

QUELQUES CONCEPTS DIRECTEURS DE LA CHIMIE ORGANIQUE

Pierre Laszlo




ÉCOLE POLYTECHNIQUE

ellipses

TABLE DES MATIÈRES

L'usuel : répertoire de réactions..... 5

1.1.	Formation d'une nouvelle liaison carbone-carbone	6
1.2.	Basicité et nucléophilie, nucléofuges	7
1.3.	Portrait : Vlado Prelog	8
1.4.	Protection-régénération	9
1.5.	La molécule de vanilline	10
1.6.	Réactifs réducteurs	11
1.7.	Oxydants : oxydation de Swern	12
1.8.	Époxydation	15
1.9.	Outil pour la pensée : le pousse-électrons	16
1.10.	Vignette historique : Brown ou Brown ?	17
1.11.	Résumé	19
1.12.	Glossaire	20

Activation et contrôles 21

2.1.	Le concept d'activation.....	22
2.2.	Exemple d'activation en réaction de Michael	23
2.3.	Sélectivités dans l'addition aldol	25
2.4.	Portrait : David A. Evans	26
2.5.	La molécule de MTBE	27
2.6.	Hydrogénation stéréosélective	28
2.7.	Outil pour la pensée : connectivité.....	29
2.8.	Vignette historique : un four solaire avant la lettre	31
2.9.	Sélectivités dans la synthèse de la multistriatine ...	32
2.10.	Résumé	34
2.11.	Glossaire.....	35

Effets orbitaux et stéréoelectroniques..... 37

3.1.	Effet anomère	38
3.2.	Interaction à deux électrons, stabilisante ou labilisante	39
3.3.	Angles d'attaque	42
3.4.	Application : cation diméthylcyclopropylcarbinyle	44
3.5.	Radicaux en série aromatique et réduction de Birch	47
3.6.	Accélération de la transposition de Cope	51
3.7.	Portrait : George A. Olah	52
3.8.	Molécule : adamantane	54
3.9.	Outil pour la pensée : la mésomérie	55
3.10.	Vignette historique : origine du terme « chimie physique »	56
3.11.	Résumé	57
3.12.	Glossaire.....	58

Organisation de l'espace et stéréosélectivité.. 59

4.1.	Sélection d'un demi-espace	60
4.2.	Notation des faces énantiotopiques	60
4.3.	Mettre une convexité.....	60
4.4.	Stéréosélectivité d'une addition enzymatique	62
4.5.	Portrait : K. Barry Sharpless	62
4.6.	La molécule de quinine	64
4.7.	Dihydroxylation énantiosélective	65
4.8.	Outils pour la pensée : modélisation moléculaire	68
4.9.	Polymères stéréoréguliers et catalyse de leur formation	69

4.10. Vignette historique : Ampère et les formes représentatives des molécules	71
4.11. Chemzymes	73
4.12. Résumé	74
4.13. Glossaire	74
Trois grandes réactions	77
5.1. Présentation	78
5.2. Réaction de Wittig	78
5.3. Applications de la réaction de Wittig	81
5.4. Améliorations de la réaction de Wittig	83
5.5. Portrait : William N. Lipscomb	85
5.6. Molécule : le rétinol	86
5.7. Époxydation énantiosélective	87
5.8. Hydrocarbonylation	90
5.9. Outil pour la pensée : raisonnement mécanistique	91
5.10. Vignette historique : C.S. Peirce	93
5.11. Résumé	94
5.12. Glossaire	95
L'analyse rétrosynthétique	97
6.1. Définitions : synthon et rétrotransformation	98
6.2. Synthons donneurs et accepteurs	98
6.3. Choix de la meilleure déconnexion	100
6.4. Choix entre diverses voies d'accès : les acides saragossiques	103
6.5. Portrait : Gilbert Stork	111
6.6. Molécule : le squalène	111
6.7. Outil pour la pensée : la transférabilité	112

6.8.	La synthèse du dodécaédrane	114
6.9.	Résumé	115
6.10.	Glossaire	115

Inférences spectroscopiques..... 117

7.1.	La détermination de structure	118
7.2.	Caractérisation d'une molécule	120
7.3.	Équivalences	124
7.4.	Relations de proximité	125
7.5.	Aspects dynamiques	130
7.6.	Portrait : Richard E. Smalley	132
7.7.	Molécule : C ₆₀	133
7.8.	Outil pour la pensée : régressions linéaires	134
7.9.	Vignette historique : la découverte de l'argon	135
7.10.	Résumé	136
7.11.	Glossaire	137

Biomimétismes 139

8.1.	Visée de la chimie biomimétique	140
8.2.	Anticorps catalytiques	140
8.3.	Enzymes au service de la chimie	146
8.4.	Synthèse biomimétique	148
8.5.	Portrait : Nakanishi Koji	149
8.6.	Une molécule : la progestérone	151
8.7.	Outil pour la pensée : l'heuristique	152
8.8.	Vignette historique, architectures à la Buckminster Fuller	153
8.9.	Biominéralisation et matériaux biomimétiques ...	154
8.10.	Résumé	156
8.11.	Glossaire	157

Transposition, étape-clé159

9.1. Introduction	160
9.2. Transpositions de Cope et Claisen	160
9.3. Cope et Claisen en tandem	161
9.4. Claisen, variante ortho ester	164
9.5. aza-Cope et Mannich en tandem	165
9.6. Portrait : J.W. Cornforth	171
9.7. La molécule de bullvalène	172
9.8. Analyse stylistique	172
9.9. Outil pour la pensée : relations d'énergie libre.....	174
9.10. Vignette historique : comment les nommer ?	175
9.11. Résumé	176
9.12. Glossaire.....	176

Figures obligées179

10.1. Nécessités industrielles	180
10.2. Art pour l'art	182
10.3. Synthèses du longifolène : Corey, Oppolzer et Fallis.	182
10.4. Taxol, diversité des approches ?	185
10.5. Portrait : Stuart L. Schreiber	188
10.6. Taxol suivant Fallis	189
10.7. Molécule : taxol®	192
10.8. Taxol suivant Holton	193
10.9. Vignette historique : Descartes et la chimie.....	196
10.10. Taxol suivant Nicolaou	197
10.11. Résumé	199
10.12. Glossaire.....	200