

Sélectivité en chimie organique
Élément imposé : Induction asymétrique
(01/04/2022)

Candidat : Thomas Georges

Correcteur : Loïc Cuau (loic.cuau@ens-lyon.fr)

I- A propos de la prestation

Le candidat a présenté sa leçon selon le plan suivant :

- I- Cas où les deux réactifs sont achiraux (*qu'on pourrait renommer : cas de deux réactifs achiraux*)
- 1) Utilisation d'auxiliaires chiraux
 - 2) Utilisation de catalyseurs chiraux
- II- Cas où on est en présence d'un mélange racémique (*qu'on pourrait renommer : cas d'un mélange racémique*)
- 1) Résolution de racémique via le passage par les diastéréoisomères
 - 2) Résolution cinétique de racémique

Introduction pédagogique

L'introduction pédagogique a duré environ quatre minutes et était plutôt satisfaisante. Toutefois, certains prérequis mériteraient d'être détaillés davantage comme par exemple : Notion de fond chiral (L3) : La simple notion de fond chiral n'est évidemment pas vu pour la première fois en L3 d'autant plus que le prérequis « Résolution de racémique et excès énantiomérique » est placé en L1. Dans le cadre de cette leçon la notion de profil réactionnel aurait également du être présenté dans les prérequis. Thomas a fait le choix de centrer sa leçon sur la stéréosélectivité ce qui fut pertinent au vu de la gestion de l'élément imposé.

Au niveau des difficultés des élèves on peut également penser à la confusion suivante qui peut être faite : Prenez la réaction de Diels-Alder, le produit endo est formé majoritairement mais on n'a pas pour autant d'activité optique ! Il faut que l'élève garde en tête que si on introduit pas de chiralité dès le départ il n'y en aura pas non plus à la fin.

Introduction

Ne commencez pas par dire **donc**.

Thomas donne la définition suivante d'induction chirale : Formation prédominante d'un des énantiomères ou diastéréoisomères possibles sous l'influence d'un facteur chiral.

La définition peut être améliorée ici et on peut en profiter pour faire passer **le message fort** de la leçon. Ce que l'on cherche lorsqu'on fait de l'induction chirale, c'est **amener de la chiralité** là où il n'y en avait aucune ! Et justement, dans ce cours nous allons voir comment le chimiste avec ses outils peut « créer » de la chiralité.

Le candidat montre ensuite un tableau qu'il explique sommairement afin de résumer les différentes situations auxquels le chimiste peut être confronté lorsqu'il s'agit de faire réagir des espèces chirales ou achirales entre elles (typiquement faire réagir deux espèces achirales mènera à la formation d'un produit achiral). Ce tableau n'a pas été assez détaillé et la présentation est apparue peu claire bien que cela n'ait pas été handicapant pour suivre le déroulement de la leçon.

Il est question ensuite de présenter une réaction de réduction d'une cétone par NaBH_4 . **Vous devez faire figurer les doublets non-liants sur toutes les molécules.** Ensuite, il est vraiment dommage de ne pas décrire ici que cette réaction aboutie à la **formation d'un racémique** et de mentionner les deux produits en question ! Et justement, on peut de nouveau en profiter afin de mentionner le message fort : Là on a un racémique (représenter les 2 structures pouvant être obtenues) mais nous chimiste on ne veut former qu'un seul stéréoisomère : Comment ?

Lors de la représentation du profil réactionnel souvenez vous que **deux énantiomères ont les mêmes propriétés physiques** (et donc sont situés au même niveau sur le profil énergétique) et évitez la **confusion** entre **état de transition et complexe activé**.

L'introduction est donc améliorable et devrait présenter un message fort ou du moins un objectif pour la leçon qui va ensuite se dérouler.

I-1 On aborde ensuite la définition d'un auxiliaire chiral : Molécule apportée dans la synthèse pour amener de la chiralité. Le message est ici plus clair.

L'exemple choisi par Thomas a été présenté de manière peu claire, Diels-Alder est mentionné alors que ce n'est pas la réaction qui figure sur les slides projetés au tableau. De plus les doublets non-liants ne sont pas représentés et la structure du complexe activé, trop complexe, a été difficilement représentée au tableau.

Un exemple qui aurait pu être choisi est : la formation de l'oxazolidinone d'Evans qui n'utilise que des réactions à la portée d'un élève de niveau L3.

Autre remarque : **gardez les molécules représentées dans un même sens** au risque d'embrouiller les étudiants et donc de nuire à la pédagogie de la leçon.

(22mn)I-2 Pour cette deuxième partie la réaction CBS est abordée. Le réactif mis en jeu s'appelle une **Oxazoborolidine** il faut ici bien faire attention au terme de catalyseur qui est employé et le justifier. Il faut également prendre le temps de détailler le mécanisme et surtout **mettre en évidence l'étape qui induit de la chiralité**. Il faut aussi expliquer quel est le produit majoritaire qui est obtenu en faisant figurer les deux approches possibles (une sur transparent et une au tableau ou encore les deux au tableaux) car c'est ça qui est important ! C'est là que la chiralité induite précédemment intervient.

Enfin, **dans le cadre de cette leçon vous devez donner la stéréochimie du nouveau centre formé après réaction.**

Transition : Pas de réelle transition ici, ce fut un peu laborieux.

(33mn)II-1 Cette partie est apparue moins convaincante que les précédentes. Peut-on parler de stéréosélectivité lorsqu'il s'agit d'un dédoublement de racémique et qu'il n'y a pas à proprement parler de réaction chimique ? Ce point de vue peut être défendu mais il faut le faire davantage dans le cadre de cette leçon.

(40) II-2 L'exemple choisi pour la résolution cinétique de racémique a été davantage convaincant. Toutefois il faut **absolument** maîtriser les **profils réactionnels de réactions**

catalysée. Celui représenté était malheureusement faux. Et encore une fois, il faut faire le lien avec la stéréosélectivité et ce qui a permis d'induire de la chiralité, ce qui n'a pas été assez détaillé ici.

Conclusion

Etant en peu en manque de temps la conclusion a été sommaire et il a manqué un rappel des **messages forts**. Pour rappel, on a vu dans cette leçon comment obtenir de la chiralité et être stéréosélectif en utilisant des auxiliaires chiraux qui nous ont permis d'obtenir une activité optique alors qu'il n'y en avait aucune à la base.

II- Points positifs

- Le candidat a fait preuve d'enthousiasme et s'est efforcé de se confronter à la difficulté pour aborder des exemples élégants.
- Le débit de parole était bon, le ton convenable et la tenue du tableau était satisfaisante.
- Le candidat regardait peu ses notes et était assez disponible.
- Le candidat a également fait montrer des bonnes connaissances de chimie organique.

III- Points négatifs

- Les objectifs de la leçon ne sont pas clairement énoncés, il manque de message fort.
- Les profils réactionnels ne sont pas très bien maîtrisés et certains exemples ne sont peut-être pas pertinents.
- Le candidat critique parfois sa propre leçon, vous devez défendre votre point de vue ! D'autant que la plupart du temps il était intéressant.
- La gestion des slides et du tableau en parallèle n'a pas toujours été satisfaisante.

IV- Quelques pistes d'améliorations

Je vais une nouvelle fois me répéter mais : **Fixer des objectifs de leçon**, votre cours doit chercher à répondre à une problématique : Comment introduire de la chiralité lorsqu'on n'en a aucune ? Un cours doit répondre à une problématique qui est mentionnée dès l'introduction.

Ensuite assurez vous que ce qui est écrit au tableau est juste, c'est (quasiment) la seule chose que l'élève va retenir.

Je vous propose également d'aller consulter mes plans sur le site : perso.ens-lyon.fr/loic.cuau/3333. Loin de moi l'idée que mon plan soit parfait mais j'ai abordé une leçon sur la stéréosélectivité et quelques exemples qui pourraient vous intéresser.

N'hésitez pas à me contacter si vous avez davantage de questions !