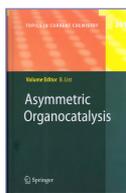


Livres



Asymmetric organocatalysis

Série « Topics in current chemistry »
(vol. 291)

B. List (ed)
460 p., 262,70 €
Springer, 2010

L'engouement rencontré par le domaine de la catalyse organique durant cette dernière décennie a conduit à des développements considérables de cette thématique.

Un catalyseur organique est une molécule exclusivement organique qui assiste une réaction par la donation ou l'abstraction d'électrons ou de protons, soit directement à un ou plusieurs substrats, soit dans l'état de transition. Selon leur rôle, il est pratique de diviser les catalyseurs organiques en quatre catégories : les catalyseurs acides ou bases de Brønsted, et les catalyseurs acides ou bases de Lewis.

Cet ouvrage comporte neuf chapitres de revues organisés selon le type de catalyseur organique impliqué. Ainsi le premier chapitre traite de l'approche, par chimie théorique, des organocatalyseurs assistant les transformations par liaison hydrogène en présentant d'abord la contribution de la liaison hydrogène dans l'acte catalytique, puis en donnant des exemples précis (dédoublément cinétique dynamique d'azalactones, bifonctionnalités des thiourées, accélération de l'époxydation d'oléfine en milieu alcools fluorés et réaction d'hétéro-Diels-Alder assistée par le TADDOL).

Le second chapitre traite du vaste domaine de la catalyse *via* la formation d'énamines (50 réactions concernées, 1 000 catalyseurs, plus de 1 000 exemples). Ainsi la réaction réversible d'amines chirales primaires ou secondaires avec des aldéhydes ou cétones énolisables produit les énamines chirales intermédiaires nucléophiles qui donnent lieu à des transformations stéréosélectives. Les exemples relèvent de l'aldolisation et réactions apparentées, de la réaction de Mannich, des additions conjuguées, de l'hétérofonctionnalisation (halogène, oxygène, azote) en α d'un C=O, des procédés domino et de la synthèse totale. Mais il reste encore des challenges !

Le chapitre suivant présente les applications des catalyseurs carbènes *N*-hétérocycliques (NHC). Le développement des catalyseurs et leurs propriétés nucléophiles sont décrits en introduction. Les exemples revus sont la condensation benzoïne, la réaction de Stetter (inter- et intramoléculaire ainsi que son application en synthèse totale), les réactions redox, les réactions de transestérification telles que la polymérisation par ouverture de cycle et les additions nucléophiles (aziridines, époxydes, trifluorométhylation d'aldéhydes et d'imines, additions de Michael et d'aza-Morita-Baylis-Hillman). Les challenges à relever sont liés à la tolérance aux groupements fonctionnels, à la fréquence et au nombre de rotation des catalyseurs et à la diversité de substrats.

La quatrième revue décrit les applications des catalyseurs bases de Brønsted et des catalyseurs bifonctionnels comportant à la fois une fonction base de Brønsted et un site d'activation par liaison hydrogène. Cette approche permet d'activer à la fois le nucléophile et l'électrophile. Les exemples donnés sont classés par famille de catalyseurs : alcaloïdes de *Cinchona*, alcaloïdes de *Cinchona* modifiés par des thiourées pour les additions conjuguées, diamines chirales pour les additions conjuguées, la réaction de Mannich et le dédoublement cinétique dynamique, les guanidines chirales pour les additions conjuguées et la réaction de Diels-Alder. La revue qui suit reporte les catalyseurs organiques appliqués spécifiquement à l'époxydation des oléfines ; il s'agit de cétones et de sels d'iminium chiraux. Les sources de chiralité des cétones sont les dérivés du binaphtyl, les ammoniums, les bicyclo[3.2.1]octane, les carbohydrates et les carbocycles. Pour ce qui est des sels d'iminium, les briques chirales sont issues des dihydroisoquinolines, binaphtylazépines, biphenylazépines et des sels d'iminiums acycliques. L'époxydation d'oléfines *trans*, trisubstituées, *cis* et tétrasubstituées a pu être menée avec d'excellentes énantiosélectivités.

Un chapitre est consacré spécifiquement aux réactions de transfert d'acyle assistées par des catalyseurs amines, alcools et phosphines chiraux. Les exemples sont organisés suivant les classes de catalyseurs.

Puis il s'agit de couvrir la formation d'ions iminiums chiraux à partir d'amines chirales primaires et secondaires qui permettent d'activer des aldéhydes et des cétones α,β -insaturés pour des réactions de cycloadditions et

d'additions conjuguées. Une partie importante est dédiée aux catalyseurs iminiums chiraux associés à des anions achiraux. Puis la contribution de sels d'iminium combinant soit un cation chiral et un anion chiral, soit un cation achiral et un anion chiral sont aussi décrits.

La revue qui fait le point sur l'application d'acides de Lewis purement organiques inclut aussi des acides de Lewis achiraux. Ce domaine est moins étudié que les autres bien qu'il présente un potentiel important. Les réactions assistées par des composés siliciés cationiques ou comportant un intermédiaire à silicium hypervalent, souvent généré par réaction avec une base de Lewis chirale, sont très diverses : réaction de Diels-Alder, réaction de Mukaiyama, allylation d'aldéhydes, ouverture d'époxydes, réaction de Friedel-Crafts et cycloadditions. Pour ce qui concerne les sels de phosphonium, seuls des exemples de catalyse achirale sont reportés : Diels-Alder, réaction aldol de Mukaiyama et de Michael, addition de TMSCN sur aldéhydes et cétones, réaction de Baylis-Tillman. Pour ce qui est des catalyseurs basés sur des carbocations, les travaux récents sont relatifs à l'utilisation de liquides ioniques à température ambiante.

Le dernier volet reporte les recherches sur les acides de Brønsted chiraux. Ce chapitre est organisé autour des quatre familles de catalyseurs chiraux que sont les acides phosphoriques, les *N*-triflyl phosphoramides, les acides carboxyliques et les acides sulfoniques. C'est un domaine de la catalyse organique très populaire et de très nombreuses transformations organiques impliquant la formation de liaisons C-C, C-N, C-H, C-O et C-P ont été assistées par ces catalyseurs. Le champ d'application des acides phosphoriques est vaste mais requiert des substrats activés. Les *N*-triflyl phosphoramides chiraux sont en mesure d'assister la transformation de substrats moins réactifs. Les acides carboxyliques sont impliqués dans des transformations relativement spécifiques. Les challenges sont liés à l'activation de substrats peu activés comme les cétones non activées et les oléfines simples, ainsi qu'à leur contribution dans des réactions multicomposants et des réactions en cascade.

L'organisation de l'ouvrage sous forme de revues permet de donner pléthore d'exemples, sans être exhaustif pour autant, en reportant les études mécanistiques et la rationalisation dans de nombreux cas.

Francine Agbossou-Niederborn