

# LC 37 : Aménagement fonctionnel en chimie organique.

Niveau: L2

- Prérequis:
- Rétrosynthèse et synthèse totale (L2)
  - Construction du squelette carboné (L1, L2)
  - SE Ar (L2)
  - Oxydoréduction en chimie organique (L1, L2)
  - Hydrogénation des alcènes (L2)
  - Dérivés d'acide (L2)
  - Protection et déprotection de fonction (L2)
  - Wittig (L2)

Intro péda: → Fin de L2 dans un module de méthodologie en chimie organique. Après rétrosynthèse et synthèse totale et construction du squelette carboné

→ On s'appuie sur leur connaissance pour montrer le processus de mise en place d'une synthèse totale.

→ Prérequis:-

→ Difficulté: distinguer chaque type d'aménagement + nombre réaction

⇒ illustration autour d'une synthèse totale

→ Choix: on ne parle pas de stéréochimie

Objectif: continuer l'appréhension de la synthèse totale via l'aménagement fonctionnel.

TD: étude de synthèse totale

TP: nitration du toluène

réduction du camphre.

Intro: → 2 types d'éléments structuraux à analyser dans la molécule cible:

- le squelette carboné (allongement de chaîne)
- la nature d'une fonction et sa position (aménagement fonctionnel)

→ Définition: modif. de fonction sans allongement du squelette.

→ Méthodes liées car:

- aménagement pour conduire à une réactivité pour allonger la chaîne.
- construction du squelette ⇒ fonction à modifier.

Objectifs: \* Connaître et identifier les 3 sortes d'AF.

\* Être capable d'identifier leur utilité dans une synthèse tot.

## 1. Les outils de l'aménagement fonctionnel.

### A) Insertion de fonction.

→ Ajouter une fonction à la place d'un hydrogène

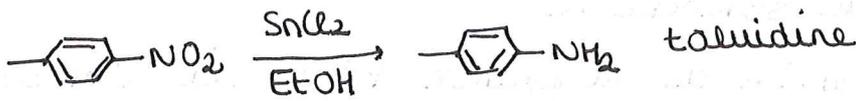
→ Ex nitration du toluène 100 p. 303

⇒ régiosélectivité (intermédiaire de Wheland)

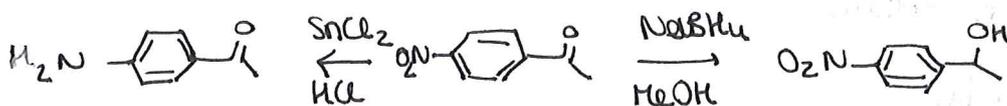
Tr: Si la fonction insérée n'est pas celle souhaitée dans la molécule finale, il faut faire une interconversion de fonction

### B) Interconversion de fonction

→ Passage d'une fonction à une autre



→ Importance de la chimiosélectivité

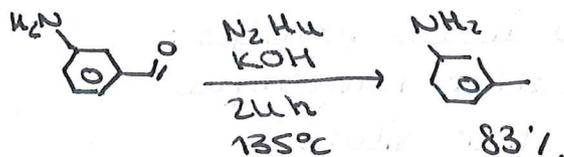


Tr: Si une étape de réaction mène à l'obtention d'une fonction à laquelle on souhaite ne pas en avoir, on peut la supprimer.

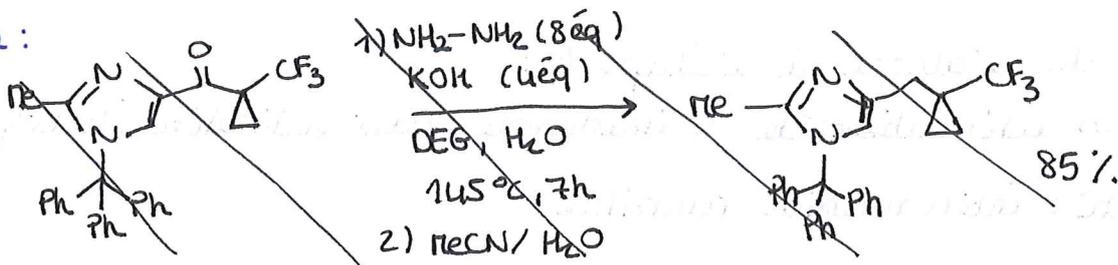
## C) Suppression de fonction.

→ Elimination d'une fonction.

→ Ex: réduction de Wolff-Kishner



Slide:



CLAYDEN  
p. 627

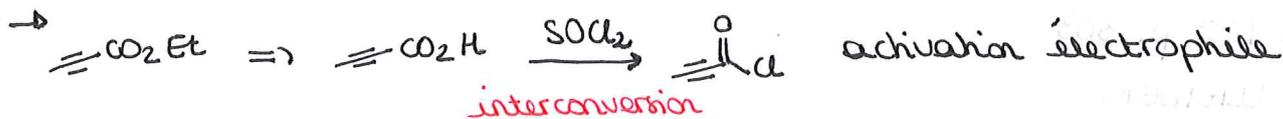
Mécanisme

Tr: On a vu les 3 types de mé d'aménagement fonctionnel et on peut déjà intuitivement que l'AF pouvait avoir déjà plusieurs utilités.

## II - Etude d'une synthèse: mise en avant des intérêts des aménagements fonctionnels.

→ Slide: molécule cible + rétrosynthèse LUBIN p. 151

### A) Vers une réactivité nouvelle de acide.



→ Etape 12 à 14: → déprotection (rendement quantitatif)  
 → oxydation par PDC (dichromate de pyridinium)  
 interconversion

⇒ on avait besoin de l'aldéhyde pour faire la Wittig.

Tr: Pendant l'oxydation, on aurait pu toucher d'autres fonctions alcool, mais celle-ci ont été protégés.

## B) Pour une diminution de réactivité

→ 2 alcools protégés :

- ether benzylique
- ether silylé

} interconversion

→ Protection de l'alcool à l'étape 4 :

Mécanisme ⇒ utilisation de l'imidazole pour activation électrophile.

→ Particularité : interconversion réversible

Tr : La protection donne des fonctions qu'on souhaite modifier pour atteindre la molécule cible.

## C) Vers l'obtention des molécules finales :

→ déprotection des fonctions

→ Pendant Wittig : double liaison mais on la veut pas  
⇒ hydrogénation.

Conclusion : → Aménagement fonctionnel = étape clef en synthèse totale :

- intermédiaire ⇒ construction du squelette
- définitif ⇒ fonctionnalisation de la molécule cible.

Biblio : - ICO

- CLAYDEN

- LUBIN

- FOSSET PC/PC\* et PSI

Intro: → 2 types d'éléments structuraux à analyser dans une ~~structure~~ molécule cible:

- le squelette carbonée: construit pas des techniques d'allongement de chaîne
- sa nature et position des fonctions, élaborer par les aménagements fonctionnels

Definition: aménagement fonctionnel = modification des fonctions au sein d'une molécule sans allongement du squelette carbonée.

→ 2 méthodes liées car:

- aménagement pour conduire à une réactivité par allonger sa chaîne
- construction du squelette => fonction à modifier

Objectifs:

- Connaître et identifier ses 3 sortes d'aménagement fonctionnel
- Etre capable d'identifier leur utilité dans une synthèse totale

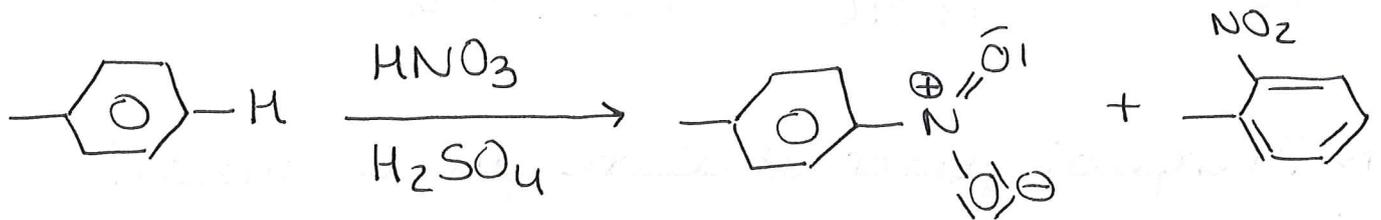


## ② 1 - Les divers aménagements fonctionnels

### A) Insertion de fonction

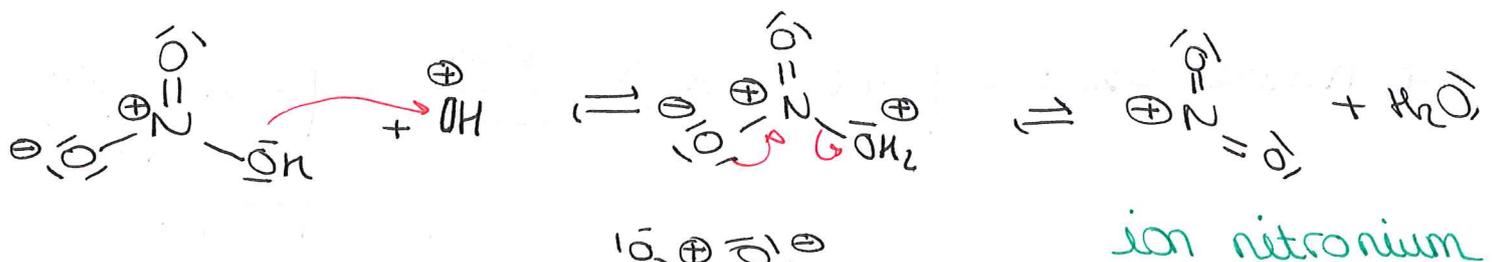
→ Ajout d'une fonction à la place d'une autre non réactive

→ Ex: Nitration du toluène

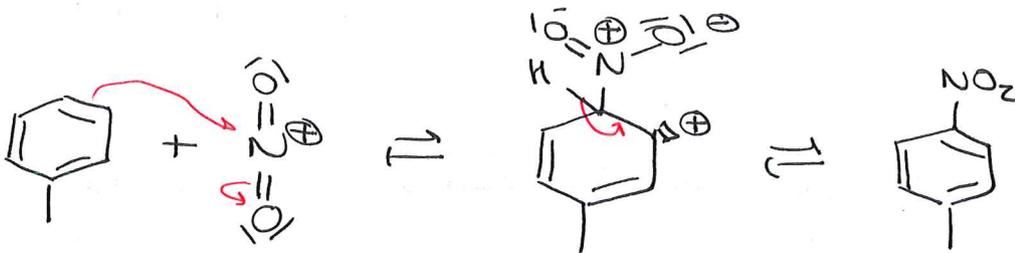


96%

→ Mécanisme :



ion nitronium



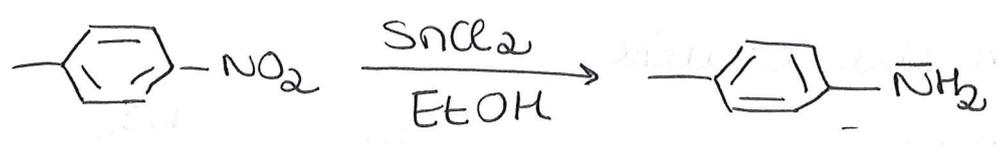
intermédiaire de wheland

Tr: Si la fonction insérée n'est pas celle souhaitée dans la molécule finale, il faut faire une interconversion.

### B) Interconversion de fonction

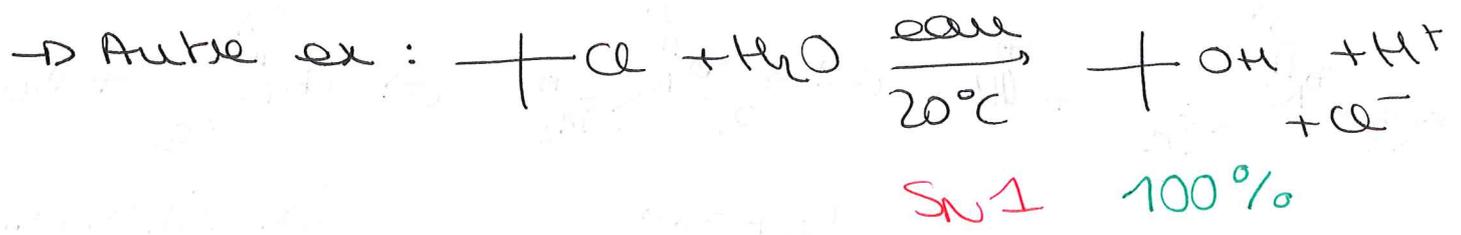
→ Passage d'une fonction réactive à une autre sur la même position

→ ex: obtention de la ~~nitro~~-tosuïdine



→ Pourquoi: passer d'abord par le nitro?

Risque de polyaddition avec ajout direct d'amine.

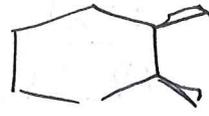
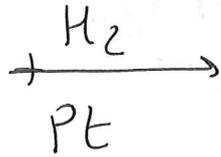
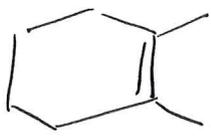


Tr: Si une étape de réaction mène à l'obtention d'une fonction non désirée comment faire?

## C) suppression de fonction

(4)

→ Passage d'une fonction réactive à une fonction non réactive



70%

Catalyse  
hétérogène

Alcène  
nucléophile

Alcane très  
peu réactif

Tr: on se vu les 3 types d'aménagements fonctionnels et on présente dès lors qu'ils n'auront pas tous la même utilité dans une synthèse

II - Etude d'une synthèse: mise en avant des intérêts des aménagements fonctionnels

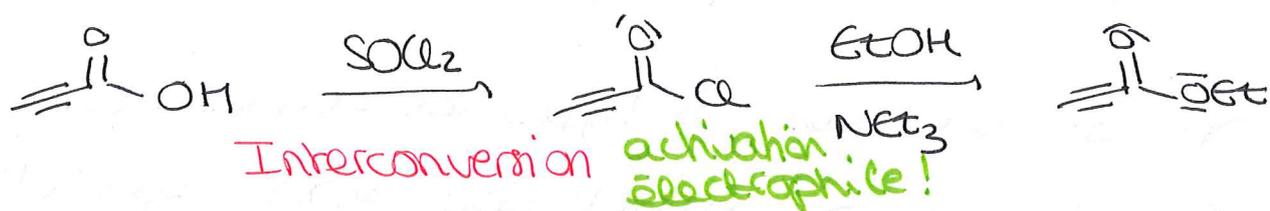
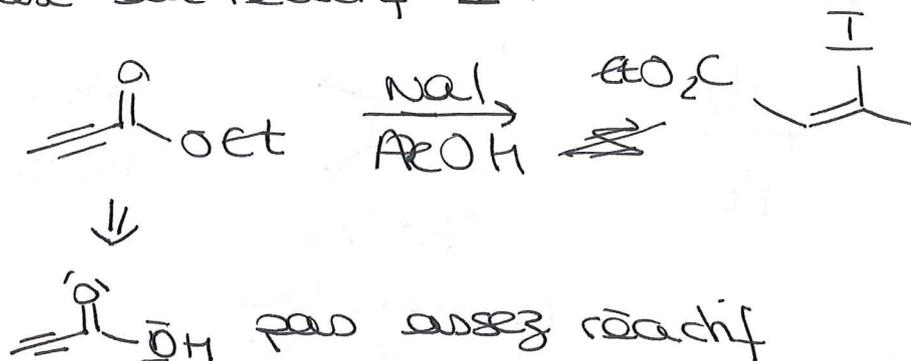
→ **Rétrosynthèse!**

⇒ plusieurs étapes mais on va seulement se concentrer sur les aménagements fonctionnels

# A) Vers une réactivité nouvelle ou accrue

(5)

→ Synthèse du réactif 1 :



⇒ Interconversion pour augmenter le caractère électrophile

→ Pour la formation de cycle, quels aménagements sont nécessaires?

Etape 11 à 14: → déprotection par TMSBs  
slide rendement: quantitatif

→ oxydation par PDC (Dichromate de pyridinium)

Tr: Pendant l'oxydation, on aurait pu toucher d'autres alcools mais ceux-ci ont été protégés



## = C) vers la fonctionnalisation finale ⑦

→ Pendant Wittig : double liaison mais on ne veut pas dans la molécule finale

↳ hydrogénation

→ Après ces étapes de synthèses : fonctions protégées

⇒ déprotection.

CCL : → Aménagement fonctionnel = étape clef en synthèse totale :

- intermédiairement pour la construction du squelette

- définitif pour la fonctionnalisation de la molécule cible

Ouverture : sélectivité

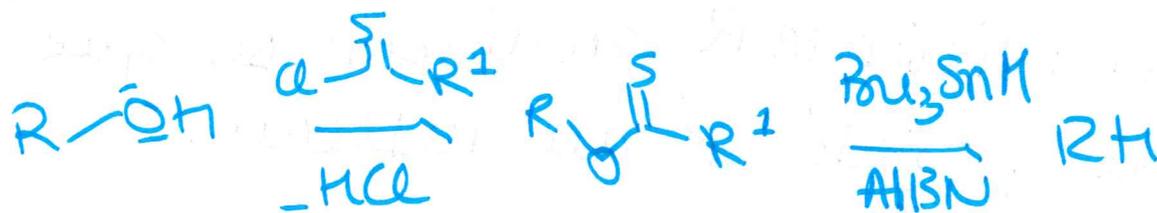
## Clemmensen



## Wolff-Kishner



## Barbier Mac Combie



\* Faire plus court sur le grand I  
mais parler de plus de réaction

\* Prendre des exemples plus concrets

\* Il aime bien le plan de l'an dernier

\* Pas parler de fonction peu réactive  
mais parler cash de C-H.

\* Cacher les étapes qui concerne  
pas le propos.

\* On peut utiliser le R en disant se que  
c'est ou projeté R au tableau.

\* Aborder ce sélectivité