

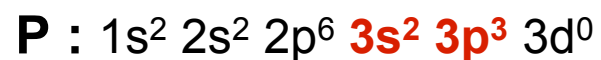
Chimie des Hétéroéléments

Éléments de cours

1 H Hydrogène																	2 He Hélium
3 Li Lithium	4 Be Béryllium											5 B Bore	6 C Carbone	7 N Azote	8 O Oxygène	9 F Fluor	10 Ne Néon
11 Na Sodium	12 Mg Magnésium											13 Al Aluminium	14 Si Silicium	15 P Phosphore	16 S Soufre	17 Cl Chlore	18 Ar Argon
19 K Potassium	20 Ca Calcium	21 Sc Scandium	22 Ti Titane	23 V Vanadium	24 Cr Chrome	25 Mn Manganèse	26 Fe Fer	27 Co Cobalt	28 Ni Nickel	29 Cu Cuivre	30 Zn Zinc	31 Ga Gallium	32 Ge Germanium	33 As Arsenic	34 Se Sélénium	35 Br Brome	36 Kr Krypton
37 Rb Rubidium	38 Sr Strontium	39 Y Yttrium	40 Zr Zirconium	41 Nb Niobium	42 Mo Molybdène	43 Tc Technétium	44 Ru Ruthénium	45 Rh Rhodium	46 Pd Palladium	47 Ag Argent	48 Cd Cadmium	49 In Indium	50 Sn Étain	51 Sb Antimoine	52 Te Tellure	53 I Iode	54 Xe Xénon
55 Cs Césium	56 Ba Baryum	57-71 Lanthanoïdes	72 Hf Hafnium	73 Ta Tantale	74 W Tungstène	75 Re Rhénium	76 Os Osmium	77 Ir Iridium	78 Pt Platine	79 Au Or	80 Hg Mercure	81 Tl Thallium	82 Pb Plomb	83 Bi Bismuth	84 Po Polonium	85 At Astate	86 Rn Radon
87 Fr Francium	88 Ra Radium	89-103 Actinoïdes															

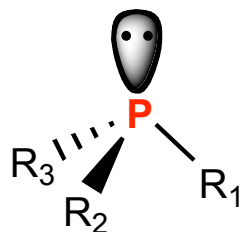
1. Phosphore

□ 1.1 Généralités



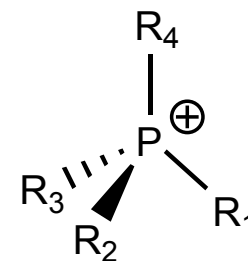
■ 1.1.1 Propriétés similaires à l'azote

□ Géométrie

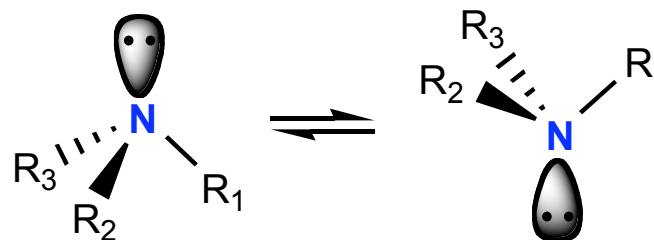
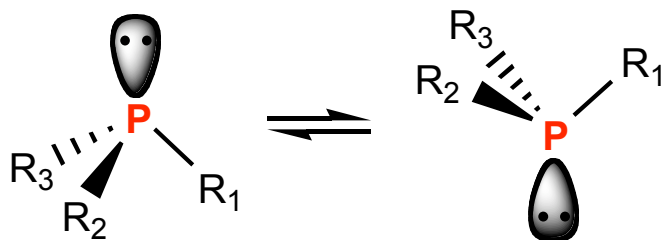


Pyramidale (sp^3)

$$\chi_P = 2.19$$
$$\chi_N = 3.04 \quad (\chi_C = 2.55)$$

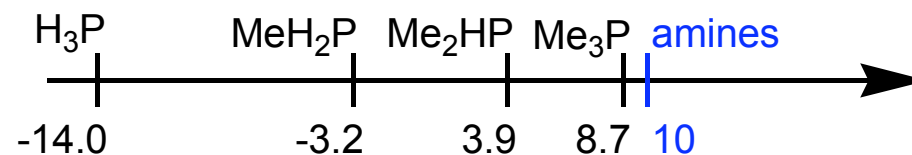
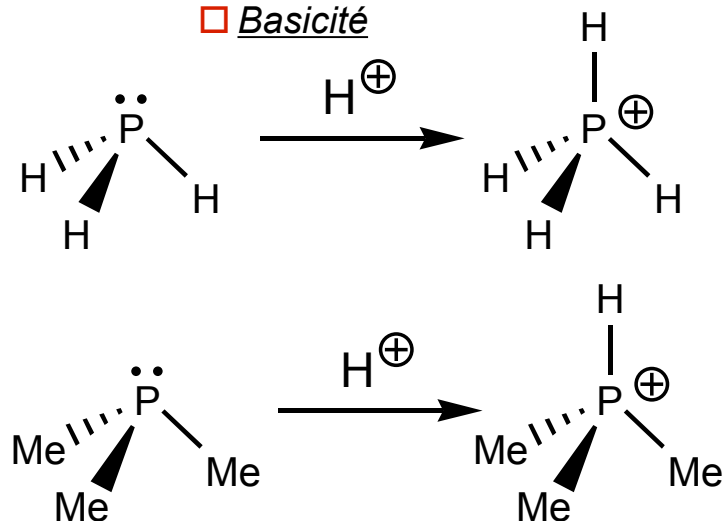


Tétraédrique (sp^3)

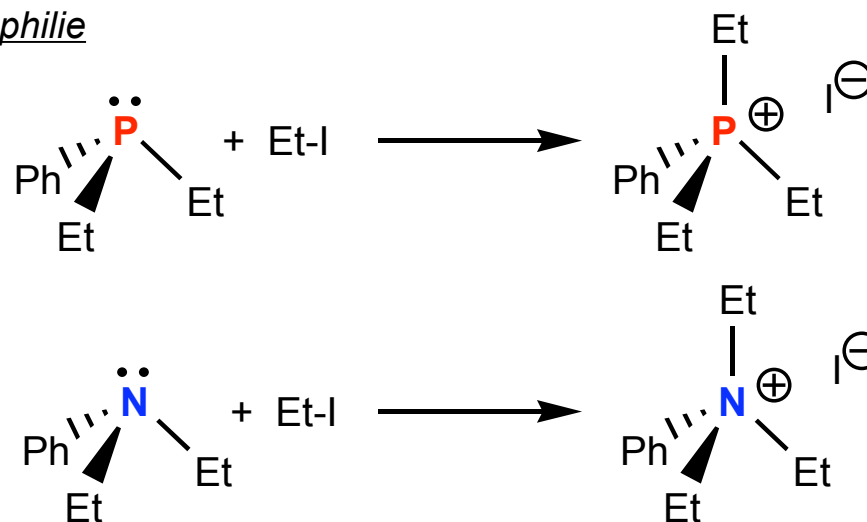


1. Phosphore

□ Basicité



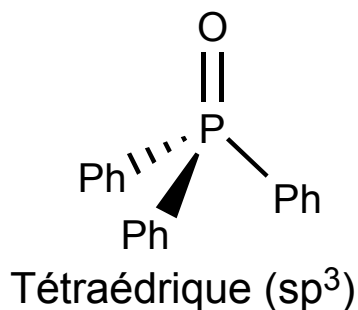
□ Nucléophilie



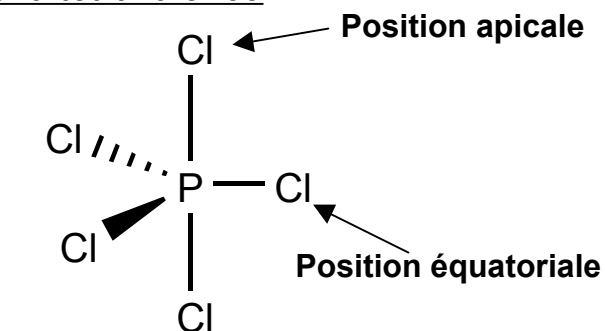
1. Phosphore

■ 1.1.2 Propriétés particulières dues aux orbitales d

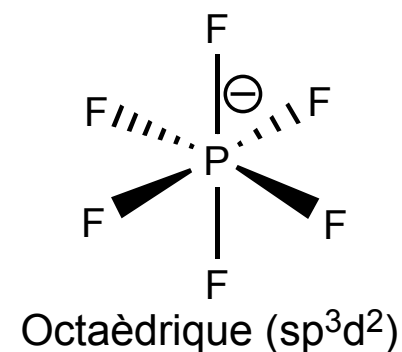
□ Géométrie dépasse la tétravalence



$$\Delta_r H^\circ d(P=O) = 535 \text{ kJ mol}^{-1}$$

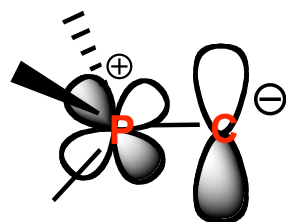


Bipyramide à base
triangulaire (sp^3d)

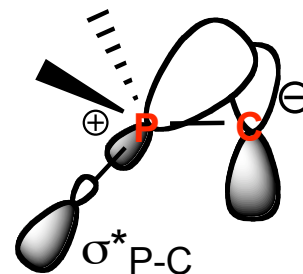


□ Stabilisation des charges moins en α

Polarisabilité du P

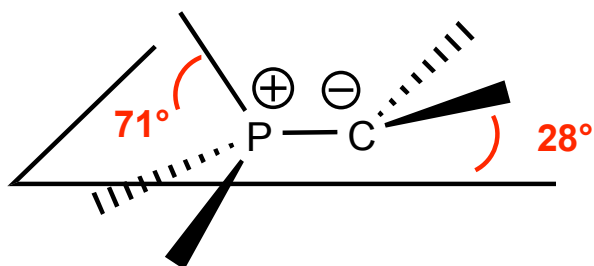


et/ou

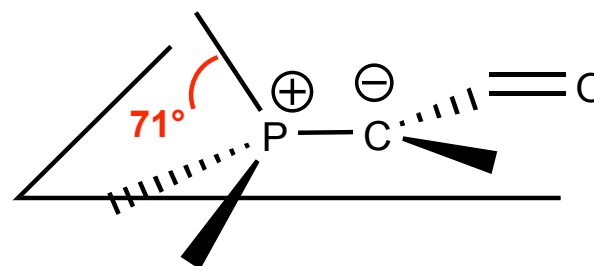


□ 1.2 Réaction de Wittig et dérivées

- 1.2.1 Généralités
- 1.2.2 Ylures de Phosphore
 - a) Préparation générale
 - b) Addition de Michaël
 - c) Réaction de Corey-Fuchs
 - d) Géométrie des ylures



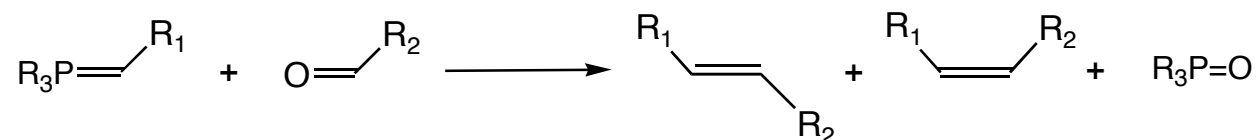
Ylures non stabilisés :
Caractère sp³ du C
Phosphore tétraédrique



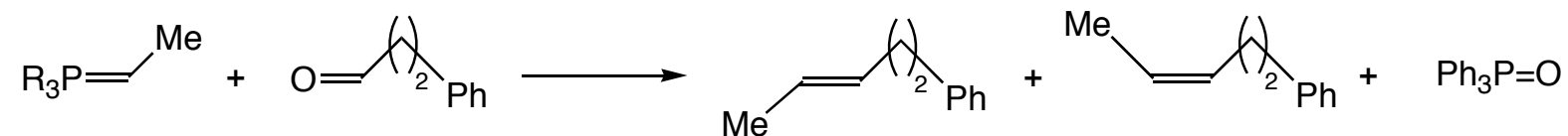
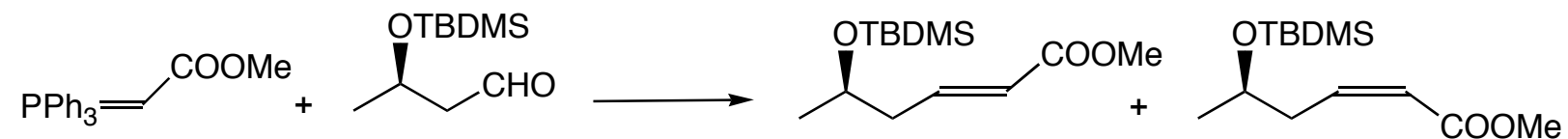
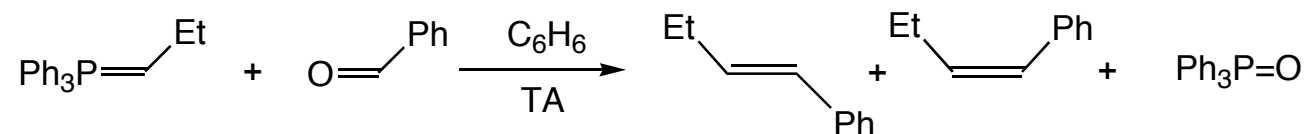
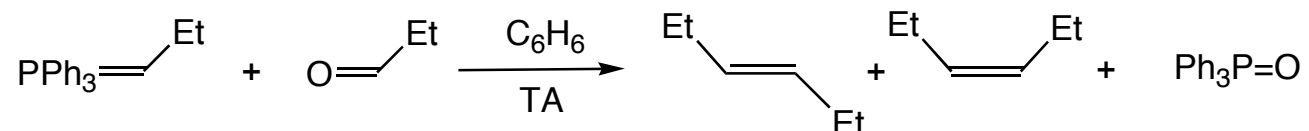
Ylures stabilisés :
C plan (sp²)
Phosphore tétraédrique

1. Phosphore

■ 1.2.3. Mécanisme de la réaction de Wittig



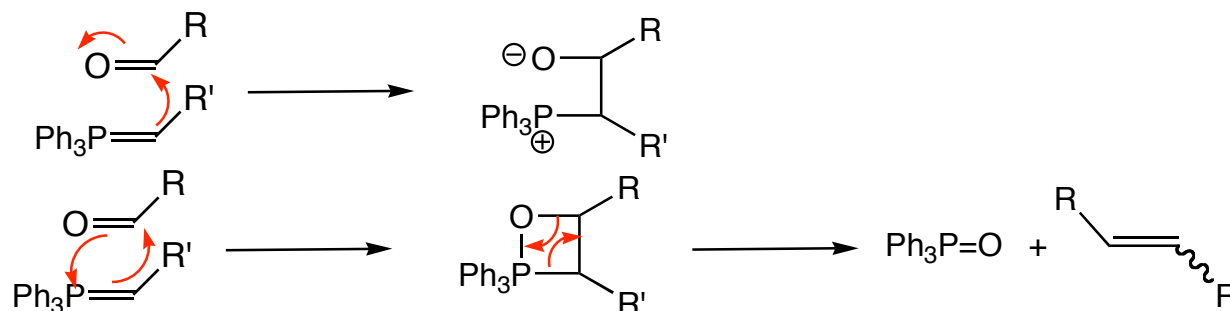
□ a) *Faits expérimentaux*



1. Phosphore

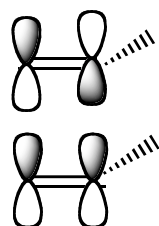
■ 1.2.3. Mécanisme de la réaction de Wittig

□ b) Mécanismes des réactions « sans sel »



Ylure non stabilisé : rapide
Ylure stabilisé : lent

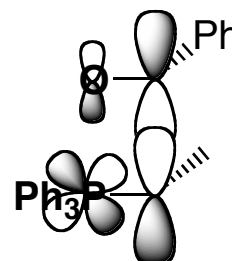
lent
rapide



LUMO : $\pi^*_{C=C}$

HOMO : $\pi_{C=C}$

Cycloaddition 2+2
supra-supra
interdite



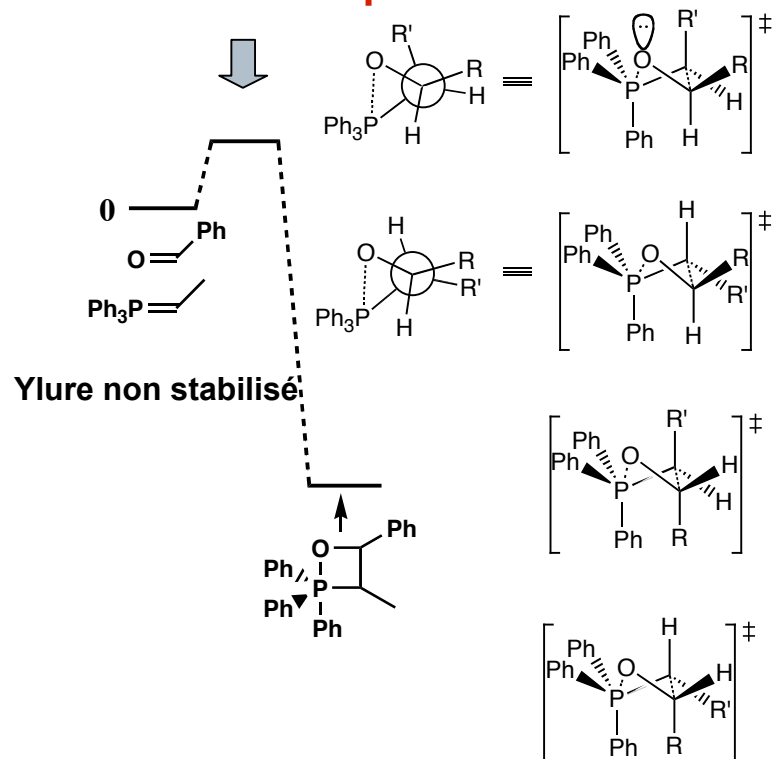
LUMO : $\pi^*_{C=O}$

HOMO : $\pi_{C=P}$

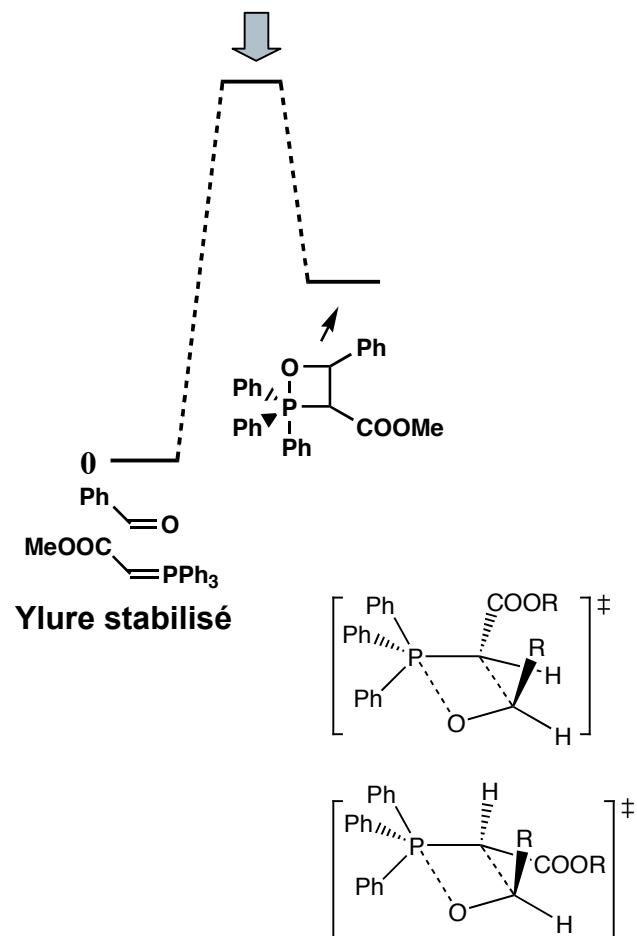
Cycloaddition 2+2
supra-supra autorisée.
Recouvrement non nul entre HOMO et LUMO:
Coefficients entre O et C et P et C différents

1. Phosphore

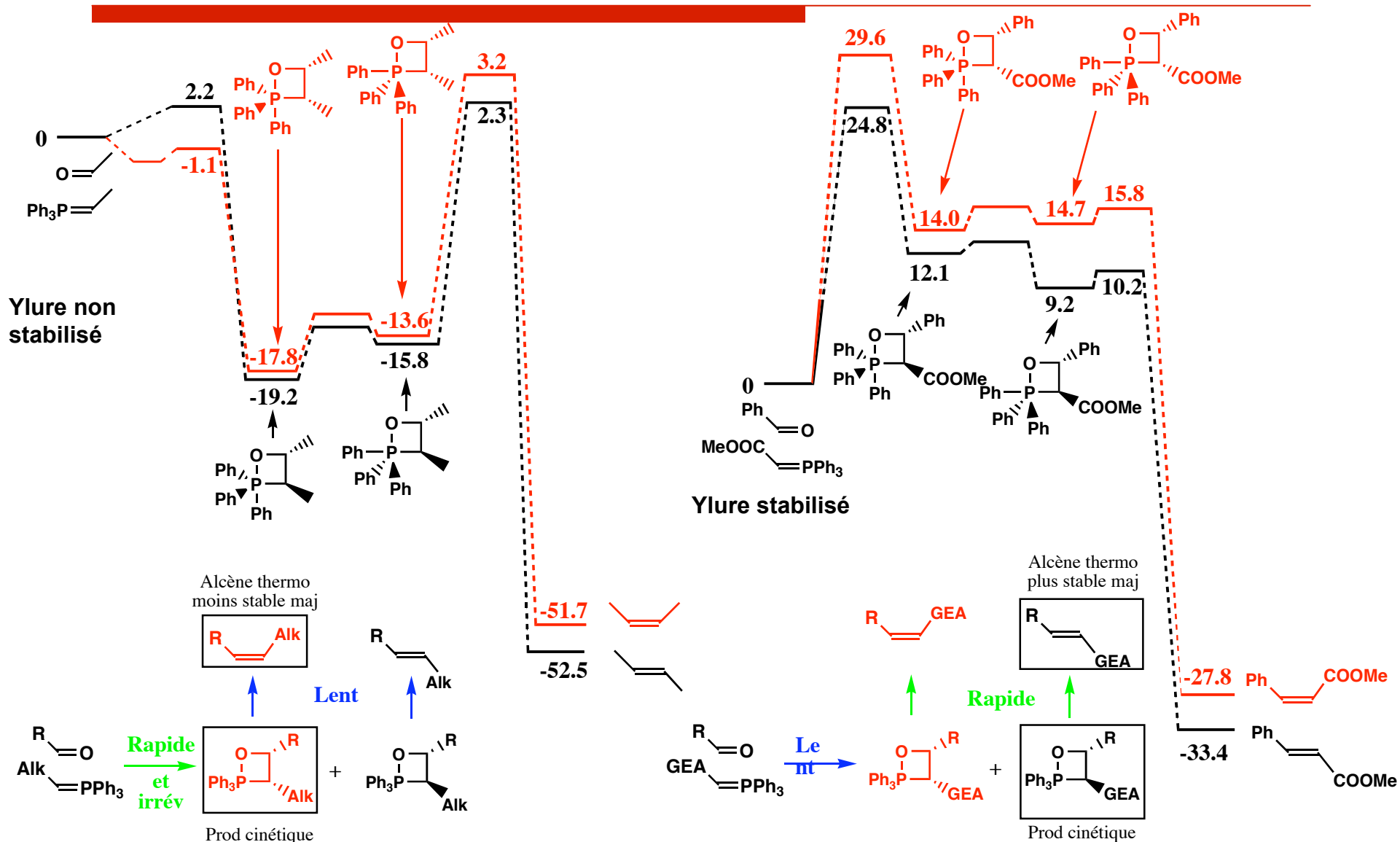
Etat Transition précoce :
P tétraédrique



Etat Transition tardif :
P bipyramide à base triangulaire

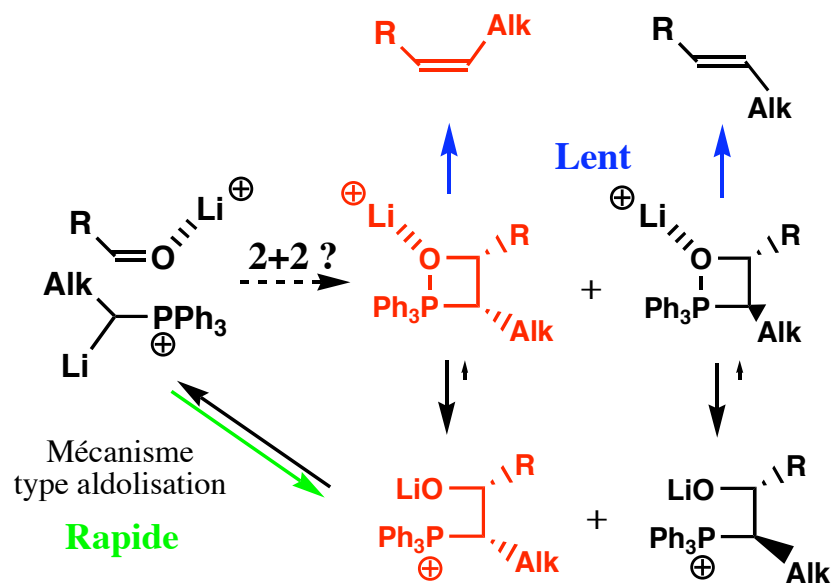


1. Phosphore

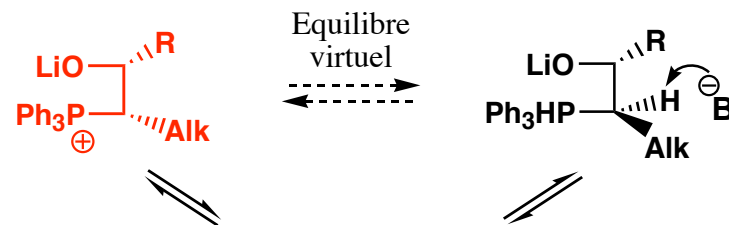


1. Phosphore

□ c) Mécanismes des réactions en présence de Li^+

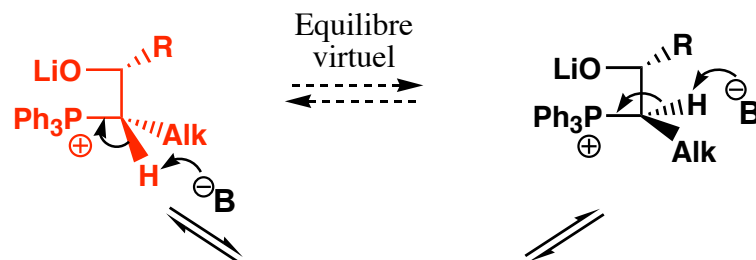


Li^+ influence l'étape qui détermine la stéréochimie
 Li^+ catalyse l'équilibration des β -ines



d) Modification de Schlosser :

Déprotonation des bétaines :

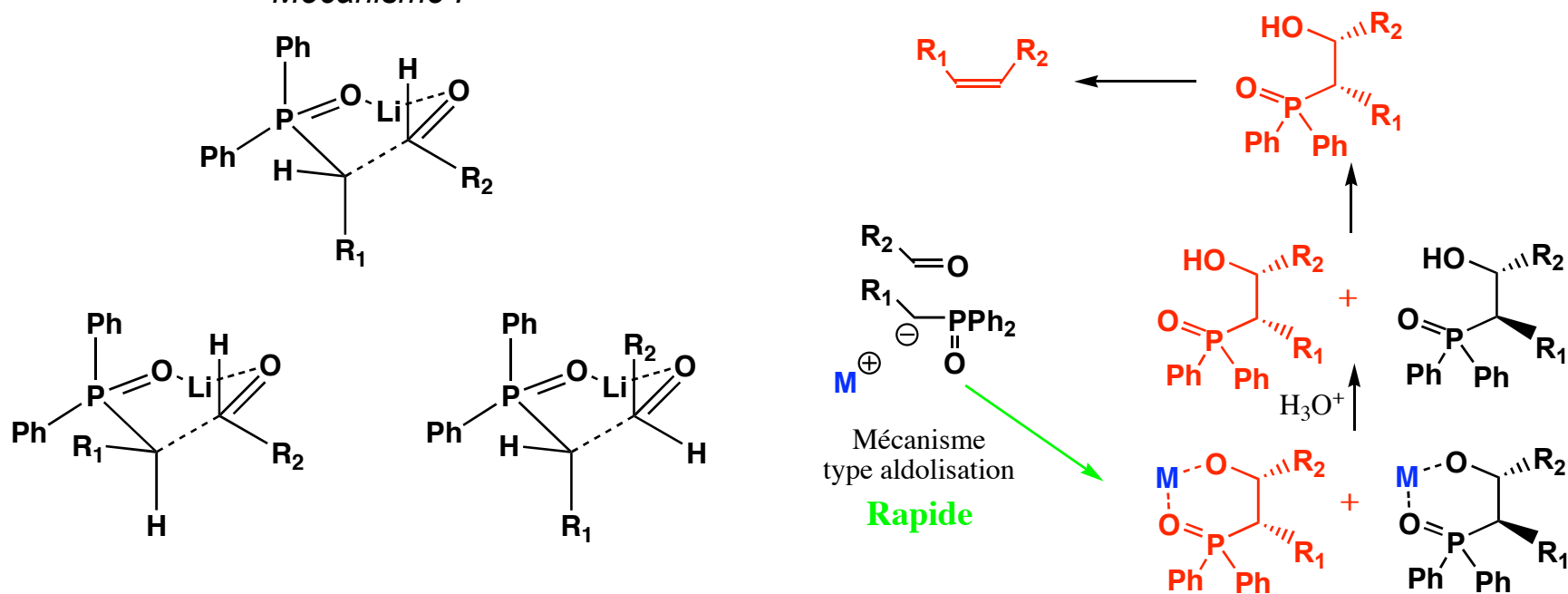


1. Phosphore

■ 1.2.4. Réactions dérivées

□ b) Réaction de Wittig-Horner : oxyde de phosphine

• Mécanisme :



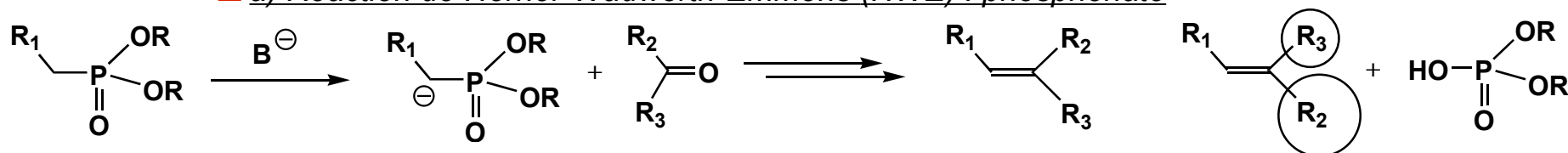
R ₁	R ₂	thermo moins stable/thermo plus stable
Me	Ph	
Et	Ph	
Ph	Me	

M = Li⁺

1. Phosphore

■ 1.2.4. Réactions dérivées

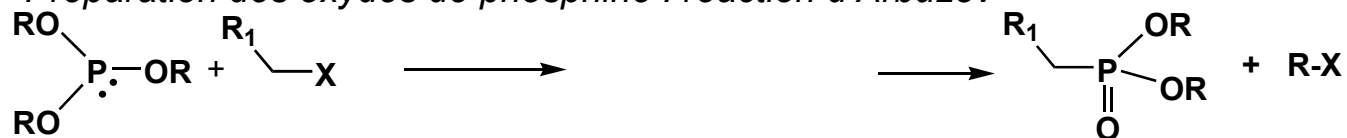
□ a) Réaction de Horner-Wadworth-Emmons (HWE) : phosphonate



Phosphonate

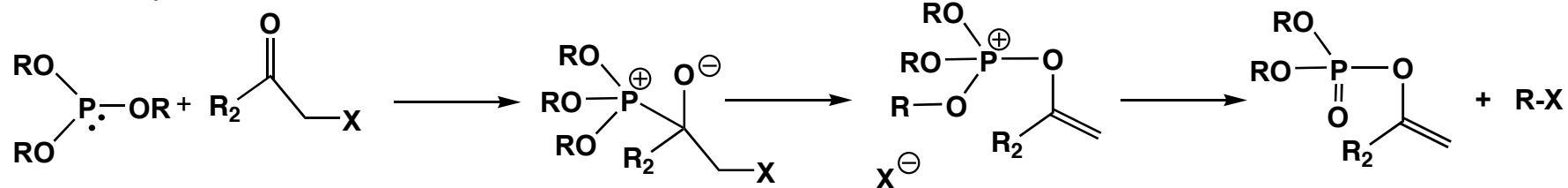
R_1 : GEA, Ar, vinyl, SR

•Préparation des oxydes de phosphine : réaction d'Arbuzov



R : Me, Et

•Réaction parasite : réaction de Perkov



R = R₁ = Me, X = Br

Temp
25
140

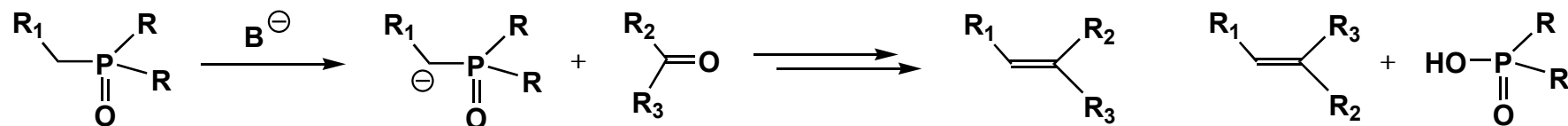
Perkov
90
20

Arbuzov
10
80

1. Phosphore

■ 1.2.4. Réactions dérivées

□ *b) Réaction de Wittig-Horner : oxyde de phosphine*

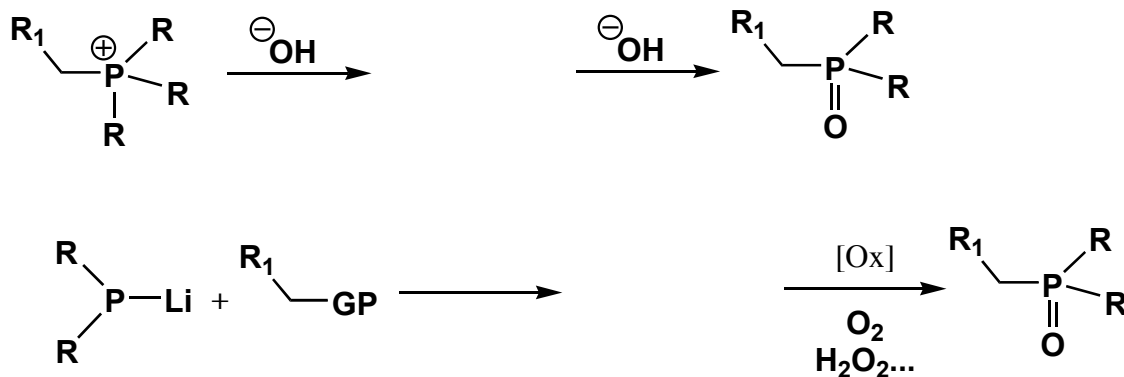


Base forte : Lithiée : BuLi

Non lithiée : NaHMDS, tBuOK

Anion très nucléophile : réagit bien sur aldéhydes et cétones

•Préparation des oxydes de phosphine :

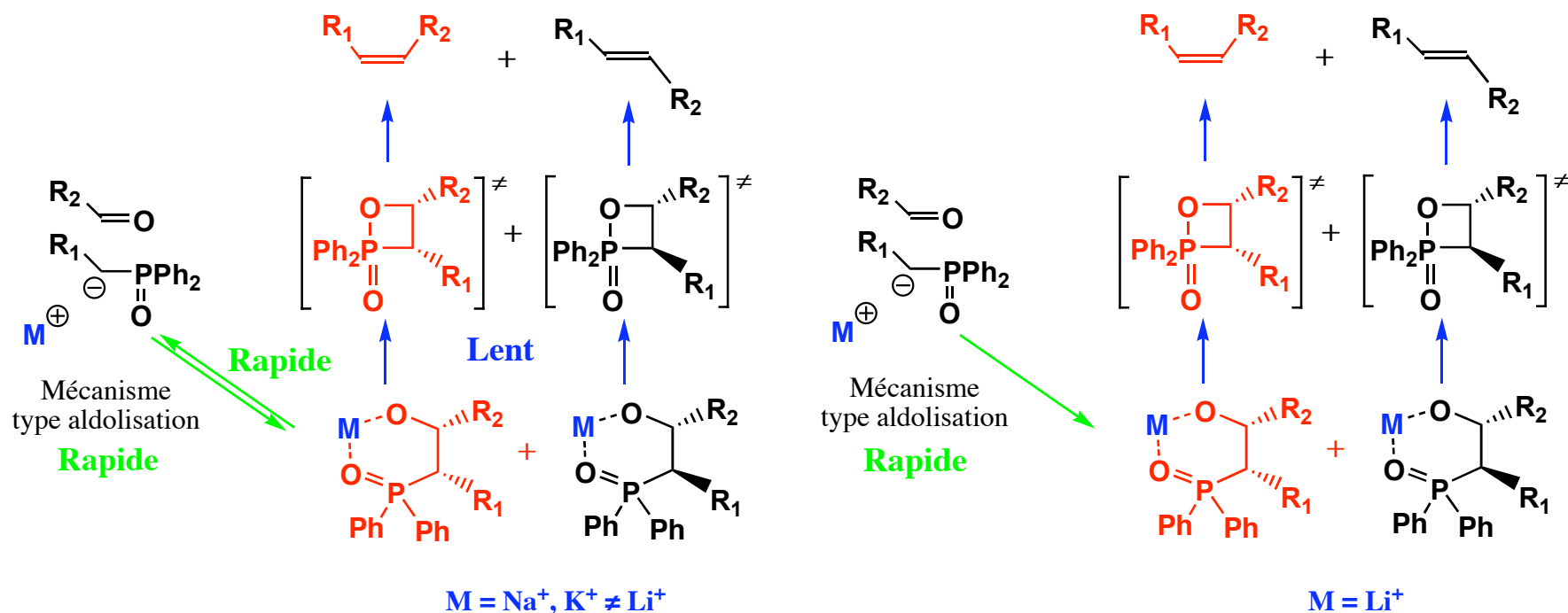


1. Phosphore

■ 1.2.4. Réactions dérivées

□ b) Réaction de Wittig-Horner : oxyde de phosphine

• Mécanisme :

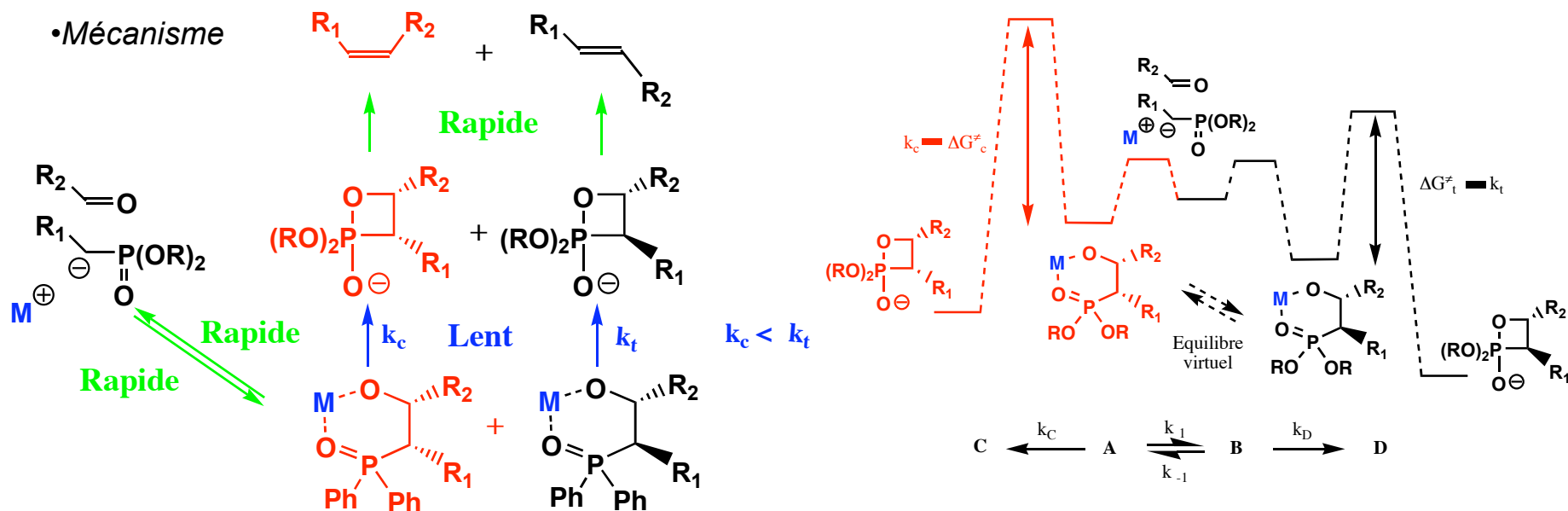


1. Phosphore

■ 1.2.4. Réactions dérivées

□ a) Réaction de Horner-Wadworth-Emmons (HWE) : phosphonate

• Mécanisme

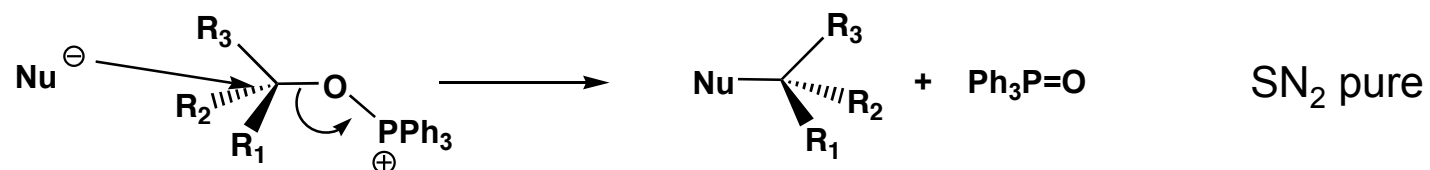


• Influence du groupement alkoxy :

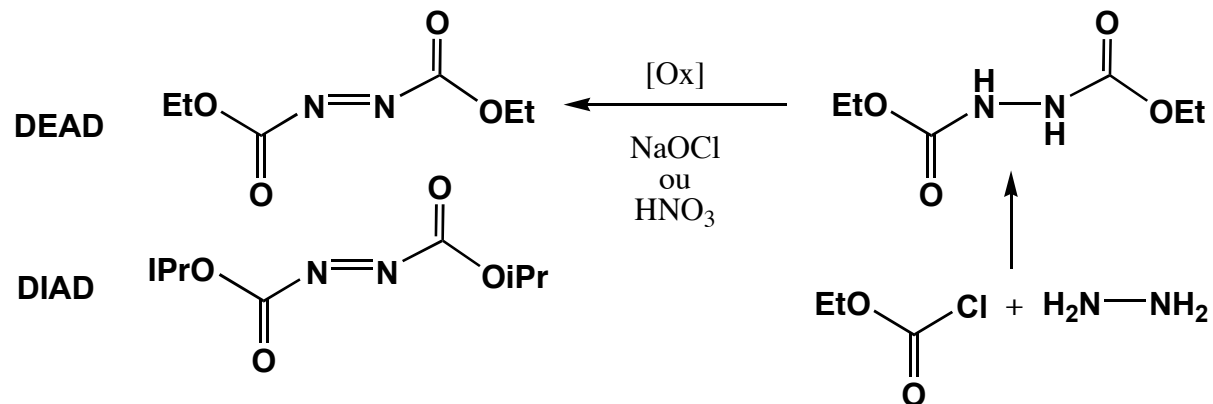
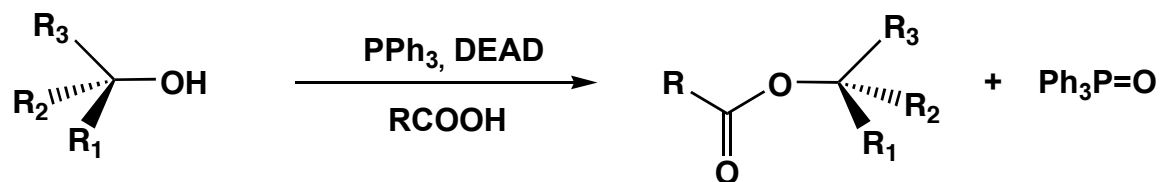


1. Phosphore

□ 1.3. Réaction impliquant un intermédiaire alkoxyphosphonium



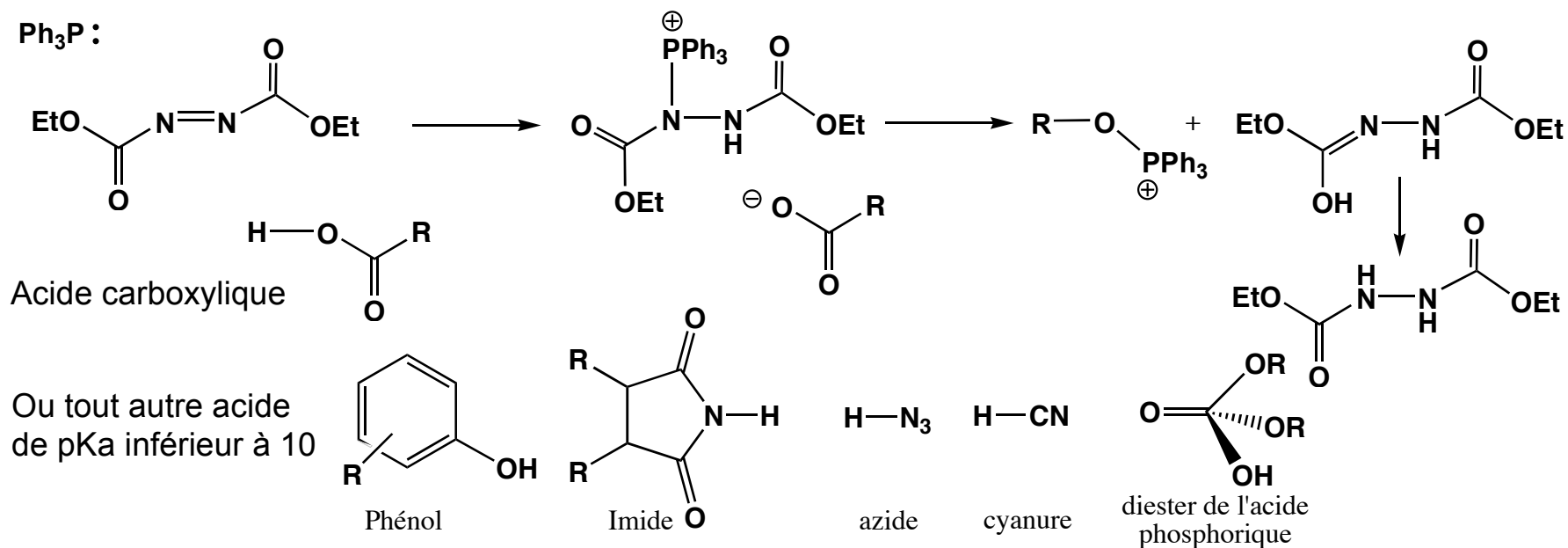
■ 1.3.1. Réaction de Mitsunobu



1. Phosphore

1.3. Réaction impliquant un intermédiaire alkoxyphosphonium

1.3.1. Réaction de Mitsunobu



•Activation du couple PPh_3/DEAD par un électrophile

