

# LC L1 : Stéréosélectivité

Niveau : L3

- Prérequis :
- Stéréochimie statique :  
stéréodescripteur, prochiralité (L3)
  - Contrôle cinétique, chemin réactionnel et profils (L1, L2)
  - Addition sur les carbonyles (L1)
  - excès énantiomérique et diastéréoisomérique (L3)
  - Conformation ~~et~~ de ~~Neuman~~ et de Cram (L1)  
Newmann
  - Aldolisation (L2)

Intro péda : → Première confrontation en L1 avec les  $S_N2$ , E2.

→ Séance inscrit dans une séquence d'étude de la stéréochimie

Avant : stéréochimie statique (type de chiralité, prochiralité)

Après : dédoublement

→ Rationalisation de la stéréosélectivité via l'étude d'états de transition ⇒ niveau L3.

→ Difficulté : représentation des états de transition ⇒ modèle moléculaire

→ choix : on se limite à l'étude des réactions sur les carbonyles (AN)

TD : choisir le modèle adapté aux réactions  
étude d'autres modèles comme Ireland.



## II - Désymétrisation due à la chiralité du substrat.

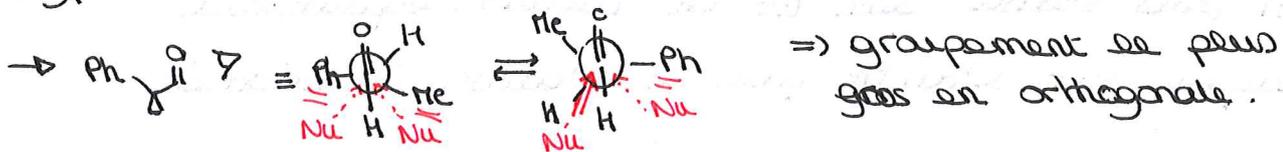
### A) Modèle de Felkin - Ahn.

→ Cas d'étude : An sur un carbonyle portant un centre stéréogène en  $\alpha$ .

Modèle de 1970 basé sur l'étude conformationnelle des réactifs.

→ Calculs  $\Rightarrow$  conformères les plus peuplés (car plus stables)

Hypothèse : on considère que ces conformères les plus peuplés



Attaque selon l'angle de Burgi - Dunitz ( $107^\circ$ )

→ Mécanisme avec l'exemple + passage de Newman à Cray.

→  $\Delta$  Si groupement électro-négatif (O, N...)  $\Rightarrow$  c'est lui en orthogonale. CLAYDEN p. 890

$\hookrightarrow$  expliquer par les orbitales

Tr: CLAYDEN p. 893  $\Rightarrow$  avec  $Mg^{2+}$  en contre-ion, on inverse la sélectivité.

### B) Modèle de Cray - Chélate

→ La chélation modifie la conformation la plus réactive

→ Slide avec approche du réactif

→ Slide avec des métaux chélatant

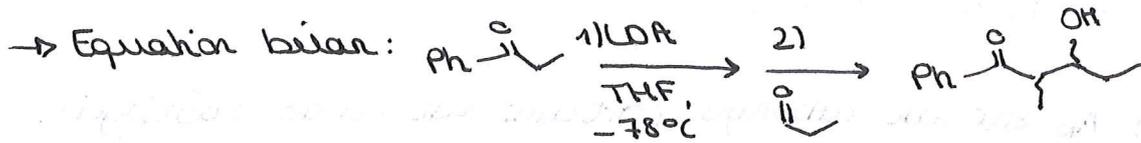
→ Résumé

Tr : Stéréosélectivité imposée par le centre chiral.

On va maintenant s'intéresser à des réactifs ne présentant pas de chiralité.

### III - Etude de la réaction d'aldolisation.

#### A) Modèle de Zimmerman - Trautler



CLAYDEN p. 900

→ Modèle avec l'énolate (Z)

⇒ état de transition = chaise

⇒ Li a un sommet, énolate derrière

⇒ conf de l'énolate déterminée

⇒ ET plus stable avec Et en pseudo-équatorial

→ Attaque sur l'autre face ⇒ l'autre énantiomère

→ Slide avec le modèle pour (E)

Tr: On a seulement une ~~énantiosélectivité~~ diastéréosélectivité.  
Pour avoir une énantiosélectivité, il faut ajouter une chiralité au substrat.

#### B) Les copules d'Evans.

→ Fixation de la copule RABASSO (hétéroéléments) p. 226

→ Aldolisation + modèle KURTI p. 162

⇒ 1 seul énantiomère

conclusion: → Bilan des modèles

Ouverture : catalyse asymétrique ; époxydation de Sharpless.

- Biblio:
- CLAYDEN
  - RABASSO (chimie orga et hétéroélément)
  - KURTI
  - ELIEL