

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

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

B) Chimie du Silicium et de l'étain

- I) Généralités
- II) Réactivité des organosiliciés
 - 1) Substitution d'hydrogène mobile
 - a) Application comme groupe protecteur
 - b) Dérivés énoliques
 - c) Autres
 - 2) Addition nucléophile (carbanion en α , Oléfination de Peterson, etc.)
 - 3) Substitution électrophile (Carbocation en β , éther d'énol)
 - 4) Propriétés réductrices des silanes
 - 5) Comparatif entre la chimie du silicium et de l'étain

Littérature : Susan E. Thomas (traduit par S. Géribaldi) « Synthèse Organique : Les rôles du bore et du silicium » (1997), De Boeck Université. <http://membres.lycos.fr/nico911/chorga.html>,
<http://www.organic-chemistry.org/namedreactions/mukaiyama-aldol-addition.shtm>

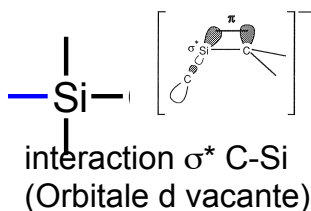
I) GENERALITES

Structure électronique:
[Ne] 3s²3p²3d⁰

Une seule valence : 4

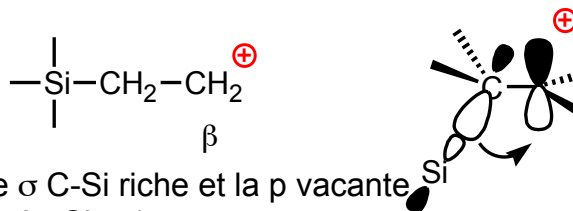
Spécificité de la chimie du Si

- Si est attaqué par des Nu
- Si-O est facilement formée mais aussi facilement rompue
- Si-F est extrêmement forte
- Si-H et Si-C sont fragiles (donneur potentiel de R⁻ et H⁻)
- longueur Si-Z > C-Z
- Stabilisation d'un carbanion en α

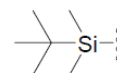


Liaison	Energie de la liaison (kJ/mol)	Longueur de liaison (Å)
Si-C	318	1,89
C-C	334	1,54
Si-O	531	1,63
C-O	340	1,41
Si-H	339	1,48
C-H	420	1,09
Si-F	807	1,55
C-F	452	1,4
Si-Cl	471	2,02
C-Cl	335	1,74

- Stabilisation d'un carbocation en β



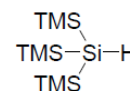
TBS ou TBDMS *tert*-Butyldiméthylsilyle



TMS Triméthylsilane



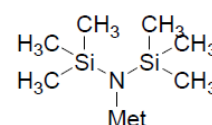
TMSS Tris(triméthylsilyl)silane



LiHMDS Lithium Hexaméthylidisilazane
Lithium bis(triméthylsilyl)amide

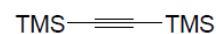
KHMDS Potassium Hexaméthylidisilazane

NaHMDS Sodium Hexaméthylidisilazane

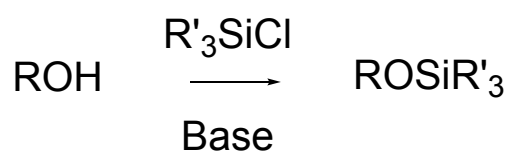


Met = Li, K, Na

BTMSA Bis(triméthylsilyl)acétylène

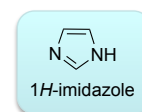


Protection des alcools (éthers silylés)



TMS	TES	TBS ou TBDMS	TIPS	TBDPS
Me ₃ Si	Et ₃ Si	<i>t</i> -BuMe ₂ Si	(<i>i</i> -Pr) ₃ Si	<i>t</i> -BuPh ₂ Si

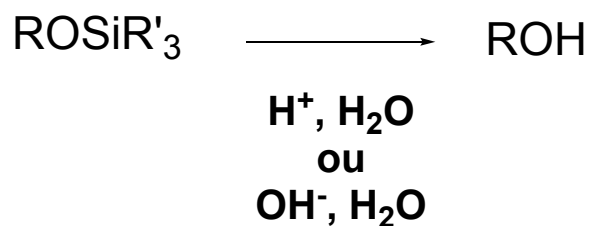
Exemple classique



Réactivité des alcools



Stabilité relative des éthers silylés en milieu acide ou basique



En milieu acide, la stabilité relative est la suivante:

TMS (1) < TES (64) < TBS (20 000) < TIPS (700 000) < TBDPS (5 000 000)

En milieu basique:

TMS (1) < TES (10-100) < TBS~TBDPS (20 000) < TIPS (100 000)

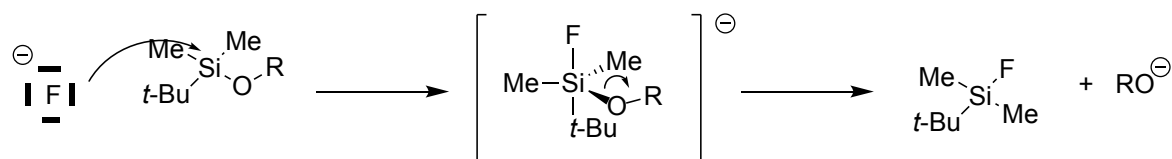
TMS	TES	TBS ou TBDMS	TIPS	TBDPS
Me_3Si	Et_3Si	$t\text{-BuMe}_2\text{Si}$	$(i\text{-Pr})_3\text{Si}$	$t\text{-BuPh}_2\text{Si}$

Avec F^- , conditions spécifiques de déprotection des éthers silylés

Exemple

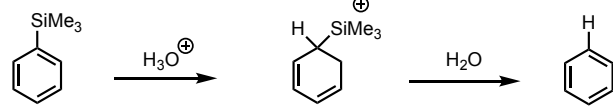


Mécanisme



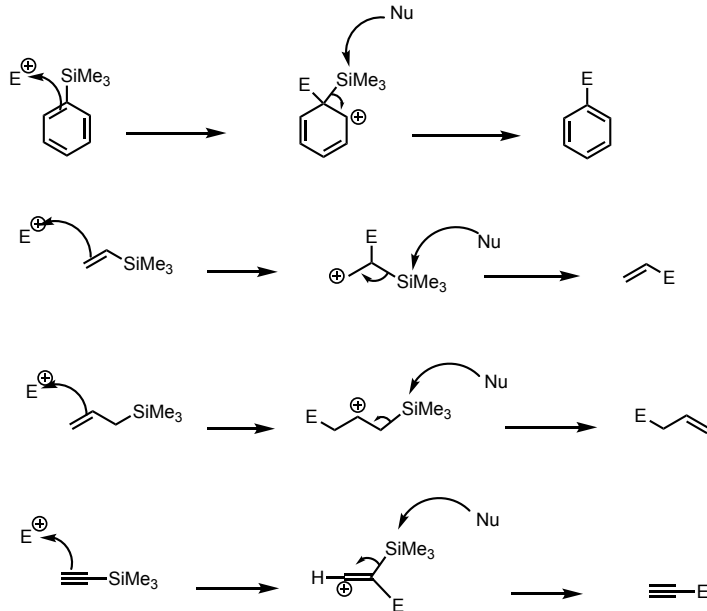
Réactions mettant en œuvre un carbocation en β du Si

Orientation des réactions électrophiles par SiR_3 (carbocation en β)

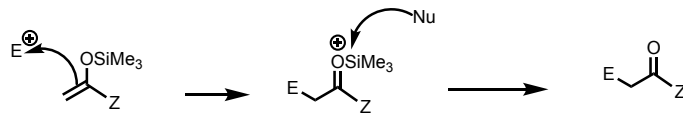


Echange 1000x plus rapide qu'avec PhH

Exemples

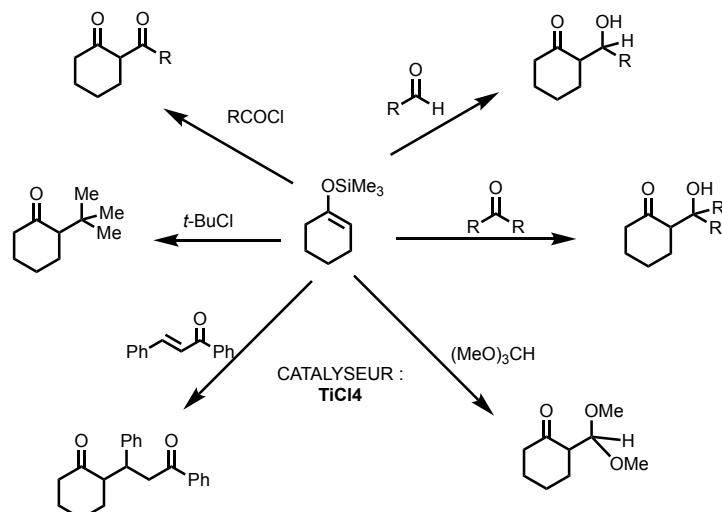


Potentiel des éthers d'énol silylés

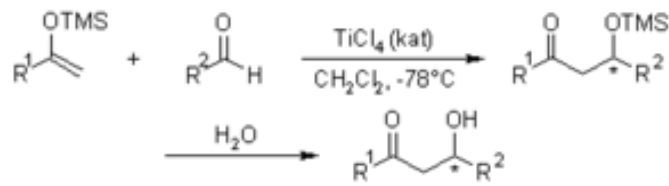


(Z = H, R, OR, NR₂...)

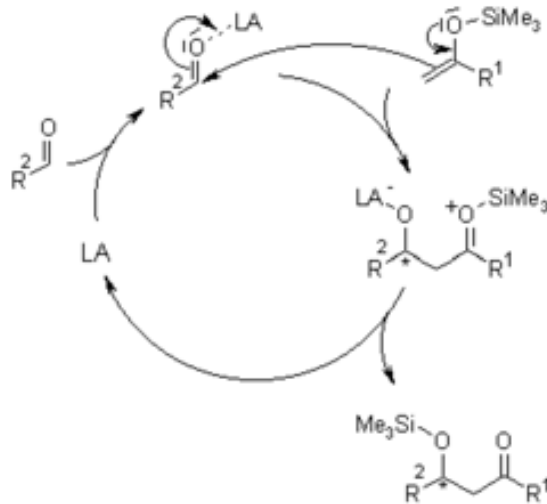
Exemples de transformation à partir d'un éther d'énol



Réaction de Mukaiyama (condensation aldolique)

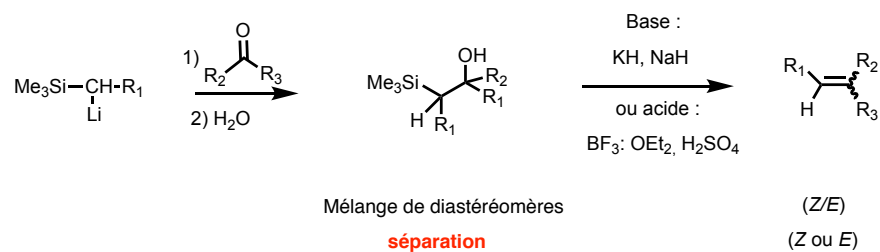


Mécanisme

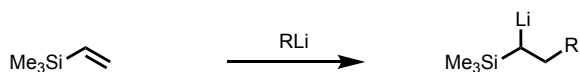
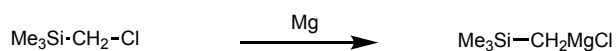
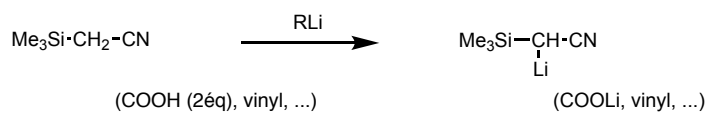


Réactions mettant en œuvre un carbanion en α du Si

Exemple : oléfination de Peterson

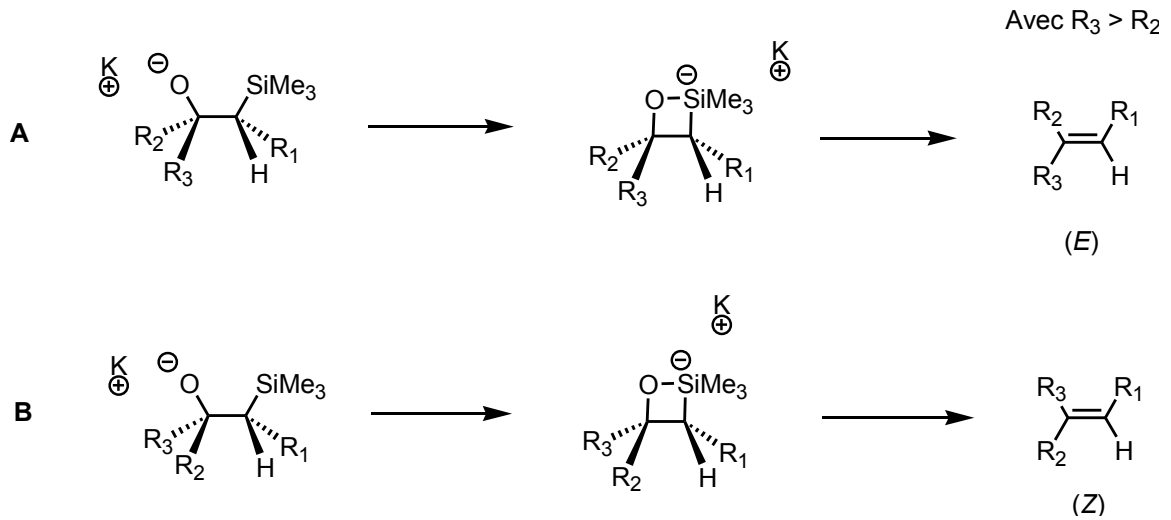


Préparation

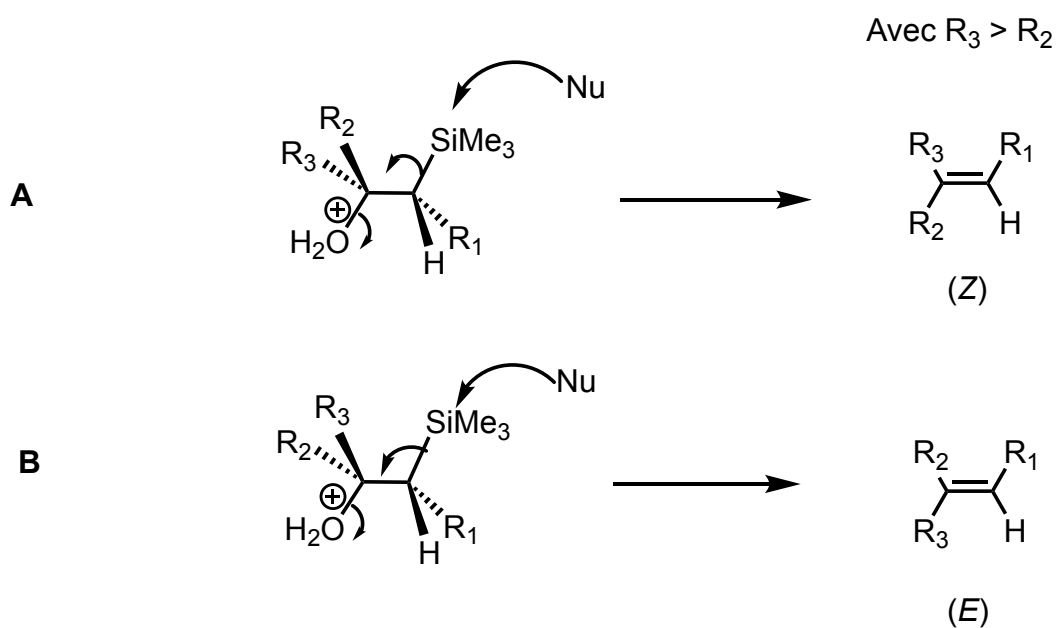


Selon les conditions de réaction, acides ou basiques, la réaction se passe selon deux mécanismes distincts

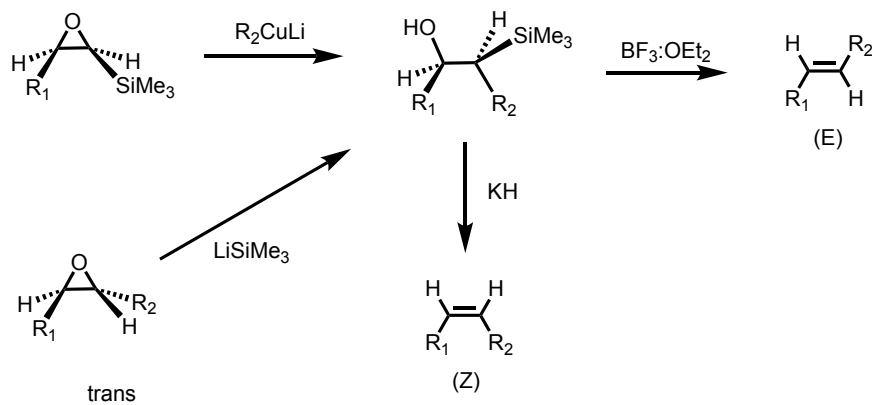
En milieu basique : élimination *syn* stéréospécifique



En milieu acide : Élimination *anti* stéréospécifique



Variantes



Préparation

