

Selectivité

* En chimie organique, on cherche à obtenir des molécules précises, et lors de la synthèse on peut avoir des problèmes de selectivité.

* Régiosélectivité

• On peut avoir plusieurs endroits de la molécule capable de réagir.

- hydrogenation de la liaison la \ominus encombrée (Drewin p 189 - 5)

- époxydation : liaison la \oplus riche (Drewin p 205 - 4)

• On peut avoir réaction sur une fonction mais avoir plusieurs produits possibles

- formation énolate (Drewin p 176 / Corey p 8)

↳ contrôle thermo ou cinétique

- C vs O Alkylation énolate (Corey p 24 / Drewin p 140)

↳ Théorie HSAB

- Sur cycles aromatiques (cf = "Substitution aromatique")

- Hydratation alcène

↳ Sous contrôle cinétique

↳ avec H_2O : produit Markovnikov (Drewin p 196 - 1)

↳ avec BH_3/H_2O_2 : anti Markovnikov (Drewin p 218 - 2)

- Attaque des α -énones (Michael) (Chaquein p 183) (Clayden p 239)

↳ addition 1,4 (mou) (Drewin p 605 - 1)

↳ addition 1,2 (dur)

↳ avec ylore soufre (Drewin p 609 eq 5 et 6)

• Oxidoreduction Selective

- choisir les bons reducteur (cf = "Reduction Selective")

- changer réactivité

↳ Oxidation Luche (Drouin 586-4)

- réactivité spécifique

↳ alcool allyliq: PbO_2 (Drouin p 414-1)

↳ alcool allyliq: Sharpless (Drouin p 207-4)

• Deshydratation

↳ contrôle thermo: Zaitsev (Drouin p 397-2)

• On peut gérer la régiosélectivité en changeant la réactivité

↳ protection de fonction (Fosset p 118)

⇒ Pour avoir la bonne régiosélectivité on peut jouer sur:

• contrôle thermo / cinétique (conduction op)

• Théorie HSAB (réactif)

• Encombrement (réactif)

* Stéréosélectivité:

• Dans le corps, les récepteurs sont chiraux, on va souvent chercher à obtenir des molécules énantiopures.

• On peut avoir de la sélectivité grâce à l'encombrement

↳ réduction sélective (Drouin p 144) (Drouin p 142)

• Mais il faut des molécules dissymétriques, avec des molécules

Sym on a forcément en racémique

↳ Drouin p 142

• On peut même changer la conformation de certains groupements

↳ Mitsunobu (Draun plus)