


Joule | Mills

Chimie hétérocyclique

| Traduction de Vincent Lafond



 de boeck

 NOTO
VERSION NUMÉRIQUE 

Sommaire

Biographie	v
Abréviations	xii
Introduction à la deuxième édition	xiv
1. Nomenclature des hétérocycles	1
Hétérocycles aromatiques à six chaînons	2
Hétérocycles aromatiques à cinq chaînons	2
Hétérocycles non aromatiques	3
Hétérocycles courts	3
2. Structures des composés hétéroaromatiques	4
Structures du benzène et du naphthalène	4
Structures des pyridines et des pyridiniums	5
Structures des quinoléines et des isoquinoléines	6
Structures des diazines (illustrées sur la base de la pyrimidine)	6
Structures des pyrroles, thiophènes et furanes	6
Structures des indoles	8
Structures des azoles (illustrées sur la base de l'imidazole)	8
3. Types de réaction courants en chimie des hétérocycles	9
Introduction	9
Acidité et basicité	9
Substitution électrophile des molécules aromatiques	10
Substitution nucléophile des molécules aromatiques	13
Substitution radicalaire des hétérocycles	14
Hétérocycle avec liaison métal-carbone utilisé comme nucléophile	15
Génération des hétérocycles avec liaison métal-carbone	16
Diméthylformamide diméthyl-acétal (DMFDMA)	17
Formation et hydrolyse d'imine/énamine	18
Équivalents synthétiques courants des composés carbonylés dans la synthèse de cycles	19
Réactions de cycloaddition	19
4. Le palladium en chimie des hétérocycles	21
Réactions catalysées par le palladium (0) (et réactions analogues)	21
Addition sur les alcènes: la réaction de Heck	26
Réactions de carbonylation	26
Réactions de couplage croisé entre hétéroatomes nucléophiles et halogénures – formation de liaisons carbone-hétéroatome	27
Les triflates comme substrat des réactions catalysées au palladium	27
Mécanismes des catalyses par le palladium (0)	28

Réactions impliquant une palladation électrophile	29
Amination catalysée par le cuivre	30
Sélectivité	31
5. Pyridines	33
Addition électrophile sur l'azote	33
Substitution électrophile sur le carbone	34
Substitution nucléophile	35
Addition nucléophile sur les sels de pyridinium	36
Pyridines C-métallées	37
Réactions catalysées par le palladium (0)	39
Oxydation et réduction	39
Réactions péricycliques	40
Substituants alkyles et acides carboxyliques	40
Substituants oxygénés	41
N-Oxydes	42
Substituants aminés	43
Rétrosynthèse du cycle	43
Synthèse de pyridines à partir de composés 1,5-dicarbonylés	44
Synthèse de pyridines à partir d'un aldéhyde, deux équivalents d'un composé 1,3-dicarbonylé et d'ammoniac	45
Synthèse de pyridines à partir de composés 1,3-dicarbonylés et d'une unité C ₂ N	45
Exercices	47
6. Diazines	48
Addition électrophile sur l'azote	49
Substitution électrophile sur le carbone	49
Substitution nucléophile	50
Substitution radicalaire	52
Diazines C-métallées	52
Réactions catalysées par le palladium (0)	53
Réactions péricycliques	54
Substituants oxygénés	55
N-Oxydes	57
Substituants aminés	57
Rétrosynthèse du cycle	58
Synthèse de pyridazines à partir de composés 1,4-dicarbonylés	58
Synthèse de pyrimidines à partir de composés 1,3-dicarbonylés	58
Synthèse de pyrazines à partir de composés 1,2-dicarbonylés	59
Synthèse de pyrazines à partir de composés α -amino-carbonylés	60
Benzodiazines	60
Exercices	61
7. Quinoléines et isoquinoléines	62
Addition électrophile sur l'azote	62
Substitution électrophile sur le carbone	62
Substitution nucléophile	63
Addition nucléophile sur les sels de quinoléinium/isoquinoléinium	64
Quinoléines et isoquinoléines C-métallées	65
Réactions catalysées par le palladium (0)	65
Oxydation et réduction	66

Substituants alkyles	66
Substituants oxygénés	67
N-Oxydes	67
Rétrosynthèse du cycle	67
Synthèse de quinoléines à partir d'anilines	67
Synthèse de quinoléines à partir d' <i>ortho</i> -aminoaryl cétones ou aldéhydes	68
Synthèse d'isoquinoléines à partir de 2-aryléthylamines	69
Synthèse d'isoquinoléines à partir d'aryl-aldéhydes et d'un acétal d'aminoacétaldéhyde	69
Synthèse d'isoquinoléines à partir d' <i>ortho</i> -alcynylaryl-aldéhydes ou des imines correspondantes	70
Exercices	70
8. Pyryliums, benzopyryliums, pyrones et benzopyrones	71
Sels de pyrylium	71
Électrophiles	71
Addition nucléophile	71
Réactions d'ouverture du cycle des 2 <i>H</i> -pyranes	71
Substituants oxygénés – pyrones et benzopyrones	73
Synthèse de cycles pyryliums à partir de 1,5-dicétones	74
Synthèse de cycles pyran-4-ones à partir de 1,3,5-tricétones	75
Synthèse de cycles pyran-2-ones à partir de 1,3-céto-aldéhydes	75
Synthèse de cycles 1-benzopyryliums, coumarines et chromones	76
Exercices	77
9. Pyrroles	78
Substitution électrophile sur le carbone	78
N-Déprotonation et pyrroles N-métallés	80
Pyrroles C-métallés	80
Réactions catalysées par le palladium (0)	81
Oxydation et réduction	81
Réactions péricycliques	82
Réactivité des substituants	82
Une vie « pigmentée »	82
Rétrosynthèse du cycle	83
Synthèse de pyrroles à partir de composés 1,4-dicarbonylés	83
Synthèse de pyrroles à partir d' α -amino-cétones	83
Synthèse de pyrroles faisant intervenir des isonitriles	84
Exercices	85
10. Indoles	86
Substitution électrophile sur le carbone	86
N-Déprotonation et indoles N-métallés	89
Indoles C-métallés	90
Réactions catalysées par le palladium (0)	91
Oxydation et réduction	92
Réactions péricycliques	92
Réactivité des substituants	93
Substituants oxygénés	94
Rétrosynthèse du cycle	94
Synthèse d'indoles à partir d'arylhydrazones	94
Synthèse d'indoles à partir d' <i>ortho</i> -nitrotoluènes	95
Synthèse d'indoles à partir d' <i>ortho</i> -aminoarylcynes	96

Synthèse d'indoles à partir d' <i>ortho</i> -alkylaryl isonitriles	96
Synthèse d'indoles à partir d' <i>ortho</i> -acylanilides	96
Synthèse d'isatines à partir d'anilines	97
Synthèse d'oxindoles à partir d'anilines	97
Synthèse d'indoxyles à partir d'acides anthraniliques	97
Azaindoles	97
Exercices	98
11. Furanes et thiophènes	99
Substitution électrophile sur le carbone	99
Thiophènes et furanes C-métallés	101
Réactions catalysées par le palladium (0)	102
Oxydation et réduction	102
Réactions péricycliques	103
Substituants oxygénés	104
Rétrosynthèse du cycle	105
Synthèse de furanes et de thiophènes à partir de composés 1,4-dicarbonylés	105
Exercices	106
12. 1,2-Azoles et 1,3-azoles	107
Introduction	107
Addition électrophile sur l'azote	107
Substitution électrophile sur le carbone	109
Substitution nucléophile d'un halogène	110
N-Déprotonation et imidazoles et pyrazoles N-métallés	110
Imidazoles et pyrazoles C-métallés et N-substitués, et thiazoles et isothiazoles C-métallés	111
C-Déprotonation des oxazoles et des isoxazoles	112
Réactions catalysées par le palladium (0)	113
Ylures 1,3-azolium	113
Réductions	114
Réactions péricycliques	114
Substituants oxygénés et aminés	115
Rétrosynthèse des cycles 1,3-azoles	116
Synthèse des thiazoles et des imidazoles à partir des α -halo-cétones	116
Synthèse de 1,3-azoles à partir de composés 1,4-dicarbonylés	117
Synthèse de 1,3-azoles faisant intervenir des tosylméthyl isonitriles	118
Synthèse de 1,3-azoles par déshydrogénation	118
Rétrosynthèse des cycles 1,2-azoles	119
Synthèse de pyrazoles et d'isoxazoles à partir de composés 1,3-dicarbonylés	119
Synthèse d'isoxazoles et de pyrazoles à partir d'alcynes	120
Synthèse d'isothiazoles à partir de composés carbonylés β -amino α,β -insaturés	121
Exercices	121
13. Purines	122
Addition électrophile sur l'azote	124
Substitution électrophile sur le carbone	125
N-Déprotonation et purines N-métallées	125
Oxydation	126
Substitution nucléophile	126
Purines C-métallées par déprotonation directe ou par échange halogène-métal	128

	Réactions catalysées par le palladium (0)	128
	Purines avec substituants oxygénés et aminés	128
	Rétrosynthèse du cycle	130
	Synthèse de purines à partir de 4,5-diaminopyrimidines	130
	Synthèse de purines à partir de 5-aminoimidazole-4-carboxamides	131
	Synthèse <i>one-pot</i>	131
	Exercices	131
14.	Hétérocycles comportant plus de deux hétéroatomes: Azoles supérieurs (5-chaînon) et azines supérieures (6-chaînon)	132
	Azoles supérieurs	132
	Introduction	132
	Azoles supérieurs comportant l'azote comme unique hétéroatome intracyclique: triazoles, tétrazoles et pentazole	132
	Benzotriazole	136
	Azoles supérieurs comportant aussi du soufre ou de l'oxygène dans le cycle: oxa- et thiadiazoles	137
	Azines supérieures	139
	Exercices	142
15.	Hétérocycles avec jonction de cycles sur un atome d'azote (azote en tête de pont)	143
	Introduction	143
	Indolizine	144
	Azaindolizines	144
	Synthèse des indolizines et azaindolizines	146
	Quinoliziniums et quinolizinones	147
	Hétéropyrrolizines (pyrrolizines contenant des hétéroatomes supplémentaires)	148
	Cyclazines	148
	Exercices	149
16.	Hétérocycles non aromatiques	150
	Introduction	150
	Cycles à trois chaînon	150
	Cycles à quatre chaînon	153
	Cycles à cinq et six chaînon	153
	Synthèse des cycles	155
17.	Les hétérocycles dans la nature	158
	Acides α -aminés hétérocycliques et substances apparentées	158
	Vitamines et co-enzymes hétérocycliques	159
	Le porphobilinogène, pour une vie « pigmentée »	162
	L'acide désoxyribonucléique (ADN), le stockage de l'information génétique, et l'acide ribonucléique (ARN), son messager	163
	Métabolites secondaires hétérocycliques	165
18.	Les hétérocycles en chimie médicinale	167
	La pharmacochimie, ou comment fonctionnent les médicaments	167
	La recherche de médicaments	168
	Le développement de médicaments	169
	Les neurotransmetteurs	169

L'histamine	170
L'acétylcholine (ACh)	171
Les agents anticholinestérase	172
La 5-hydroxytryptamine (5-HT) (sérotonine)	172
L'adrénaline et la noradrénaline	173
Autres médicaments cardiovasculaires importants	173
Les médicaments agissant spécifiquement sur le SNC	173
Autres inhibiteurs enzymatiques	174
Les anti-infectieux	176
Les antiparasitaires	176
Les antibactériens	176
Les antiviraux	177
Les anticancéreux	178
La photochimiothérapie	179
19. Présence et applications des hétérocycles dans la vie quotidienne	180
Introduction	180
Teintes et pigments	180
Polymères	181
Pesticides	182
Explosifs	184
Alimentation et boisson	186
Chimie hétérocyclique de la cuisson	187
Colorants alimentaires naturels et synthétiques	190
Arômes et parfums	190
Toxines	192
Électricité et électronique	193
Index	195

Joule | Mills

Chimie hétérocyclique

Les hétérocycles sous tous les angles

Cet ouvrage aborde de façon concise et systématique tous les aspects de la chimie des hétérocycles, de la nomenclature aux applications pharmaceutiques et dans la vie quotidienne.

La chimie des hétérocycles est un élément central de la chimie organique et de la biochimie, qui repose sur un ensemble de structures spécifiques : des composés organiques de structure cyclique contenant au moins un hétéroatome (le plus souvent l'azote, l'oxygène ou le soufre).

Les principales réactions des hétérocycles

La nomenclature, la structure et les principales réactions des hétérocycles font l'objet des premiers chapitres. Un chapitre a été dédié à chaque grande famille d'hétérocycle (pyridines, diazines, quinoléines, pyrroles, indoles, furanes, thiophènes, azoles et purines) ; la chimie et la rétro-synthèse y sont abordées de façon systématique.

Bien que cet ouvrage soit centré sur les composés aromatiques, un chapitre est dédié aux composés hétérocycliques non aromatiques.

Les différents domaines d'application des hétérocycles

Cet ouvrage riche en illustrations et en exemples aborde les différents domaines d'application des hétérocycles comme les principes d'action des médicaments ou des toxines, l'électronique, les explosifs, les polymères, les pigments et les colorants alimentaires. L'utilisation de la couleur dans les schémas réactionnels met l'accent sur les éléments impliqués et permet une assimilation et une compréhension rapides des concepts traités. De nombreux exercices permettent aux étudiants d'éprouver leurs connaissances.

- Présentation claire et synthétique
- Applications concrètes : des médicaments à la vie quotidienne
- Utilisation de la couleur pour mettre l'accent sur les éléments impliqués
- Nombreux exercices


Traduction de la 2^e édition anglaise

Vincent Lafond est ingénieur chimiste et docteur en chimie des matériaux. Il officie depuis plusieurs années comme traducteur professionnel, spécialisé dans différents domaines de la chimie industrielle (extraction minière, pétrochimie, analyse).



<http://noto.deboeck.com> : la version numérique de votre ouvrage

- 24h/24, 7 jours/7
- Offline ou online, enregistrement synchronisé
- Sur PC et tablette
- Personnalisation et partage

 de boeck

ISBN : 978-2-8041-8812-2



9 782804 188122

JOULE