

Activat^e ou desactivat^e de fonctions

* En chimie pour avoir des molécules cibles on a besoin de faire réagir des fonctions chimiques, il est nécessaire quand on a plusieurs fonctions

- d'activer celles qui sont peu réactives
- de désactiver celles qui le sont trop.

* Activation de fonction

• Fonction alcool

- Le groupe OH est un mauvais groupe partant

- Augmentation de la nucléofugacité

↳ protonation

↳ mesyl / tosylation (Drouin p 402 - 2)

↳ transformation en halogène

↳ Appel (Drouin p 400 - 7 + 10)

↳ SOCl₂ (Drouin p 400 - 3)

↳ POCl₃ (Drouin p 400 - 4)

↳ Acide chlorhydrique (Drouin p 395 - 2)

- Le groupe OH est un mauvais nucléophile

- Augmentation de la nucléophilie

↳ Déprotonation ⇒ Williamson (Drouin p 386 - 5)

↳ Oxydoreduction (Drouin p 385)

• fonction carbonyle

- Le carbone est électrophile, mais on peut **augmenter son électrophilie**
 - ↳ protonation (chaque p 166)
 - ↳ assistance électrophile (chaque p 164) (cf "Substitution aromatique")
- Attaque sur les carbonyles à 109° (Burgi-Donitz) (chaque p 171)
 - ↳ Modèle Felkin-Anh (chaque p 172) (Drouin p 585)
 - ↳ Modèle Cram chelate (Drouin p 585)

• fonction carbonyle peut aussi être **nucleophile en β**

- ↳ cf **Création de liaison $C=C$ - endate**

• fonction carboxyle

- **Le carbone est électrophile**, on peut l'activer (chaque p 222)
 - Anhydride d'acide (Drouin p 672 - 1)
 - Chlorure d'acyle (Drouin p 672 - eq 8) } chaque p 227
- **L'oxygène peut être nucleophile**, mais il faut le protonner.
 - ↳ substitution Nu (Drouin p 671 - 3)
 - ↳ Mitsunobu (Drouin p 606)

* Parfois il n'y a pas de fonction sur la molécule, il faut donc faire de l'insertion de fonction

• cf "Substitution aromatique"

• Utilisation des insaturations

- ↳ hydratation : H_2O : (Drouin p 196 - 1)
 BH_3/H_2O_2 : (Drouin p 218 - 2)
- ↳ halogénéation (Drouin p 192 - 2) (Drouin p 198 - 8)

↳ epoxydation (Drouin p 205-3)

↳ selective (Sharpless): (Drouin p 207-4)

} "Oxydoreduction"

↳ Dihydroxylation (Drouin p 211-1)

Δ chgt
chaîne
carbonée

↳ transformation en carboxyle

↳ Lemieux Johnson (Drouin p 212-2)

↳ Ozonolyse (Drouin p 215-6)

↳ insertion d'un alcool en α (Corey p 660) (Clayden p 1270)

* Ce qui va aussi nous intéresser c'est de rendre certains groupes

moins réactifs

• Protection de fonction (cf "Protection fonctions")

• Oxydoreduction pour désinsertion fonction (cf "Oxydoreduction")

- Wolff Kishner (Drouin p 612-1)

- Clemmensen (Drouin p 611-2)

- Barton DeComby (Bruckner p 42)

- Desulfonation (Sujet 2001-A-II-2)

- hydrogenation alcène (cf "Oxydoreduction")

• Suppression de fonction

- cétone avec Wittig (Drouin p 616-2) Shapiro (cf "Shapiro")

- Diols:

↳ Corey Winters (cf "Corey Winter")

• Elimination d'alcool

↳ Deshydratation (Drouin p 397-2)

↳ Grieco (cf "Grieco")

• (Elimination) suppression sulfone : "Rambet backlung"

- Decarboxylation (Drocin p 717)

↳ Krapcho (of "Krapcho")