

LO n°2 : Régiosélectivité, stéréosélectivité et stéréospécificité en chimie organique. (L).

Prérequis :

- Réactivité (alcènes, carbonyle, alcool)
- Théorie des orbitales frontières
- Stéréochimie

Bibliographie :

- ICO
- HP PC/PC*
- Carey T1/T2
- Clayden
- Brückner

Introduction : La chimie : création de liaisons selon un agencement tridimensionnel pour donner aux molécules des propriétés spécifiques. Le chimiste va donc chercher à créer et utiliser des réactions qui lui permettent d'avoir un contrôle et un bon rendement.

I Les différents types de contrôles

1 Sélectivité

Sélectivité : différence par rapport à la statistique

- Chimiosélectivité définition *Brückner 21* exemple : Réduction d'une énone *ICO p 586*
- Régiosélectivité définition *ICO p 139* exemple : chloration d'un alcane *Brückner p 22*
- Diastéréosélectivité définition : *ICO p 140* exemple : camphre *ICO p 583*
- Énantiosélectivité : définition *ICO p 140* exemple : Sharpless *Clayden p 1239*

2 Spécificité

- Diastéréospécificité définition *ICO p 141* exemple *ICO p 141*
- Énantiospécificité *ICO SN₂*

II Contrôler la sélectivité : de l'expérience au modèle.

1 Diriger la sélectivité

Contrôler la régiosélectivité : addition de HBr sur un alcène. *ICO p 192 HP PCSI p 299* Contrôler la diastéréosélectivité : Formation de diols *ICO p 204, ICO p 210* époxyde vs OsO₄

○ par les conditions opératoires, on peut jouer sur la sélectivité, mais comment l'augmenter ?

2 Rationaliser pour mieux contrôler

ICO p 246 Diels Alder : effet de substituant, endo exo,

III La stéréochimie pour expliquer une stéréosélectivité

1 Contrôle via un carbone asymétrique en α

Modèle de Felkin Anh, prochiralité *Carey T1 p 459 ICO p 584*

○ Pas toujours de carbone en α

2 Contrôle lié à un état de transition cyclique

Zimmerman Traxler Clayden p 900

Conclusion : Chimiste cherche à contrôler la réaction pour éviter les sous produits, il sait s'arranger pour jouer sur de nombreux facteurs à la fois : régio, chimio, stéréo sélectivité, c'est la combinaison de la rationalisation et de l'expérience qui permet de synthétiser de nouvelles molécules. Cas match mismatch *Clayden p 686* : prostaglandine