









Sélectivité en chimie organique

1. Qu'est-ce qu'un réactif chimiosélectif ?

- Pour chaque ligne du tableau ci-contre, quel est le type de réaction chimique envisagée ?

Réactif d'intérêt	Conditions expérimentales	Produit
a) 	En présence de bromure d'hydrogène HBr, dans l'eau, à température ambiante.	
b) 	En présence de bromure d'hydrogène HBr, dans l'eau, à température ambiante.	
c) 	En présence de tribromure de phosphore PBr ₃ , dans l'éthoxyéthane (CH ₃ CH ₂) ₂ O, à température ambiante.	
d) 	En présence de tribromure de phosphore PBr ₃ , dans l'éthoxyéthane (CH ₃ CH ₂) ₂ O, à température ambiante.	

Quel est le groupe caractéristique qui est modifié ?

- Le préinol ou 3-méthylbut-2-èn-1-ol (que l'on notera **A** dans la suite) est présent dans de nombreux fruits (café, passion, cranberries,...) mais il est aussi synthétisé dans l'industrie comme intermédiaire de synthèse de produits pharmaceutiques ou aromatiques.

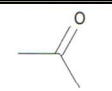
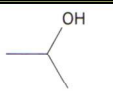
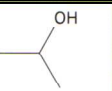
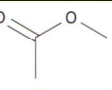
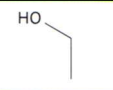
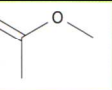
Donner sa formule topologique.

Entourer et nommer ses groupes caractéristiques.

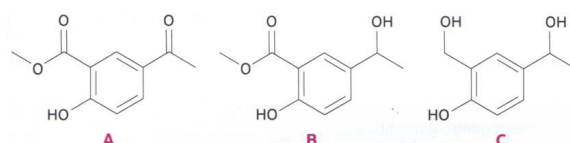
- Quel produit obtient-on si on fait réagir **A** avec HBr ?
- Quel produit obtient-on si on fait réagir **A** avec PBr₃ ?
- Lors de cette transformation chimique, on dit que PBr₃ est **chimiosélectif**. Essayer de définir ce terme.
- Quelle devrait être la propriété d'un réactif capable de transformer **A** en 3-bromo-3-méthylbutan-1-ol ?

2. Réactif chimiosélectif pour une réduction:

- Les réducteurs LiAlH₄ et NaBH₄ sont des donneurs d'ions hydrure. L'ion hydrure H⁻ est-il un centre électrophile ou nucléophile ?
- Comparer la réactivité de ces réducteurs.

Réactif	Produit obtenu avec	
	LiAlH ₄	NaBH ₄
		
		

- On souhaite synthétiser les molécules B et C à partir de A. Quel réactif faut-il utiliser pour chacune de ces synthèses ? Ces synthèses sont-elles sélectives ?

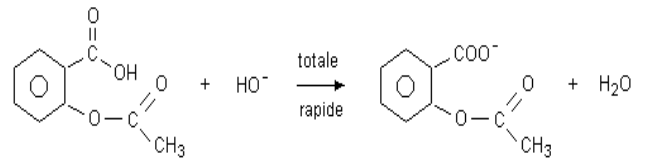


- Le chimiste a obtenu B par erreur. Peut-il le transformer en C ? L'inverse serait-il possible ?

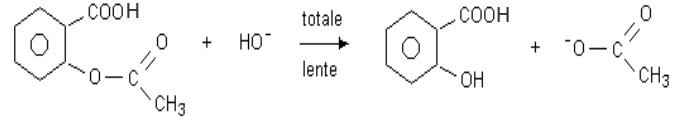
3. Influence des conditions expérimentales sur la sélectivité d'un réactif:

- Entoure et nomme les 2 groupes caractéristiques présents dans la molécule d'aspirine.
- La réaction entre l'aspirine et les ions HO^- est-elle sélective à température ambiante ?
à température élevée (chauffage à reflux) ?

- Réaction acide-base, rapide et totale, avec la fonction acide de l'aspirine :



- Réaction de saponification, lente mais totale, avec la fonction ester :



- Ecris l'équation de la réaction entre l'aspirine et les ions HO^- à chaud.

4. Protection de fonctions organiques:

De nombreuses molécules de la chimie organique sont **polyfonctionnelles**: elles possèdent plusieurs groupes caractéristiques, en général différents les uns des autres.

Plusieurs de ces groupes sont susceptibles d'être transformés au cours d'une même réaction chimique.

Le problème est: **comment transformer un seul de ces groupes sans modifier les autres?**

Il existe 2 stratégies pour atteindre cet objectif:

- voie directe: utiliser des **réactifs chimiosélectifs** (voir page 1)
- voie indirecte: **protéger les fonctions** qui ne doivent pas réagir et **activer** celles qui doivent réagir.

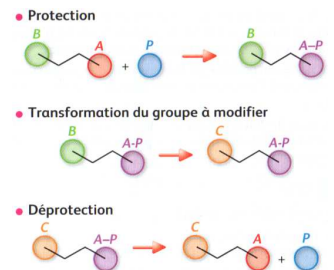
► Principe de la méthode:

Soit une molécule possédant 2 groupes caractéristiques A et B susceptibles de réagir avec un réactif R. On souhaite que seul B réagisse.

On protège le groupe caractéristique A qui ne doit pas réagir, en le transformant en un autre groupe A-P non réactif dans les conditions de la synthèse.

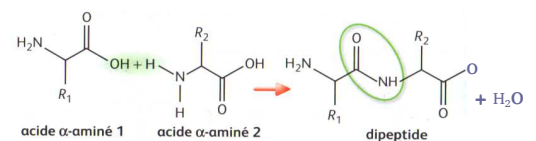
On fait réagir la molécule avec le réactif R.

On retransforme le groupe protégé A-P en groupe initial A.

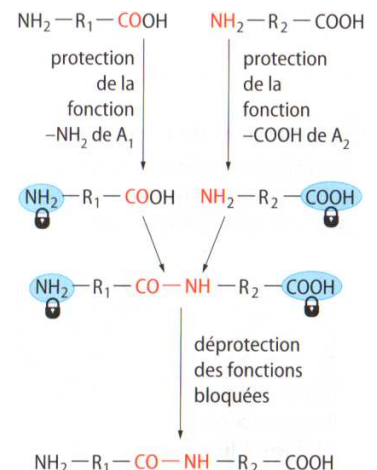


► Application à la synthèse peptidique:

Un dipeptide se forme par élimination d'eau entre 2 molécules d'acides α -aminés selon l'équation bilan ci-contre:



- A quel groupe caractéristique correspond la liaison peptidique?
- Combien de dipeptides différents peut-on obtenir à partir des réactifs ci-dessus? Représentez-les.
- Décrivez la méthode qui permet d'obtenir un seul de ces dipeptides.



- Faire les activités 5 page 495 et 6 page 496.