

Compétences

Voici les compétences que vous devez acquérir à l'issue de ce cours :

- Mettre en évidence le caractère sélectif ou non d'une réaction ;
- Connaître la technique de la protection de fonctions, dans le cas de la synthèse peptidique.

Activité 1 p. 500 – Qu'est-ce qu'un réactif chimiosélectif ?

1. Analyser le document

Le premier réactif d'intérêt est un alcool.

Le deuxième réactif d'intérêt est un alcène.

On constate que HBr peut réagir avec un alcool et un alcène.

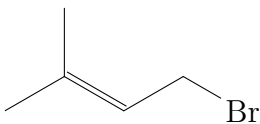
Le troisième réactif d'intérêt est un alcool.

Le quatrième réactif d'intérêt est un alcène.

On constate que PBr_3 ne peut réagir qu'avec le groupe hydroxyle. Il n'y a pas de réaction avec un alcène.

2. Application aux espèces polyfonctionnelles

- La molécule de 3-méthylbut-2-èn-1-ol porte un groupe caractéristique (hydroxyle) et une double liaison. On peut donc considérer qu'elle porte plusieurs fonctions chimiques.
- On a vu que Pbr_3 ne réagit qu'avec le groupe hydroxyle. On va très certainement obtenir l'espèce suivante :



- Un réactif chimiosélectif ne réagit qu'avec un groupe particulier.
- Non.

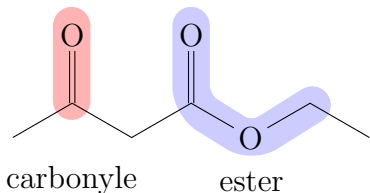
3. Conclusion

Le réactif devrait être chimiosélectif : réagir uniquement sur la double liaison, et pas sur le groupe hydroxyle.

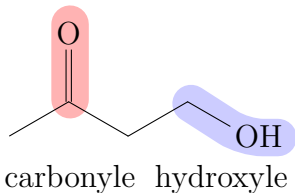
Activité 2 p. 501 – Comparaison de deux voies de synthèse

1. Comprendre les documents

a. Réactif A : le 3-oxobutanoate d'éthyle :



Réactif B : le 4-hydroxybutan-2-one :



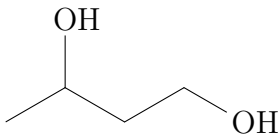
b. Le réactif A comporte un groupe carbonyle (une cétone, préfixe oxo) en position 3 sur une chaîne à 4 atomes de carbone, un butane. Cette chaîne est le groupe R d'un ester $R-C(=O)-O-R'$ dont la chaîne R' a deux atomes de carbone, un éthane.

Le nom de l'ester est formé du nom de la chaîne R avec la terminaison -oate suivi de celui de la chaîne R' avec la terminaison -yle.

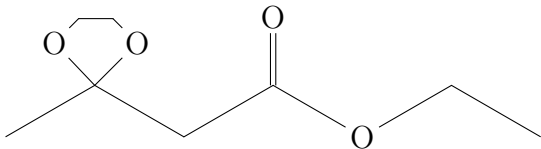
- c. Le réducteur est le même dans les deux voies : c'est le tétrahydroaluminate de lithium LiAlH_4 .
- d. Il faut uniquement agir sur le groupe ester, qui doit être réduit en groupe hydroxyle (un alcool).

2. Interpréter

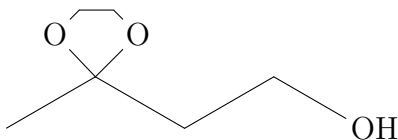
- a. Par la voie α , le groupe carbonyle est aussi réduit en alcool (pour savoir cela, il faut avoir vu l'activité précédente). Formule topologique du produit obtenu :



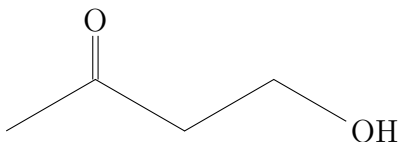
Lors de l'étape (1) de la voie β , l'éthan-1,2-diol permet de protéger le groupe carbonyle, en formant un cycle à deux atomes d'oxygène :



Lors de l'étape (2), la fonction ester non protégée est réduite :



Lors de l'étape (3), l'acétal est hydrolysé, on déprotège le groupe carbonyle :



- b. Une réaction sélective est une transformation au cours de laquelle un groupe caractéristique d'une espèce polyfonctionnelle est transformé à l'exclusion de tous les autres.
- c. L'étape (1) correspond à la protection ; l'étape (2) correspond à la réduction ; l'étape (3) correspond à la déprotection.

3. Conclusion

La transformation de A en B correspond à la réduction du groupe caractéristique des esters en alcool. On envisage d'utiliser LiAlH_4 pour effectuer cette réduction.

Néanmoins, la présence d'un groupe carbonyle sur le réactif ne permet pas d'utiliser LiAlH_4 directement ; ce réactif réduit les groupes carbonyles en groupes hydroxyles : on n'obtient pas B. Il est donc indispensable de procéder préalablement à la protection du groupe carbonyle puis, après réduction, à sa déprotection afin d'obtenir le produit souhaité.

Cours – Livre pages 504 à 507

Le cours du livre est très bien fait, très détaillé, en couleurs, et déjà imprimé, je ne vais pas rajouter de photocopies à ce propos, ceci va vous économiser de l'encre et du papier. Et j'ai déjà abordé la sélectivité en chimie organique lors de la séance 23-1.

Une fois le cours étudié, abordez les exercices résolus du livre : n° 1 et 2 p. 508, et n° 10 p. 510. Ceci vous permettra de tester votre compréhension et de fixer votre apprentissage.

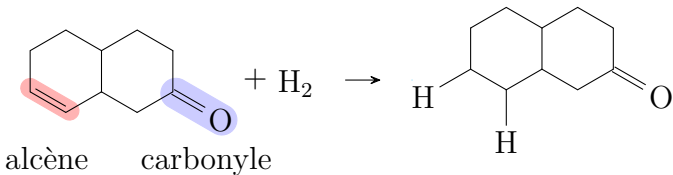
Correction des exercices du chapitre 24

24.1 N° 3 p. 508 – Groupes caractéristiques

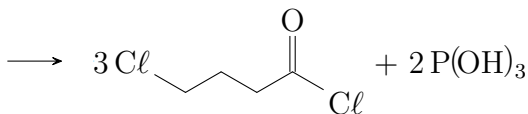
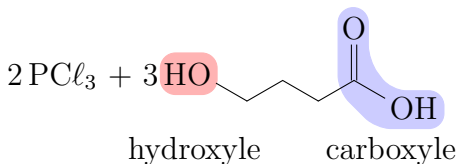
- (a) alcène et alcool.
- (b) amine primaire et acide carboxylique.
- (c) alcool secondaire et aldéhyde.
- (d) acide carboxylique (monofonctionnelle).
- (e) cétone et acide carboxylique.
- (f) amide (monofonctionnelle).

24.2 N° 4 p. 508 – Réaction sélective

a. Première réaction proposée :



Deuxième réaction proposée :



- b.** Seul l'alcène est modifié dans (1) : le carbonyle n'est pas modifié. En (2) les deux groupes sont modifiés.
- c.** La première réaction est sélective : un seul des deux groupes caractéristiques est modifié, contrairement à la deuxième réaction.

24.3 N° 5 p. 509 – Protection

1. La molécule possède deux groupes caractéristiques, et les deux groupes sont modifiés en présence de LiAlH_4 .
2. **a.** La transformation (2) permet de protéger le groupe carbonyle.
- b.** La transformation (4) est la réaction inverse de la transformation (2), c'est une déprotection.

- c. Les transformations ②, ③ et ④ sont toutes les trois sélectives : à chaque fois, un seul groupe de la molécule est modifié.

24.4 N° 6 p. 509 – Protection

- a. Le réactif de départ est un acide α -aminé : un groupe carboxylique et un groupe amino sont portés par des carbones directement reliés.
Le réactif obtenu comporte un groupe ester et un groupe amino.
- b. Les réactifs sont chimiosélectifs, puisqu'ils ne modifient qu'un seul des deux groupes du réactif.
- c. Cette réaction pourrait être une étape de protection du groupe carboxyle, transformé en groupe ester, sous réserve que cette réaction soit réversible (il ne sert à rien d'utiliser une réaction de protection si la réaction inverse de déprotection n'est pas possible).