

# Transpositions en chimie orga.

Définition: Comme particulière de réactions au cours desquelles se produit un réarrangement des squelette des molécules.

⇒ ordre séquentiel des atomes est modifié

## Principaux types de transpositions

1 • Transpositions polaires: provoquées par l'existence sur un atome d'un défaut ou d'un excès d'électrons (le plus souvent par un défaut d'électrons).

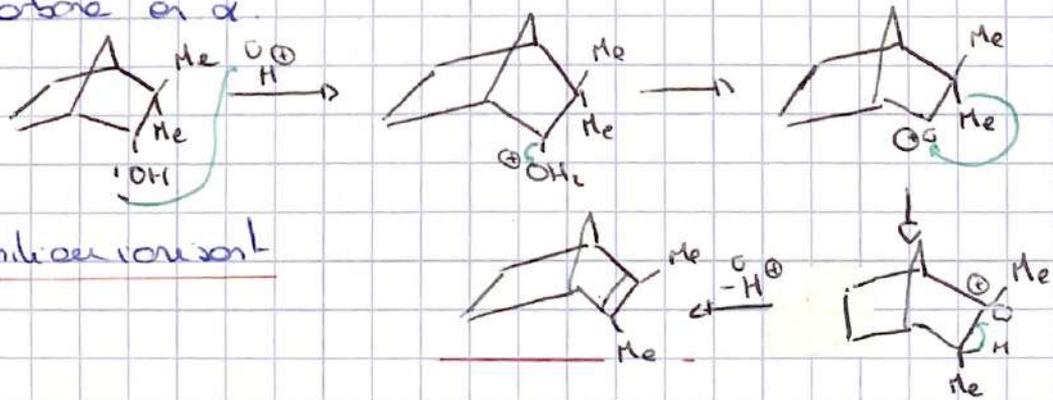
2 • Transpositions sigmatropiques: gouvernées par les orbitales frontières. Elles peuvent donc se produire en l'absence de charge ou de polarisation des liaisons.

## 3 • Transpositions sur des cycles aromatiques

1

### Transpositions de Wagner-Meerwein

Peut survenir sur des alcools secondaires ou tertiaires lorsque plusieurs groupes alkyles sont présents sur le carbone en  $\alpha$ .



milieu ionisant

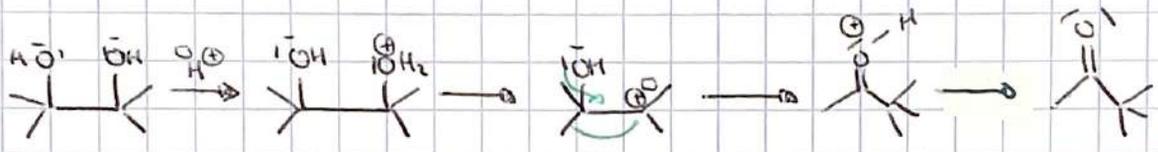
Force motrice: migration d'un groupe alkyle qui permet de passer d'un carbocation moins stable à un carbocation plus

plus st. abt.

Critère de migration: le groupe le plus apte à stabiliser la charge positive qui se développe lors du départ de l'abrupte.

⚠ La migration se fait avec rotation de config. Il y a départ des orbitales.

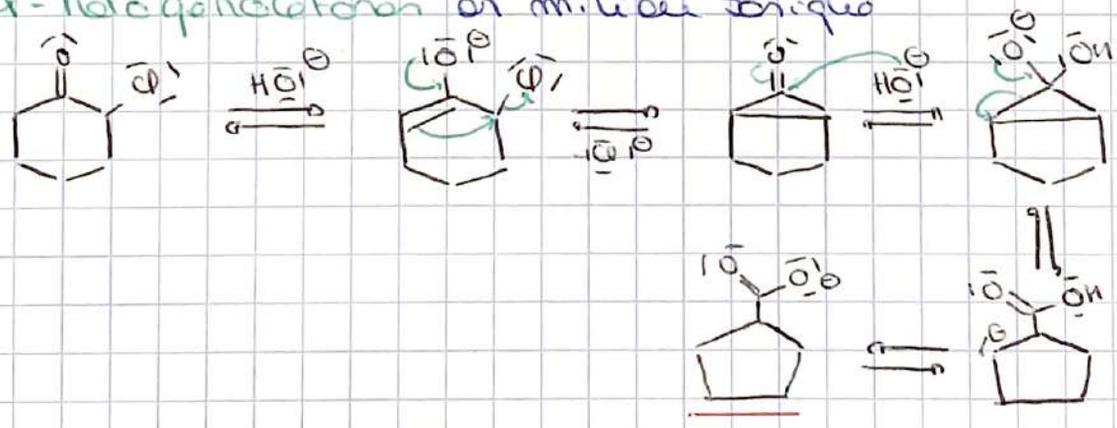
Transposition pinacologique  $\rightarrow$  sous-ox



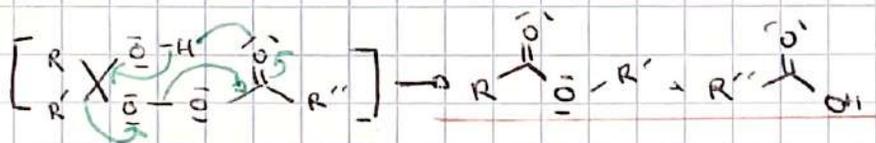
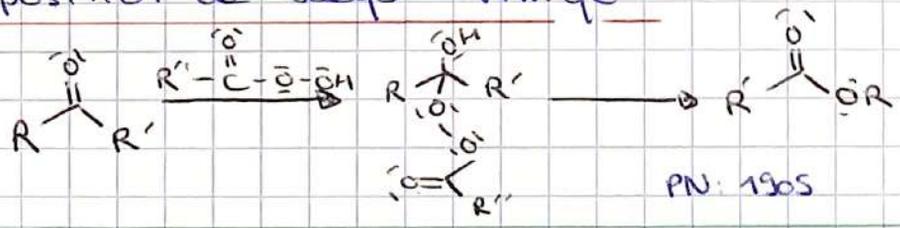
Force motrice: Le retour du doublet de l'oxygène induit la migration du groupe alkyle.

Transposition de Favorskii

$\Rightarrow$  Consiste en un réarrangement de squelette des  $\alpha$ -halogénéocétone en milieu basique.



Transposition de Baeyer-Villiger



Aphit  $\bullet$  de migratoire:  $t\text{-Bu} > i\text{-Pr} = \text{Ph} > \text{Et} \bullet > \text{Me}$

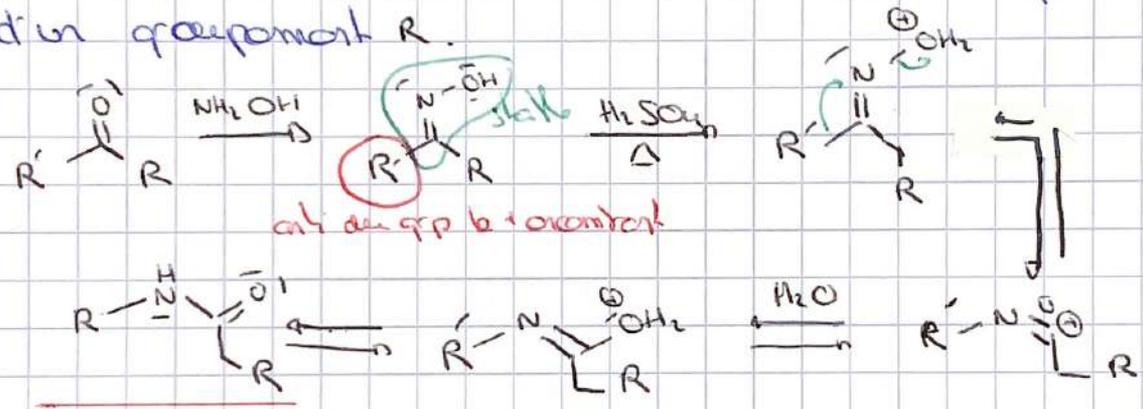
La migration se fait avec rotation de configuration.

$\Delta$  En présence d'une double liaison, il existe un risque d'époxydation de celle-ci.

• A l'inverse, lorsqu'on veut époxyder une double liaison avec un peroxyde en présence d'un dérivé carbonylé, il existe un risque d'oxydation de Baeyer-Villiger du dérivé carbonylé.

Transposition de Beckmann

Conversion d'un oxime en amide avec transposition d'un groupement R.



- C'est le substituant en anti par rapport à l'OH de l'oxime qui migre (interaction avec l'orbitale  $\sigma^*$  de la liaison N-O)
- possédant une barrière d'inversion élevée.

ex: fabrication des d'lyon (5 millions de tonne)

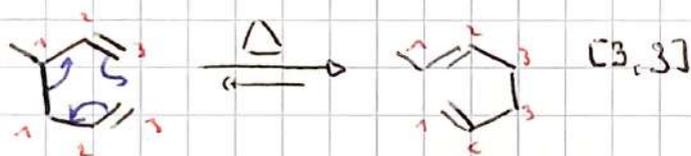
- pos ● d'intermédiaires ioniques, p● de transition ou radicalaires

Les transpositions sigmatropiques font partie de la famille des réactions péri-cycliques composée de trois grands types de réactions:

- + cycloaddition  $\Delta \sigma = \pm 2$
- + électrocycliques  $\Delta \sigma = \pm 1$
- + sigmatropiques  $\Delta \sigma = 0$  caractérisée par la migration d'une liaison  $\sigma$  le long d'un système  $\pi$ .

Transposition de Cope:

→ transposition qui implique uniquement des atomes de carbone dans un état de transition à 6 carbones



- Réorganisation concertée d'électrons par activation le plus souvent thermique (200°C)
- Migration d'une liaison  $\sigma$  le long d'un système  $\pi$
- on numérote les atomes à partir de la liaison  $\sigma$  rompue et on place entre crochets les numéros des atomes entre lesquels  $\pi$  est établi la nouvelle liaison
- ⇒ réactions réversibles, équilibre défavorable ions produits les + stables.

⚠ Transfert total de chiralité

Transposition d'oxy-Cope: diènes 1,5 possédant un alcool en position 3.



Force motrice: formation du double carbone

## Transposition anionique d'oxy-gène

- Si le groupement OH des précurseurs est converti en **alcoolate**  $\Rightarrow$  accélération de plusieurs ordres de grandeur de la **vitesse de réaction** ( $10^{10} - 10^{12}$ )
- L'oxygène anionique **affaiblit** la liaison C-C qui se rompt (facteurs orbitaux)
- La vitesse de réaction dépend de la force de l'interaction avec le contre-ion. Faible si on:
  - $K^+ > Na^+ > Li^+$
- Des éthers couronnés sont très souvent utilisés pour accélérer la réaction  $\rightarrow$  piège le contre-ion.