

MC 31 : Aménagement fonctionnel en chimie organique

Plan et transition

I- Insertion de fonction **

Blanchard p. 135 : Nitration du toluène (manip 220)

Phase de manip : **Extraction + CPV**

Tr : Les insertions de fonction présentent un intérêt lorsqu'il n'y a pas de fonction réactive à l'endroit souhaité. Néanmoins, on est plus souvent amené en synthèse totale à réaliser des interconversions de fonction.

II- Interconversions de fonctions

A) Interconversion en hémisynthèse

Porteu de Buchère p. 320 : Oxydation du menthol (manip 404)

Phase de manip : **lancement de manip + indice de réfraction + CCM**

Tr : Dans cet exemple, il n'y a qu'une réaction susceptible d'être oxydé. Cependant, lorsque la molécule présente plusieurs fonctions réactives, il est impératif que l'aménagement soit chimiosélectif.

B) Interconversion chimiosélective

Grüber p. 247 + JCE 1975 n°52 p. 668 : Réduction sélective du p-nitroacétophénone (manip 40)

Phase de manip : **Recristallisation + essorage + Koffler**

Discours

Introduction :

- ◆ 2 classes de réaction en synthèses totale :
 - **Allongement de chaîne carbonée**
 - **Aménagement fonctionnel**
- ◆ Def : **modification de fonction** sans allongement de chaîne
- ◆ 3 catégories :
 - **Insertion** : on insère une fonction à la place d'une liaison C-H
 - **Interconversion** : on passe d'une fonction à une autre
 - **Suppression** : on élimine une fonction en mettant une liaison C-H
- ◆ Interconversion le plus souvent rencontré
But : **activer ou changer une fonctionnalité**
- ◆ Insertion : plutôt en début de synthèse pour amener une fonctionnalité là où il n'y en avait pas dans les réactifs de départ
- ◆ Nécessité d'être **sélectif** pour contrôler l'aménagement fonctionnel

Manip 1 :

- **Insertion** de fonction
- $\text{H}_2\text{SO}_4 \Rightarrow$ formation de l'ion nitronium NO_2^+
- **Intermédiaire de Wheland** :
Groupement **donneur** $\Rightarrow$ ortho et para orienteur
Groupement **attracteur** $\Rightarrow$ méta orienteur
- Règle de **Holleman** (1910) :
Groupement **donneur (activant)** $\Rightarrow$ favorise les polyadditions
Groupement **attracteur (désactivant)** $\Rightarrow$ limite les polyadditions

Support : réaction et équivalents, mécanisme

Manip 2 :

- Menthol = **monoterpénoïde naturel** : un constituant de la menthe poivrée
- **1R,2S,5R** pour le menthol
- **Hémisynthèse** car on part d'un produit naturel possédant déjà une partie de la molécule cible
- Menthone utilisé en agro-alimentaire
- **Test avec KI** pour vérifier que HClO^- est en excès

Support : réaction et équivalent

Manip 3:

- Deux fonctions potentiellement réduites : carbonyle et nitro
- NaBH_4 réduit sélectivement la **cétone**
- SnCl_2 réduit sélectivement le **nitro**
- Recristallisation avec filtration à chaud car **impuretés insolubles à chaud**
- C'est plutôt SnCl_2 qui réagit
- Réaction radicalaire, **contrôle cinétique** $\Rightarrow$ réduction seulement du nitro
- Attention SnCl_4 est toxique
- $E^\circ(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = -0,14\text{V}$; $E^\circ(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0,15\text{V}$
- IR pour distinguer les 2 fonctions :

Cétone à 1700 cm^{-1}

Nitro : deux bandes à 1510 et 1350 cm^{-1}

Support : Réaction et équivalents

Conclusion : On a vu 3 exemples d'aménagement fonctionnel. On peut également évoquer comme exemple de **suppression de fonction** l'**hydrogénation** catalytique des alcènes ou la **réduction de Wolff-Kischner**

Ouverture : on a abordé le problème de sélectivité avec la chimiosélectivité mais il est également primordiale pour des molécules chirales que les **aménagements fonctionnels** soient **stéréosélectifs** comme l'**époxydation de Sharpless** par exemple