

LC05. Stratégie et sélectivité en chimie orga.

Introduction.

→ Rejoindre Pierre et Mathieu pour cette leçon.

I. Comparaison...

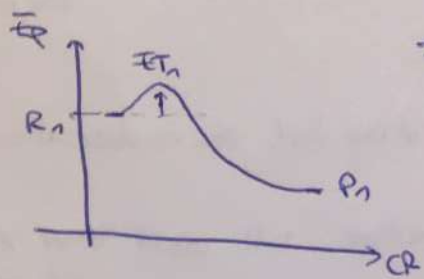
I.1. Choix du réactif.

I.2. Choix du solvant.

- Un autre exemple de réaction où le solvant joue un rôle: S_N1 et S_N2 .

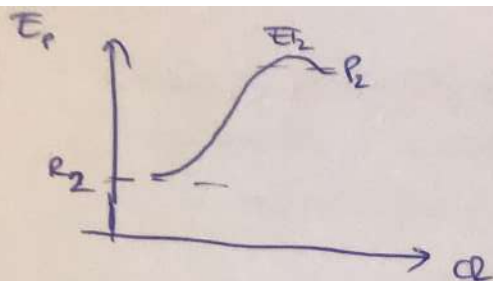
~~Postulat de Hammond: lorsque deux états, par exemple un état de transition et un intermédiaire instable se succèdent dans une réaction, et ont presque la même énergie,~~

Postulat de Hammond: Si deux états, par exemple un état de transition et un intermédiaire instable, apparaissent successivement au cours d'un processus réactionnel et possèdent à peu près la même énergie, leur interconversion ne requiert qu'une faible réorganisation de la structure moléculaire.



Exemple: d'après le post. de Hammond: l'état de transition (ET_1) est structuralement voisin du ou des réactifs puisqu'ils est énergétiquement le plus proche. la modif. de la structure est plus

réduite lors du passage de l'étape élémentaire $R_1 \rightarrow ET_1$ que lors de l'étape $ET_1 \rightarrow P_1$



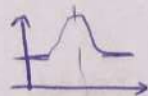
puais mais pour le produit.

Ainsi sans connaître la structure de l'ET, le chimiste possède de l'info sur la structure. pag 315 Fosset

choix du solvant : S_N1 , S_N2 .

S_N2 : $v = k[A][B]$.

Profil



réaction stéréospécifique.

charge éractionnière donne un évaud. différent.

vitesse: carbone premier > carbone second > carbone tertiaire
car trop encombré.

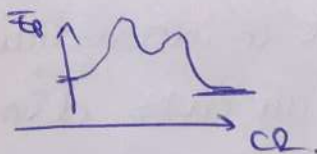
nature halogène: $I^- > Br^- > Cl^-$.

car plus réalisable.

Nature nucléoph: en se espèces chargées meilleures nucléophiles.

solvant: si je veux que le nucléophile garde son énergie pour faire la réaction, on a besoin d'un solvant aprotique
~~polaire ou aprotique ou peu fort.~~

S_N1 : $v = k[A]$.



vitesse: tertiaire > secondaire > primaire
car plus stable

nature halogène: $I > Br > Cl$.

nature nucléophile: pas besoin d'être fort car carbocation réagit avec n'imp. desespéré.

solvant: pas besoin d'être aprotique. Il peut être protique et polaire

réaction pas stéréospécifique. elle conduit à un mélange racémique.

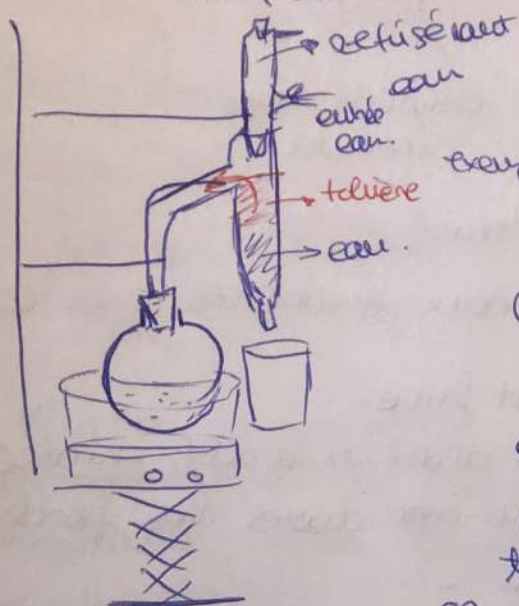
choix de conditions expérimentales :

- montage à reflux.
- réactif en excès ou élimination d'un réactif.

Don Stark: élimination de l'eau produit. pag 1105 Fosset.

Idee:

solvant organique + eau produit : pas miscible
réactif dans ↑



eau (100°C).
ex: toluène ~ (110°C) } azeotrope
84°C.

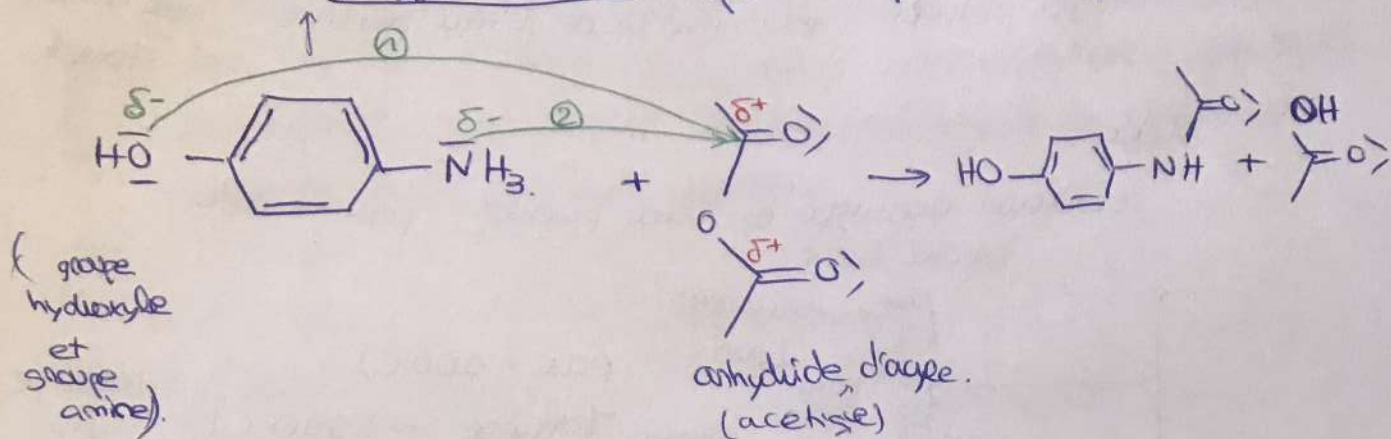
Chauffage : azeotrope : mélange
eau + toluène.
condensation

Quand on arrive au bout y
tout se lie a ca et en el ballon,
on peut ouvrir el robinet y a si
surtout apres y deja s'écouler pour
se entre nos mélange.

II. Sélectivité des réactions chimiques.

II. 1. Exemple de chimiosélectivité: synthèse du paracétamol.

Composé polyfonctionnel: composé de plusieurs fonctions



sites donneurs et accepteurs? δ^- , δ^+

Lors de cette synthèse, deux possibilités. (1) et (2).

c'est l'option (2) celle qui est faite.

L'anhydride acétique est alors un réactif chimiosélectif:

il ~~ne~~ ne réagit pas avec toutes les fonctions d'un composé polyfonctionnel

On a donc une réaction chimiosélective (la synthèse du paracétamol complète): réaction entre une espèce polyfonctionnelle et un réactif chimiosélectif.

La sélectivité ou non sélectivité dépend des réactifs utilisés mais aussi des conditions expérimentales (température, pH...) pour synthétiser

La réaction de l'aspirine n'est pas sélective
OJ! car même si l'acide salicylique a deux groupes polyfonctionnels, l'anhydride acétique ne réagit (jamais) avec le groupe carboxyle donc ce n'est pas une réaction chimiosélective.

(peut être pas le temps mais savoir)

Exemples dans pef: fixe synthèse

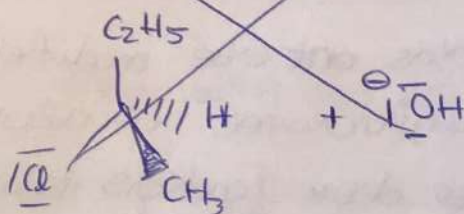
II.2. Exemple de régiosélectivité.

Une réaction est dite régiosélective si l'un des réactifs ou des intermédiaires réactionnels réagit préférentiellement avec certains sites d'un autre réactif parmi plusieurs possibilités, conduisant préférentiellement à certains produits parmi plusieurs possibles.

II.3. Exemple de stéréosélectivité

S_N2 ; exemple:

~~poly française~~



Réaction stéréosélective réaction qui pouvant donner plusieurs stéréoisomères de configuration, elle en donne certains majoritairement ou exclusivement.

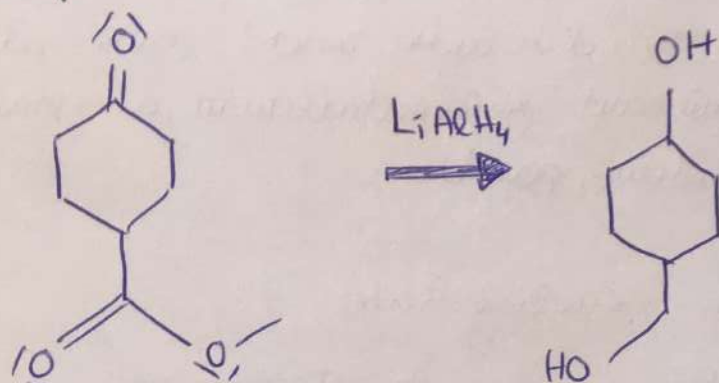
types: $\left\{ \begin{array}{l} \text{diastéréosélective} \\ \text{éanti-sélective} \end{array} \right.$

Réaction stéréospécifique: si la configuration des produits dépend de celle de réactifs. S_N2 . Poly française.

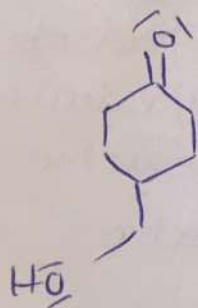
Pour mettre en avant l'importance de la stéréosélectivité: exemple de la thalidomide. \rightarrow nautes femmes enceintes... Dans leçon de Pierre.

Pour faire la transition vers la protection:
on peut aussi montrer des réactifs qui ne sont pas chimiosélectifs:

→ Diapo



On constate que les deux fonctions ont été modifiées
Dite! Dite que le réactif est polyfonctionnel et alors
 LiAlH_4 non chimiosélectif car les deux fonctions réagissent.
Comment fait-on alors si on veut obtenir la fonction:



à partir du même réactif?

Il existe une technique qui s'appelle la protection des fonctions:

III. Protection.

III. 1. Concept

→ Diapo

Etape 1: réaction de protection. Nous allons transformer la fonction cétone de sorte qu'elle ne puisse plus réagir avec le réactif non chimiosélectif.

Étape 2: on faire réagir avec réactif chimiosélectif

Étape 3: Enlever la protection.

III? Application à la synthèse d'un dipeptide.

Dire qu'on a déjà vu la synthèse peptidique.

→ Résumer la synthèse peptidique...

Exemple Leucine et Glycine.

4 possibilités de réactions!!

Déjà!

Ce n'est alors pas une réaction sélective.

Comment fait-on pour avoir Leu-Gly?

Pour supprimer certaines possibilités de réactions, nous allons faire une protection des fonctions.

Dans notre cas, il faut qu'on protège le groupement $-NH_2$ de la leucine et le groupement $-CO_2H$ de la glycine

par par là une fois les avoir fait réagir, enlever les fonctions protectrices et arriver à la molécule souhaitée.

→ on enlève un groupe protecteur en milieu acide et l'autre ~~par~~ en milieu basique.

→ dire pdf sur la synth. peptidique