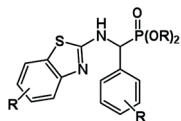
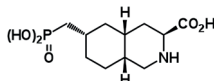


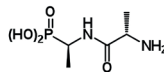
QUELQUES COMPOSÉS ORGANOPHOSPHORÉS BIOACTIFS



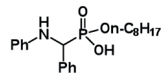
agent antitumoral



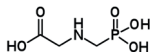
agent neuroactif



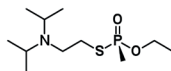
antibactérien



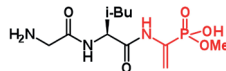
agent d'extraction
des métaux lourds



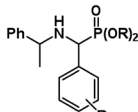
herbicide



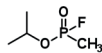
VX (gaz neurotoxique)



antibiotique



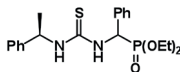
antifongique



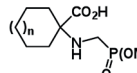
Sarin (gaz neurotoxique)



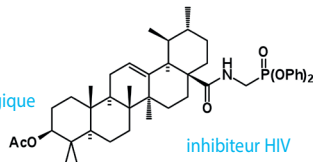
agent neuroactif



antiviral



n = 0 - 3, 7
antifongique



inhibiteur HIV

Orsini, F.; Sello, G.; Sisti, M. *Curr. Med. Chem.* **2010**, *17*, 264-289.

PROPRIÉTÉS

► Configuration électronique :

P: $1s^2$

$2s^2 2p^6$

$3s^2 3p^3 3d^0$

**5 électrons
périphérique**

► RMN possible du noyau du phosphore 31

^{31}P **abondance naturelle = 100 %**

^{31}P ($\text{spin} = 1/2$) \rightarrow **RMN ^{31}P**

► Valence & VSEPR :

*pyramide
trigonale*



3

$\text{PR}_3, \text{PCl}_3, \text{PBr}_3$

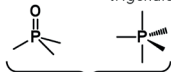
tétraédrique



4

Phosphonium

tétraédrique



5

$\text{POCl}_3, \text{PCl}_5$

*bipyramide
trigonale*



octaédrique



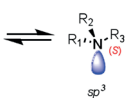
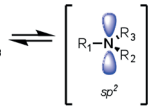
6

PF_6^-

► Chiralité :



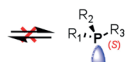
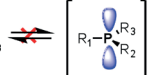
sp^3



sp^3

✗ Amines : pas de chiralité

✓ Phosphines : chiralité



sp^3

PROPRIÉTÉS

► Forces des liaisons avec le phosphore comparaison avec le carbone

P-Cl 69 kcal/mol

C-Cl 95 kcal/mol

P-C 123 kcal/mol

C-C 145 kcal/mol

P-O 143 kcal/mol

C-O 257 kcal/mol

P-H 71 kcal/mol

C-H 81 kcal/mol

P-N 147 kcal/mol

C-N 180 kcal/mol

► Force motrice des réactions avec le phosphore = formation d'une liaison forte P-O
(P=O = 197 kcal/mol)

► Électronégativité selon Pauling

C 2.35	N 3.1	O 3.5	F 4.0
Si 1.64	P 2.1	S 2.5	Cl 2.8

► Longueur des liaisons

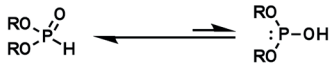


► Polarisation : électronégativité très proche

$$1 \text{ cal} = 4.1868 \text{ J}$$

NOMENCLATURE

Dialkylphosphites



forme réactive

Trialkylphosphites



Phosphonates



Phosphates



Acides phosphoniques

pKa 3 unités inférieur à CO_2H



Acides Phosphiniques



Diphosphines



R = alkyle ou aryle

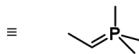
Phosphoniums



Ylures

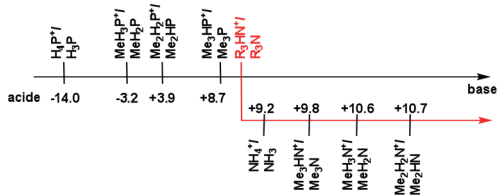


Phosphoranes

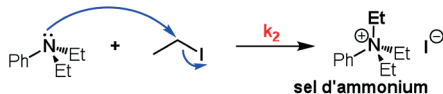
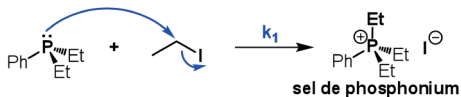


GÉNÉRALITÉS

- **Basicité** : phosphines vs. amines – Étude de la protonation
Phosphines plus acide qu'amines



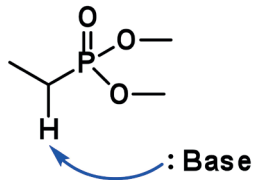
- **Nucléophilie** : Phosphines plus nucléophile qu'amines



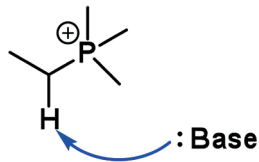
$$k_1 = 500 \times k_2$$

RÉACTIVITÉ DES COMPOSÉS ORGANOPHOSPHORÉS

► Réactivité vis-à-vis des bases



► Réaction(s) de Wittig

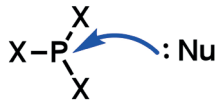


► Réactivité vis-à-vis des électrophiles



- Réaction de Mitsunobu
- Réaction de Corey-Fuchs

► Réactivité vis-à-vis des nucléophiles



► Halogénéation des alcools