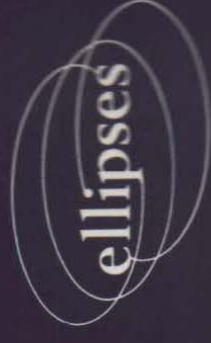


RÉSONANCES DE LA SYNTHÈSE ORGANIQUE

exemples et illustrations

Pierre LASZLO



ÉCOLE POLYTECHNIQUE

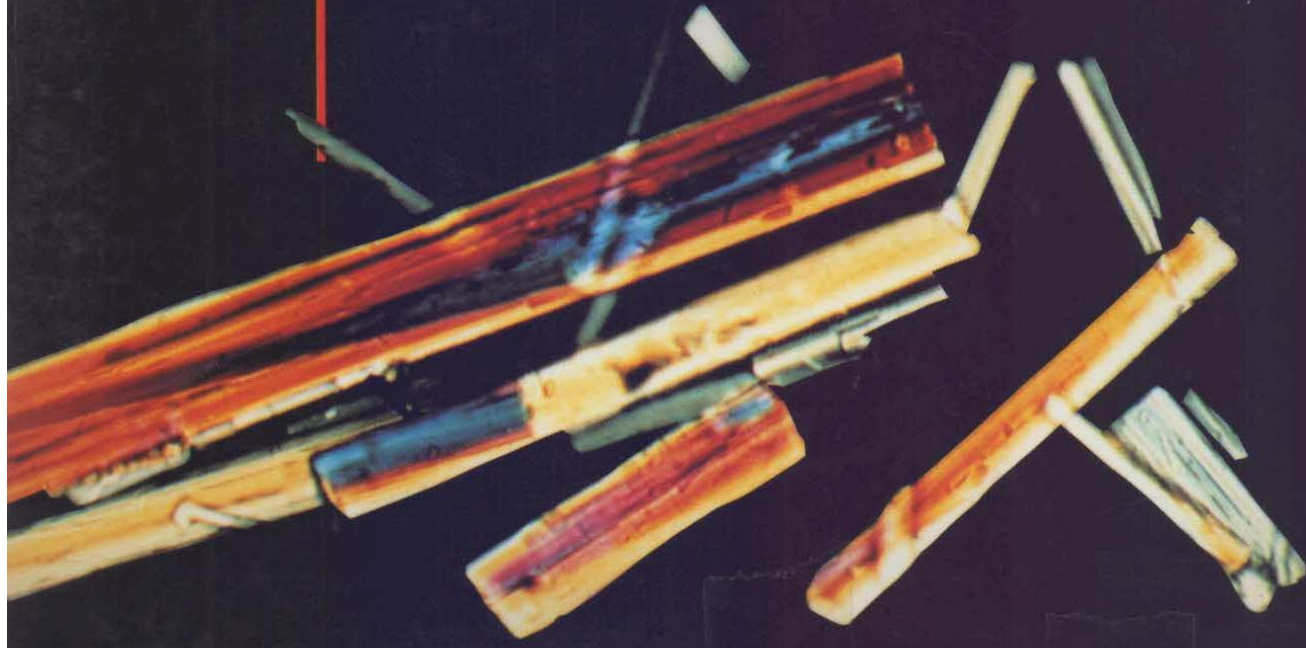


TABLE DES MATIÈRES

CHAPITRE I	Le groupement carbonyle. Addition, addition-fragmentation	11
1.	Armes chimiques des insectes	11
2.	Activité biologique et chiralité	11
3.	Chimie et finance	12
4.	Fabrication du plexiglas	13
5.	Accessibilité et sélectivité	14
6.	Utilisations biochimiques des bases de Schiff	15
7.	Mécanisme de la vision	18
8.	La vision des couleurs	20
9.	Furtivité, nouvelle manière	21
10.	Les polyamides	22
CHAPITRE II	Le groupement carbonyle. Énolisation. Condensation de Michael	23
1.	Humer un émol	23
2.	Dans la mouvance des émolates	24
3.	Produits chimiques d'importance majeure pour l'industrie : formaldéhyde	24
4.	Le miracle de San Gennaro	25
5.	La bakélite	25
6.	Une substance naturelle a carbonyle α,β -insaturé	26
7.	Étude en rouge	27
8.	Comment le vivant améliore une basicité	29
9.	Utilisation de la réaction de Michael à des synthèses de stéroïdes	30
10.	Un bel effet de solvant, dans l'annulation de Robinson	30
11.	Séréosélectivité dans l'annulation de Robinson	32
12.	Application de l'annulation de Robinson à la synthèse industrielle (Roussel-Uclaf) de l'oestrone	33
13.	Le sacrilège des hosties ensanglantées	33
CHAPITRE III	Le groupement carbonyle. Condensation aldol	35
1.	Reconnaissance de fragments moléculaires synthétisables par réaction aldol	35
2.	Paternité musicale de la réaction aldol	36
3.	Utilisations industrielles du benzène	37
4.	Une application industrielle de la réaction aldol	37
5.	Autre grande application industrielle de la réaction aldol	38
6.	Réaction aldol et grande synthèse organique	39
7.	Synthèse d'un aphrodisiaque	41
8.	Condensation aldol et résistance mécanique des ligaments	42
9.	Produits chimiques d'importance majeure pour l'industrie : acétate de vinyle	43
10.	Déficience en thiamine et syndrome de Korsakov	43
11.	De l'exploration sous-marine aux biotechnologies	45
CHAPITRE IV	Quelques solutions au problème de la sélectivité (chimio, régio, stéréo)	47
1.	Mode d'action de la fumarase	47
2.	Comment on fabrique un zombie	48
3.	Un grain d'artificiel (Roald Hoffmann)	52
CHAPITRE V	Protection et régénération. Exemple des groupements alcool et carbonyle. Le renversement de polarité	59
1.	Déplacement nucléophile dans une molécule à carbonyle très réactif	59
2.	Le début de la synthèse du longifolène par Corey	60
3.	Protection d'un carbonyle dans une synthèse industrielle	61
4.	Mécanisme de la formation enzymatique d'acétone	62
5.	L'odeur du jasmin	63
6.	Naturel / artificiel	63
7.	Synthèse de cétones cycliques par la méthode aux dithianes	64
CHAPITRE VI	L'activation	65
1.	Stable (Roald Hoffmann)	65
2.	Explosifs nitrés	72
3.	Déstabilisation de l'état initial : catalyse par transfert de phase	73
4.	La bioluminescence, ou la communication dans le monde du silence	73
5.	Chimioluminescence, ou comment déterminer la présence du fer	75
6.	Étude en jaune	75
7.	Stabilisation de l'état final : éthers d'énols silylés	76
8.	Catalyse biologique des réactions organiques	77
9.	Activation des hydrocarbures saturés	79
CHAPITRE VII	Construction de cycles	81
1.	Régiosélectivité de la réaction de Diels-Alder (I)	81
2.	Régiosélectivité de la réaction de Diels-Alder (II)	82

3. Diénophiles activés par tension de cycle	83
4. Diels-Alder avec ouverture de l'adduit	84
5. Utilité synthétique de la réaction de Diels-Alder, suivie d'une autre réaction de Diels-Alder	85
6. Étape d'une synthèse de la morphine	85
7. Autres utilisations de Diels-Alder dans de grandes synthèses	86
8. Contrôle stéréochimique dans la réaction de Diels-Alder	87
9. Diels-Alder en style rétro	88
10. Benzocyclopropène	88
11. L'oiseau-toxique	88
12. Synthèse d'un poison du café	89
13. Synthèse biomimétique de la photo daphnyphylline	90
CHAPITRE VIII Aménagement fonctionnel : substitutions	
1. Allongement d'une chaîne carbonée	91
2. Début de la synthèse d'un poison	92
3. Activation d'un carbonyle par substitution	92
4. Le gaz moutarde	93
5. Les colles époxy	93
6. Un réactif biologique de méthylation	94
7. Chimiotaxisme des bactéries, ou le 100 microns nage libre	94
8. Substitution avec participation et transposition	96
9. Alkylation énantiosélective, par les oxazolines	97
10. Obtention d'acides aminés α -alkyles	98
CHAPITRE IX Aménagement fonctionnel : réductions	
1. Accès à un annuène aromatique	99
2. Sélectivité dans l'hydrogénation catalytique des doubles liaisons	99
3. Utilisation industrielle du catalyseur de Lindlar : rétinoides	100
4. Comparaison entre deux procédés d'hydrogénation	100
5. Stéréosélectivité dans la réduction de Birch	101
d'une double liaison C=C	101
6. Exemples d'hydrogénation catalytique industrielle	102
7. Hydrogénation catalytique énantiosélective	103
8. Quelques applications de la réduction de Birch	104
9. Sélectivités dans les réductions par les hydrures	105
10. Stéréosélectivité dans la réduction par les hydrures métalliques	106
11. Augmenter la productivité des vers a soie	107
CHAPITRE X Aménagement fonctionnel : oxydations	
1. Oxydations par SeO_2 de liaisons C-H activées	113
2. Amélioration de l'oxydation allylique par SeO_2	114
3. Oxydation du propène en acroléine	114
4. Oxydation de l'éthylène en oxyde d'éthylène	115
5. Sélectivités dans l'époxydation	115
6. L'époxydation énantiosélective de Sharpless	116
7. Dihydroxylation énantiosélective d'oléfines	119
8. Sélectivités dans l'ozonolyse	120
9. Oxydation sélective des alcools	121
10. Oxydation biologique des alcools	121
11. Et l'enzyme tourne la difficulté	122
12. Production d'acétaldéhyde par oxydation d'éthylène	123
13. Un goût de terre dans la bouche	124
CHAPITRE XI Additions et éliminations	
1. Polyéthylènes	125
2. De quelques additions industrielles à l'éthylène	126
3. Le marché de quelques matières plastiques	129
4. Le vieillissement des vins	131
5. Diatomiques aux multiples fonctions physiologiques	132
6. L'odeur des roses	133
7. Utilisation d'halohydrines en synthèse	134
8. Une étape dans la synthèse de la quinine par Woodward	135
9. Le style de R.B. Woodward (1917-1979)	135
10. Halogénéation, suivie de déshydrohalogénéation	137
11. Déshydrohalogénéation évitant l'épimérisation	138
12. Sélectivité dans l'hydroboration	138
13. Le début d'une synthèse de l'ebvrol	140
14. De nouveaux réactifs électrophiles utiles	140
15. Addition du tétrachlorure de tellure	142
CHAPITRE XII Aménagement fonctionnel : conversion de carbonyles en oléfines par la réaction de Wittig	
1. Contrôle de la stéréochimie du produit	143
2. Autre voie d'accès aux sels de phosphonium	146
3. Une alternative non-énolisante à la réaction de Wittig	147
4. Utilisation industrielle de la réaction de Wittig	148
5. Autre utilisation industrielle de la réaction de Wittig	148
6. Synthèse de phéromones	149
7. Autre synthèse de phéromone par la réaction de Wittig	150
8. Synthèse énantiospécifique de la frontaline	151

CHAPITRE XIII Transpositions	153
1. Formation du cyclobutène	153
2. Migrations-1,2	154
3. Contraction de cycles, par traitement d'oléfines au trinitrate de thallium	155
4. L'arôme du tabac de Virginie	156
5. Des petites grenouilles qui font un effet boeuf : ou à quoi sert la transposition de Beckmann	157
6. Quelques utilisations de la réaction de Ramberg et Bäcklund	159
7. Création de petits cycles par transposition	160
8. Les grands de la chimie mondiale	161

CHAPITRE XIV Synthons-synthons donneurs	161
1. La synthèse du sinensal- α par Büchi	161
2. Le début de la synthèse du cafestol par Corey	162
3. Synthèse d'un insecticide naturel	163
4. Michael énantiosélective	164
5. Fines guêpes	164
6. Chimie de C1	166
7. Servitude et grandeur biotechnologiques	169
8. Les Français et leur cœur	170

CHAPITRE XV Synthons accepteurs	171
1. Finesses structurales et activité biologiques: le méthotrexate	171
2. Variations fonctionnelles sur un thème structural	173
3. L'industrie des parfums et des saveurs	174
4. Synthèse industrielle de la L-DOPA	175
5. Synthèses biomimétiques de stéroïdes	176

CHAPITRE XVI Analyse rétrosynthétique	179
1. Rétrosynthèse symétrisante	179
2. Utilité des connexions dans les raisonnements rétrosynthétiques	180
3. Contrôle stéréochimique par un groupement auxiliaire	181
4. Rétrosynthèse oxydante	182
5. Protéger nos forêts. Synthèse de la frontaline racémique	183

APPENDICE C60

Préhistoire	185
Auto-assemblage	185
Homologues supérieurs	185

INDEX	189
--------------------	-----

Symétrie et structure	186
Complexes organométalliques	186
Composés d'inclusion	186
Conductivité et supraconductivité	187
Des roches à l'espace interstellaire	187
Et au delà ?	188