

<b>Avant-propos</b>	V
<b>Partie I Hétéroéléments</b>	19
<b>Chapitre 1 Composés du phosphore</b>	21
1. Généralités .....	22
1.1 Nomenclature .....	22
1.2 RMN .....	22
1.3 Énergies de liaison .....	22
1.4 États d'oxydation .....	23
1.5 Chiralité.....	23
1.6 Acidité .....	24
2. Nucléophilie .....	24
Exemples en synthèse .....	25
2.1 Condensation redox de Mukaiyama.....	26
2.2 Réaction de Vilsmeier .....	27
2.3 Réaction d'Arbuzov.....	28
2.4 Réaction de Corey-Fuchs.....	29
2.5 Réaction de Mitsunobu .....	31
3. Réaction de Wittig .....	36
3.1 Mécanisme de la réaction de Wittig .....	36
3.2 Sélectivité observée dans la réaction de Wittig .....	37
3.3 Modification de Schlosser pour la préparation des oléfines <b>E</b> .....	40
3.4 Applications de la réaction de Wittig.....	42
3.5 Formation d'alcynes à partir d'aldéhydes.....	43
3.6 Réaction de Wittig et allylation .....	45
4. Réaction de Horner-Wadsworth-Emmons.....	47
4.1 Variation de Still-Gennari.....	48
4.2 Cyclopropanation de Wadsworth-Emmons .....	49
4.3 Cas particulier : formation des vinylphosphonates.....	50
5. Réaction de Corey-Winter .....	50
6. Réactifs fonctionnalisés .....	52
7. Exercices .....	56
7.1 Énoncés .....	56

7.2 Solutions.....	57
<b>Chapitre 2 Composés du soufre et du sélénium</b>	<b>61</b>
1. Généralités .....	62
1.1 Présentation.....	62
1.2 Nomenclature.....	62
1.3 Acidité.....	63
2. Thiols et thioéthers.....	64
2.1 Thiols.....	64
2.2 Thioéthers.....	68
3. Sulfoxydes.....	69
3.1 Oxydation de Swern.....	70
3.2 Oxydation de Pfitzner-Moffat.....	71
3.3 Oxydation de Corey-Kim.....	72
3.4 Réaction de Kornblum.....	73
3.5 Réarrangement de Pummerer.....	73
4. Stabilisation des carbanions au pied du soufre.....	73
4.1 Préparation des entités soufrées.....	74
4.2 Réactivité des ylures de soufre formés.....	74
4.3 Oléfination de Julia.....	76
5. Emploi des dérivés du soufre en synthèse.....	78
5.1 Réaction d'umpolung (changement de polarité).....	78
5.2 Emploi des composés soufrés en synthèse.....	79
5.3 Emploi des sulfoxydes chiraux.....	79
5.4 Réduction des sulfones.....	80
5.5 Déshydratation des alcools.....	83
6. Comparaison entre les thioéthers et les composés du sélénium.....	85
6.1 Caractère nucléophile.....	85
6.2 Caractère électrophile.....	86
6.3 Oxydation du sélénium.....	86
6.4 Oxydation allylique au sélénium.....	88
6.5 Formation des sélénoéthers par réaction avec les alcools.....	89
7. Dérivés à double-liaison C=S.....	89
7.1 Thiones.....	89
7.2 Xanthates.....	90
7.3 Réactions de Barton.....	90
7.4 Thioamides.....	91
7.5 Fonctionnalisation des polythioéthers géminés.....	92

7.6 Réaction au réactif de Lawesson .....	92
<b>8. Exercices</b> .....	<b>93</b>
8.1 Énoncés .....	93
8.2 Solutions.....	95
<b>Chapitre 3 Composés du silicium</b>	<b>99</b>
<b>1. Généralités</b> .....	<b>100</b>
1.1 Comparaison avec le carbone .....	100
1.2 Nomenclature.....	100
1.3 Préparation .....	101
1.4 Formation du Métal-HMDS .....	101
<b>2. Stabilisation des carbocations en <math>\beta</math></b> .....	<b>102</b>
2.1 Série aromatique.....	102
2.2 Série vinylique .....	105
2.3 Série acétylénique.....	110
2.4 Série allylique .....	111
2.5 Formation des dicétones.....	114
<b>3. Stabilisation des carbanions en <math>\alpha</math></b> .....	<b>116</b>
3.1 Oléfination de Peterson.....	116
3.2 Epoxysilane.....	118
3.3 Acylsilane.....	119
<b>4. Liaisons silicium-hétéroatome</b> .....	<b>119</b>
4.1 Protection par un groupe silicium .....	119
4.2 Potentiel des éthers d'énols silylés.....	120
4.3 Liaison Si-X .....	124
4.4 Réaction de Tamao .....	125
<b>5. Réarrangement de Brook</b> .....	<b>126</b>
5.1 Généralités.....	126
5.2 Exemple en synthèse .....	128
<b>6. Couplage de Hiyama</b> .....	<b>128</b>
<b>7. Exercices</b> .....	<b>129</b>
7.1 Énoncés .....	129
7.2 Solutions .....	130
<b>Chapitre 4 Composés du bore</b>	<b>133</b>
<b>1. Généralités</b> .....	<b>134</b>
1.1 Nomenclature .....	134

1.2 Méthodes de préparation et encombrement .....	134
1.3 Transformations des boranes .....	139
2. Hydroboration des insaturations carbone-carbone .....	141
2.1 Hydroboration des alcènes .....	141
2.2 Hydroboration des alcynes .....	144
3. Hydroboration des dérivés carbonylés.....	147
3.1 Compétition carbonyle/alcène.....	147
3.2 Réduction chimiosélective.....	147
3.3 Réduction d'un acide carboxylique en aldéhyde.....	150
3.4 Réduction des céto-alcools 1,3 .....	150
3.5 Réduction de Midland (utilisation des alpines boranes).....	151
3.6 Réduction des cyclohexanones .....	153
4. Réduction énantiosélective de cétones en alcools (Oxazaborolidines de Corey) .....	155
5. Homologation de Matteson.....	157
6. Réactions de couplage .....	158
6.1 Préparation des acides boroniques.....	158
6.2 Couplage de Suzuki.....	158
7. Allylboration .....	158
7.1 Allylboration racémique .....	159
7.2 Allylboration énantiosélective .....	160
8. Tableau récapitulatif des réductions .....	162
9. Exercices .....	164
9.1 Énoncés .....	164
9.2 Solutions.....	165
<b>Chapitre 5 Composés de l'étain</b> .....	<b>169</b>
1. Généralités .....	170
2. Réaction d'échange .....	170
2.1 Échange étain-lithium.....	170
2.2 Échange étain-halogène .....	171
3. Réductions radicalaires.....	171
3.1 Réduction des alcools .....	171
3.2 Réduction des acides et de leurs dérivés .....	173
3.3 Réduction des dérivés halogénés .....	173
3.4 Réduction des cétones .....	174
4. Réactions de couplage .....	174

5. Réduction d'alcyne en vinylstannane .....	175
6. Exercices .....	176
6.1 Énoncés .....	176
6.2 Solutions .....	178
<b>Partie II Stratégies de synthèse</b> .....	<b>183</b>
<b>Chapitre 6 Réactions d'oxydation</b> .....	<b>185</b>
1. Généralités .....	186
2. Les réactions faisant intervenir le départ d'atomes d'hydrogène .....	187
2.1 Oxydation au chrome .....	188
2.2 Oxydation de Swern .....	189
2.3 Oxydation de Moffat .....	190
2.4 Oxydation de Dess–Martin .....	191
2.5 Oxydation des alcools primaires en aldéhydes .....	196
2.6 Oxydation des aldéhydes en acides carboxyliques .....	199
2.7 Oxydation d'Oppenauer .....	200
3. Réaction impliquant la rupture d'une liaison C-C .....	201
3.1 Oxydation au ruthénium .....	201
3.2 Coupure de la liaison C-C dans le cas des diols .....	203
3.3 Coupure d'une double-liaison C-C par l'ozone .....	206
4. Réactions impliquant le remplacement d'un hydrogène par un oxygène ...	207
4.1 Oxydation des composés aromatiques .....	207
4.2 Oxydation des oléfines en aldéhyde ou cétone .....	208
4.3 Oxydation des amines en dérivés carbonylés .....	209
5. Réaction où un oxygène est ajouté au substrat .....	209
5.1 Oxydation du soufre en sulfoxyde et en sulfone .....	209
5.2 Réaction de Baeyer-Villiger .....	210
5.3 Réactions d'époxydation .....	211
5.4 Dihydroxylation .....	222
5.5 Hydroxylation de Davis .....	223
5.6 Aminohydroxylation .....	225
6. Réactions de couplage oxydant .....	226
7. Exercices .....	226
7.1 Énoncés .....	226
7.2 Solutions .....	228

1. Généralités .....	234
2. Réactions impliquant le remplacement d'un oxygène (ou un halogène) par un hydrogène.....	235
2.1 Quelques exemples de réduction par les hydrures.....	237
2.2 Sélectrides.....	240
2.3 Réduction suivant un processus radicalaire .....	241
2.4 Réduction dans les conditions de Luche.....	242
2.5 Réduction par les hydrures .....	243
3. Réduction dans laquelle un oxygène est enlevé du substrat .....	247
4. Réduction dans laquelle des atomes d'hydrogène sont ajoutés au substrat (cas des insaturations carbonées).....	247
4.1 Réduction catalytique.....	248
4.2 Hydrogénation par transfert chimique.....	250
5. Coupure réductrice.....	251
6. Coupages réducteurs (action des métaux dissous) .....	252
7. Exercices.....	252
7.1 Énoncés .....	252
7.2 Solutions.....	254

**Chapitre 8 Cycloadditions**

1. Généralités .....	262
1.1 Mécanisme .....	263
1.2 Acides de Lewis.....	263
1.3 Homo Diels-Alder .....	264
1.4 Cycloaddition et géométrie des cycloadduits .....	264
1.5 Régiosélectivité.....	266
1.6 Diels-Alder à demande inverse .....	267
2. Tableau des énergies relatives .....	268
2.1 Exemple concret .....	269
2.2 Exemple d'action d'un acide de Lewis .....	271
2.3 Réactions intermoléculaires .....	272
2.4 Réactions intramoléculaires .....	274
3. Réactions 1,3-Dipolaires.....	276
3.1 Exemples en série cyclique .....	277
3.2 Exemples en série acyclique.....	278

4. Ène réactions .....	279
5. Réactions de [3+2].....	281
6. Réactions de [2+2].....	283
7. Exercices.....	285
7.1 Énoncés.....	285
7.2 Solutions.....	286
<b>Chapitre 9 Réarrangements sigmatropiques</b> .....	<b>291</b>
1. Généralités .....	292
2. Réarrangement de Claisen .....	292
2.1 Méthode de Johnson .....	293
2.2 Réaction d'aza-Claisen .....	294
3. Réarrangement de Cope.....	295
3.1 Réarrangement d'oxy-Cope .....	296
3.2 Réarrangement d'aza-Cope .....	296
4. Réarrangement de Carroll.....	297
4.1 Généralités.....	297
4.2 Variante de Ireland .....	298
4.3 Exemple en synthèse .....	299
5. Réarrangements de Wittig .....	299
5.1 Réarrangement [1,2].....	300
5.2 Réarrangement [2,3].....	300
6. Exercices.....	301
6.1 Énoncés.....	301
6.2 Solutions.....	302
<b>Chapitre 10 Copules chirales d'Evans</b> .....	<b>305</b>
1. Formation des copules .....	306
2. Mécanisme d'action .....	307
3. Addition d'électrophiles.....	309
3.1 Alkylation .....	309
3.2 Amination .....	309
3.3 Azidation .....	310
3.4 Bromation .....	311
4. Condensation aldolique.....	311

5. Déprotection .....	317
5.1 Méthode permettant de former un ester .....	317
5.2 La méthode utilisant la lithine permet d'obtenir l'acide carboxylique.....	318
5.3 Déprotection en alcool .....	318
5.4 Formation d'un amide de Weinreb .....	318
5.5 Problèmes liés à la déprotection .....	319
6. Exercices .....	320
6.1 Énoncés .....	320
6.2 Solutions.....	322
<b>Chapitre 11 Chimie radicalaire</b> .....	<b>325</b>
1. Les différents types de radicaux .....	326
1.1 Définitions.....	326
1.2 Formation des radicaux .....	326
1.3 Stabilité des radicaux .....	329
1.4 Radicaux allyliques .....	329
1.5 Radicaux capto-datifs .....	330
1.6 Radicaux persistants .....	330
1.7 Stabilisation par formation de radicaux nitrosyles.....	331
1.8 Stéréochimie .....	331
1.9 Nature des radicaux .....	332
2. Réactions en chaîne .....	333
2.1 Initiation.....	334
2.2 Propagation .....	337
2.3 Terminaison .....	340
3. Substitution radicalaire .....	340
3.1 $S_{\text{H}1}$ .....	340
3.2 $S_{\text{H}2}$ .....	341
4. Réductions radicalaires.....	342
4.1 Réduction des dérivés halogénés .....	342
4.2 Décarboxylation de Barton.....	343
4.3 Désoxygénation radicalaire .....	344
4.4 Les fragmentations .....	345
5. Cyclisations .....	345
5.1 Radicaux en $\alpha$ d'un cycle .....	346
5.2 Radicaux vinyliques .....	347
5.3 Radicaux acyles.....	348
5.4 Les carbonyles accepteurs.....	348



5.5 Délocalisation des radicaux .....	349
5.6 Réaction radicalaire en tandem .....	349
6. Formation de radicaux par d'autres méthodes .....	350
6.1 Utilisation des complexes du titane(III).....	350
6.2 Utilisation des métaux .....	350
6.3 Iodure de samarium.....	351
6.4 Triacétate de manganèse.....	354
7. Exercices.....	356
7.1 Énoncés .....	356
7.2 Solutions.....	357
<b>Chapitre 12 Photochimie</b> .....	<b>363</b>
1. Généralités .....	364
1.1 Définitions.....	365
1.2 Diagramme de Jablonski .....	367
1.3 Types d'excitation.....	369
1.3 Matériel utilisé.....	369
2. Réactions de Norrish.....	370
2.1 Réaction de Norrish I .....	371
2.2 Réaction de Norrish II .....	372
3. Photocycloadditions .....	373
3.1 [2+2].....	373
3.2 Cyclisation alcène-arènes .....	377
4. Photoréarrangements .....	379
4.1 Réarrangement di- $\pi$ -méthane.....	379
4.2 Réarrangement oxa-di- $\pi$ -méthane.....	380
5. Exercices.....	381
5.1 Énoncés .....	381
5.2 Solutions.....	383
<b>Chapitre 13 Protection des fonctions alcools, amines et carbonyles</b> .....	<b>387</b>
1. Protection des alcools .....	389
1.1 Protection en fonction acétal .....	389
1.2 Protection en fonction ester.....	392
1.3 Protection en fonction éther oxyde .....	394
1.4 Protection en fonction éther benzylique .....	397
1.5 Protection en éther silylé.....	398
1.6 Protection par la méthode de Mitsunobu.....	399

2. Protection des diols et des carbonyles .....	399
2.1 Protection en fonction acétal .....	399
2.2 En série sucre.....	402
3. Protection des amines .....	403
3.1 Protection en fonction amide .....	403
3.2 Protection sous forme de carbamate.....	404
3.3 Protection spéciale.....	405
4. Protection de la fonction acide carboxylique.....	405
5. Exercices .....	406
5.1 Énoncés .....	406
5.2 Solutions.....	407
<b>Partie III Chimie organométallique</b>	<b>413</b>
<b>Chapitre 14 Introduction à la chimie organo-métallique</b>	<b>415</b>
1. Nombre d'électrons de valence .....	416
1.1 Méthode de décompte.....	416
1.2 Géométrie des complexes.....	420
2. Degré d'oxydation d'un métal.....	421
3. Types de réaction .....	422
3.1 Addition oxydante.....	422
3.2 Élimination réductrice.....	423
3.3 Substitutions.....	423
4. Les ligands.....	424
4.1 Liste de ligands pour la catalyse asymétrique.....	424
4.2 Comparaison des différents types de ligands pour la catalyse asymétrique.....	426
<b>Chapitre 15 Chimie du palladium</b>	<b>429</b>
1. Complexes $\pi$ -allyles du palladium .....	430
2. Couplages palladocatalysés.....	432
2.1 Couplage de Heck .....	432
2.2 Couplage de Sonogashira.....	434
2.3 Couplage de Suzuki .....	436
2.4 Couplage de Stille .....	437
2.5 Préparation des vinyltriflates .....	439
3. Réactions palladocatalysées.....	439
3.1 Insertion de monoxyde de carbone.....	439

3.2 Oxydation de Wacker.....	440
<b>Chapitre 16 Composés du cobalt</b>	<b>443</b>
1. Réaction de Vollhardt.....	444
1.1 Mécanisme de la cyclisation .....	445
1.2 Réaction de Conia-ène catalysée par le cobalt .....	447
2. Réaction de Nicholas .....	449
3. Réaction de Pauson - Khand .....	451
<b>Chapitre 17 Chimie du ruthénium</b>	<b>453</b>
1. Hydrogénation .....	454
1.1 Préparation des complexes de ruthénium .....	454
1.2 Dédoublage cinétique .....	454
1.3 Prédiction du sens de l'induction asymétrique : méthode des quadrants .....	455
2. Métathèse .....	459
2.1 Quatre types de réactions de métathèse .....	459
2.2 Catalyseurs de 1 <sup>re</sup> génération .....	461
2.3 Mécanisme .....	463
2.4 Autres catalyseurs de 1 <sup>re</sup> génération.....	465
2.5 Catalyseurs de seconde génération : catalyseurs NHC, <i>N-heterocyclic carbene</i> .....	465
2.6 Métathèse d'ényne .....	468
2.7 RCM à partir de deux triple-liaisons (diynes) .....	468
2.8 Formation de macrocycles par RCM : stéréochimie de l'insaturation .....	470
2.9 Métathèse en version asymétrique (ARCM : <i>Asymmetric Ring Closing Metathesis</i> )	471
<b>Chapitre 18 Composés du titane</b>	<b>475</b>
1. Hydrotitanation .....	476
1.1 Réaction de Finkbeiner - Cooper.....	476
1.2 Réaction de syn-magnésiation.....	477
1.3 Hydromagnésiation des alcools propargyliques .....	478
2. Réaction de Mac Murry .....	478
2.1 Mécanisme .....	478
2.2 Emploi du titane lors de la désoxygénation des époxydes .....	479
3. Métallacycles avec le titane .....	480
4. Réaction de Kulinkovich .....	480
5. Réactif de Tebbe .....	482
5.1 Agent méthylénant (préparation) .....	483
5.2 Mécanisme d'action.....	483

5.3 Applications.....	484
<b>Chapitre 19 Composés du zirconium</b>	<b>487</b>
1. Hydrozirconation .....	488
1.1 Réactif de Schwartz.....	488
1.2 Échange Zirconium - Métal .....	491
2. Formation de métallacycles.....	495
3. Complexe alkylzirconium(IV) .....	496
4. Jonction de cycles.....	499
5. Réduction de cycle.....	499
<b>Partie IV Notions de base sur les mécanismes réactionnels</b>	<b>501</b>
<b>Chapitre 20 Règles de Baldwin</b>	<b>503</b>
1. Nomenclature .....	504
2. Cyclisation.....	506
2.1 Règles sur les systèmes tétraonaux.....	506
2.2 Règles sur les systèmes trigonaux .....	507
2.3 Règles sur les systèmes digonaux.....	509
2.4 Angle d'approche.....	510
2.5 Cas de la cyclisation cationique.....	511
2.6 Facilité de cyclisation.....	511
<b>Chapitre 21 Mécanismes réactionnels - notions de base</b>	<b>513</b>
1. Diagramme d'énergie.....	514
1.1 Quelques rappels de thermodynamique.....	514
1.2 Théorie de l'état de transition.....	516
1.3 Comment une réaction peut-elle avoir lieu ?.....	517
2. Postulat de Hammond .....	518
3. Contrôle cinétique et contrôle thermodynamique .....	519
<b>Chapitre 22 Les solvants en chimie organique</b>	<b>523</b>
1. Solvants aprotiques apolaires .....	524
2. Solvants aprotiques polaires.....	524
3. Solvants protiques .....	525
<b>Index</b>	<b>529</b>