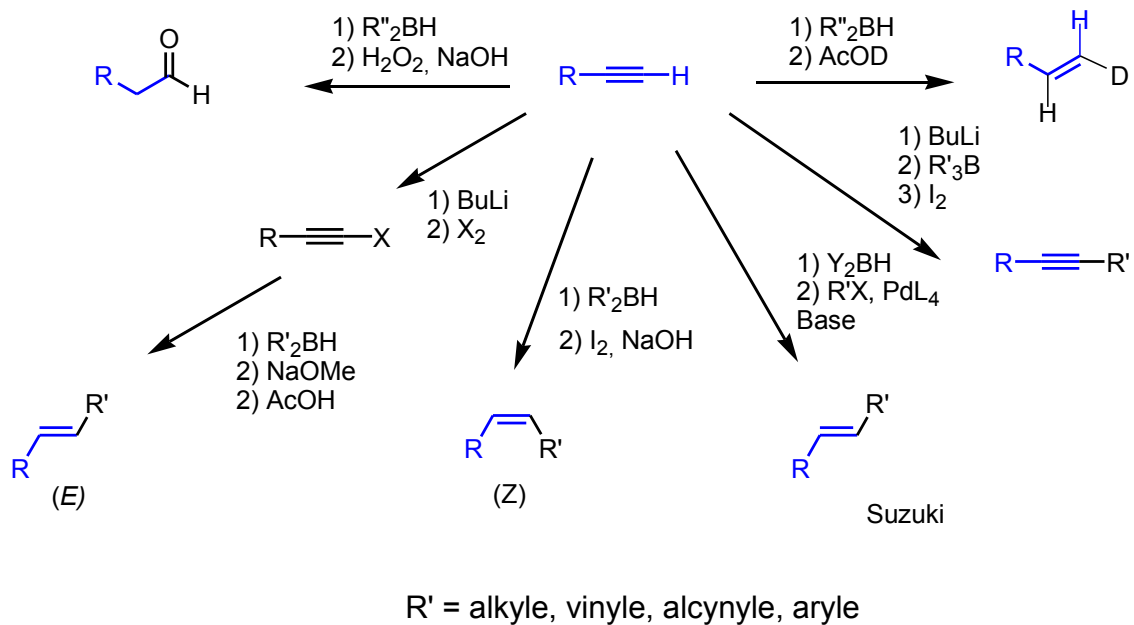


Formation de liaison C-C (exemples)

Exemple mécanisme 3



Modification fonctionnelle (exemples)



Formation de liaison carbone-carbone (exemples)