

LC9 : Utilisation du pool chiral

Eléments imposés : dédoublement dynamique, déboulement cinétique, auxiliaire chiral, sucres, acides aminés

Biblio : Clayden, Vollhardt, Lubin-Germain, Rabasso tome I, chimie orga exp JFLM

Niveau : L3

Prérequis : Notions sur le fond chiral, stéréochimie

Intro pédagogique :

Difficultés : Elèves pas trop l'habitude de voir molécules du fond chiral, nouveau formalisme.

Choix : leçon illustrée par exemples de synthèse totale

Introduction :

« La nature est asymétrique » Pasteur.

Enjeux pour le chimiste : être capable de synthétiser énantiomères purs (Clayden p.1219)

I. Présentation du fond chiral

Oses : monomère de glucides, polyhydroxyaldéhydes ou polyhydroxycétone.

Glucides sont chiraux : Vollhardt p.1098, projection de Fisher (soit en pré-requis, soit la redétailler ici)

Acides aminés : acide carboxylique et fonction amine. Dans le monde du vivant environ 500 acides aminés différents (Wikipédia), en biochimie on s'intéresse surtout au acides alpha-aminés.

Permettent de former protéine.

Dans les 22 principaux (protéinogènes), tous chiraux sauf la glycine.

Eventuellement présenter terpènes : classe d'hydrocarbure produit par des plantes (ICO p.235) et hydroxyacide (si on utilise dans le 2.C).

II. Utilisation en synthèse

A. Comme réactif de synthèse

Glucose utilisé dans synthèse de la partie sud du spirastrellolide (Lubin Germain p.115)

L-alanine réactif de synthèse de lépadine (Lubin Germain p.156)

Détailler d'où provient le réactif : glucose produit industriellement par hydrolyse de amidon (maïs), L-alanine à partir de L-aspartate, ou amination de l'acide pyruvique.

Avantages : permet d'induire chiralité dès le début. Problématique des protections pour les oses en particulier → besoin de groupements protecteurs.

B. Comme catalyseur

Définition IUPAC d'une enzyme : macromolécule qui fonctionne comme catalyseur permettant d'accélérer les réactions biochimiques.

C'est une protéine : ensemble d'acides aminés.

Plusieurs fonctions : exemple isomérase, oxydase (détailler si élément imposé)

Hydrolyse enzymatique, 1ère étape de la synthèse de l'acide épi-jasmonique (Lubin-Germain p.16) utilise lipase pancréatique de porc

C. Comme agent de dédoublement

Additionné à une molécule chirale, permet de former sels diastéréoisomériques et séparer.

Exemple chimie orga et minérale JFLM p.18 : dédoublement avec L-proline
(ou si pas accès aux livres de manip : Vollhardt p.202 avec acide tartrique mais c'est un hydroxyacide donc il faudra le présenter dans la première partie)
Mais rendement forcément inférieur à 50%

D. Comme auxiliaire de chiralité (si élément imposé)

Utilisation de la S-valine dans Clayden p.1227, oxazolidinone d'Evans
Avantage : induit chiralité lors de réaction, pas besoin de dédoubler après,
mais problème d'économie d'atomes.

Ouverture : chiralité induit aussi odeurs différentes (exemple menthol)