

LO n°10 : Création de liaisons CC en chimie organique. (L).

Prérequis :

- Réactions de base en chimie organique (S_EAR, énoles, S_N)
- Stéréochimie
- Orbitales frontières
- Chimie de coordination, radicaux.

Bibliographie :

- Clayden
- Vollhardt
- Weissemel
- ICO
- Carey
- Astruc
- Kurti

Introduction : Synthèse industrielle, synthèse en laboratoire, les liaisons CC forment le squelette de la molécule.

I Réactions ioniques

1 Organométalliques

Effet Umpolung Pourcentage de l'ionocité *ICO p 504*, Exemple d'addition nucléophile sur cétone, sur un nitrile *Carey T2 p 379*, de substitution nucléophile (époxyde) *ICO p 541* Addition 1,2 addition 1,4

○ Ne marche pas sur le benzène

2 Utilisation de dérivés aromatiques

Acylation et alkylation de Friedel Craft, problème de la polyalkylation *Vollhardt p 663*. mécanisme, rendement, application à la bakélite *Clayden p 1455*

○ Que se passe-t-il quand on cherche à obtenir des composés avec des C* ?

3 Énoles

Clayden p 899 énolate Z ou E, Zimmerman Traxler avec le modèle moléculaire. *Clayden p 900*

○ Les mécanismes ioniques font appel à des conditions assez dures : Acides de Lewis puissant, milieu anhydre etc.. Difficile industriellement.

II Réactions radicalaires

1 Polymérisation

Mécanisme pour le styrène, puis création de liaison spécifique *ICO p 222-227*

○ Couplage de deux fragments.

2 Couplage pinacolique

Possibilité d'obtenir la création d'une liaison CC et des diols vicinaux simultanément. *Clayden*

○ Le contrôle des centres stéréogène est pas top, comment créer beaucoup de centres asymétriques simultanément ?

III Réactions concertées

1 Réaction de Diels-Alder

ICO Stéréo, endo exo, mécanisme, approche

○ On peut aussi réussir à modifier le squelette carboné en une seule étape.

2 Transpositions

Claisen, application au citral *Clayden p 949-950*, Indoles de Fisher.

○ Certaines liaisons sont très difficiles à obtenir avec des mécanismes présentés ci dessus, cycle avec beaucoup de carbone, addition sur un alcène sans y toucher.

IV Utilisation des métaux de transition

1 Couplage de Heck

Cycle catalytique *Astruc* exemple d'application *Kurti, Clayden*

○ Pour des réactions plus simples, on peut juter facilement un carbone

2 Procédé Monsanto

Cycle catalytique *Astruc* Application.

Conclusion : Chaque type correspond à certains types de liaison, méthodes indirectes avec la métathèse pour les grands cycles. Ou colombiasine dans le Nicolaou.