

LC37 - Aménager fonctionnel on X orga.

N<sub>1,2</sub> Sélectivité (X, rég, stéréo), Rx Wittig, C activé, Rx rédox.  
 P (même Rx + des adapter à la part cible désirée.)  
 PD Ozonolyse + réactivité + voir la logiq de la X orga.

In Oxy / SeO<sub>2</sub> H<sub>2</sub> cat. promoteur épox. Ozonolyse = oubain  
 des alcènes = unité de groupes. Avant - Squellette C', Après - Protect.  
 TP: Nitrate taluène, red. camphre. Acquies automatique X orga.

IN Synthèse = squelette C ou Aménager' pbr - 3 types = inserto, suppers, interconv. Exple. Synthèse de la rétroinfectine = antalgic - Nicolaou p. 150.

II) Insertion et suppress' de fonction

En posit' allylic (ac SeO<sub>2</sub> tBuOH, DCU)

A1 Réaction → 43 = R - R' Clayden p 1270.  
 SeO<sub>2</sub> → Réagente / tBuOH.  
 Réactivités = X (alcène R + substitué), Régio (Ø car Ø autre site possible, mais de 53-54 = réactivité car encombrement stérig), énantiométrie (on s'en fiche au oxy. ultérieure).

IE = Avant cette posit' il y avait 1 alcène qui il a fallu "supprimer" pr libérer la place.

2) Suppressions d'alcène

Par hydrogénation catalytique Pd/C sur alcènes, alcynes.  
 S bilan H<sub>2</sub> cat. hétérogène - éq 15 à 42 Nicolaou p 15 (PN P. Sabatier 1912).

A2 ≠ étapes de Dihydrogénation (Δ ≠ physicochimie)  
 ∃ H<sub>2</sub> cat. homogène (exple rdm' + sélectivité - ICP 143)  
 ↳ Faire la cycle cat. au tableau. Aitayre p 580.

Rg: En ind. plutôt cat. hétérogène pr récup. / Balindhar = ind. conv. ICP p 264.

IE: Inserto et suppress' = très utile ms de Ø utilisé = interconv.

III) Interconversions de fonctions

1) Conversion Alcène → Carbonyls

Ozonolyse (O<sub>3</sub>) → permet coupure oxydante (1 alcène → 2 C=O). Ici Teop 50 → 51 Nicolaou p 52. → cétone  
 2) Mécanisme Clayden p 334.

Sélectivité = Ø X (2 π - destructo C-C) selon les réactifs (Øx, red) servant → Ø m - π

IE: Sur sélectivité (X, rég, sté) = Ø de l'aménage' pbr et stratégie synthèse (on change fonctionnalité pbr) → voyons Rx relative.

2) Conversion alcène → époxyde

\* Commenta / mCPBA = connu → bilan  
 A1 Réaction au tableau - Clayden

↳ Rx stéréosélective (attaq face la - encombrée)  
 ↳ Rx X sélective (alcool allylic orienté (e<sup>-</sup>H) → Rx dirigé)  
 Ø stéréosélectivité => ?

\* Époxydats de Sharpless (PN 2001) = Énantiosélective.  
 S Débat des 2 états de transit - Clayden p 1240.

↳ Rvenir au choix mCPBA pr 2° époxydats - besoin N<sub>2</sub> (on ne veut convertir q' 1/2 par - Pao 1003).

CC Jamais de corréte de la constructo de squelette C et sélectivité -

Qu'On a un inducto de chiralité - On peut avoir partir du fond chiral. ou méthodes de caract' (IR) → interconv. ON ?