

MC 38 : Réactions sélectives

Plan et transition

I- Attaque préférentielle sur un groupe fonctionnel : chimiosélectivité

Grüber p. 247 + JCE 1975 n°52 p. 668 : Réduction sélective du p-nitroacétophénone (manip 40)

Phase de manip : Filtration à chaud + IR

Tr : En choisissant les réactifs, on peut orienter la chimiosélectivité. Imaginons maintenant le cas d'une fonction étendue, type α -énone ou cycle aromatique, il existe plusieurs site d'attaque sur une même fonction. La sélectivité dans ce cas relève de la régiosélectivité.

II- Attaque sur une fonction étendue : régiosélectivité **

Blanchard p. 135 : nitration du toluène (manip 220)

Phase de manip : Lancement + mini-extraction + CPV

Note : Attention manipulation d'acide fort

A faire aussi avec de ter-butylbenzène

Tr : Les deux premières expérience nous a amené à voir qu'elle fonction est attaqué et en quelle position. Mais jusque-là, on ne s'est jamais intéresser à la stéréochimie des produits.

III- Obtention d'un stéréo-isomère préférentiellement : stéréosélectivité

Drouin p. 101 : réduction du camphre (manip 277)

Phase de manip : Lavage + polarimétrie

Discours

Introduction :

- ◆ Pendant une réaction, **plusieurs produits possibles** si plusieurs attaques possibles => **sous-produit en fin de réaction** :
Perte de rendement
Nécessité de faire des étapes de purification
- ◆ **Réaction sélective** = **obtention préférentielle d'un ou plusieurs produits** parmi les produits pouvant être formés
- ◆ 3 types de sélectivités :
 - Qui : **Chimiosélectivité** = **réaction préférentielle d'un réactif sur un ou plusieurs groupes fonctionnels**
 - Ou : **Régiosélectivité** = **réaction préférentielle d'un réactif sur l'un des sites d'une fonction étendue**
 - Comment : **Stéréosélectivité** = **formation préférentielle d'un ou plusieurs stéréoisomères** par rapport aux autres stéréoisomère possible
- ◆ Sélectivité peut être **contrôler par** :
 - **les réactifs** utilisés
 - **le catalyseur** si utilisation d'un catalyseur
 - **les conditions opératoires**
- ◆ Choix du montage : on se limite à l'influence des réactifs

Manip 1 :

- Deux fonctions potentiellement réduites : carbonyle et nitro
- **NaBH₄** réduit sélectivement la **cétone**
- **SnCl₂** réduit sélectivement le **nitro**
- Recrystallisation avec filtration à chaud car **impuretés insolubles à chaud**
- C'est plutôt **SnCl₂ qui réagit**
- Réaction radicalaire, **contrôle cinétique** => **réduction seulement du nitro**
- Attention SnCl₄ est toxique
- $E^\circ(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = -0,14\text{V}$; $E^\circ(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0,15\text{V}$
- IR pour distinguer les 2 fonctions :
Cétone à 1700 cm⁻¹
Nitro : deux bandes à 1510 et 1350 cm⁻¹

Support : Réaction et équivalents

Manip 2 :

- **Insertion de fonction**
- H₂SO₄ => formation de l'ion **nitronium NO₂⁺**
- **Intermédiaire de Wheland** :
Groupement **donneur** => **ortho et para** orienteur
Groupement **attracteur** => **méta** orienteur
- Règle de **Holleman (1910)** :
Groupement **donneur (activant)** => favorise les polyadditions
Groupement **attracteur (désactivant)** => limite les polyadditions

Support : réaction et équivalents, mécanisme

Manip 3 :

- Tétrahydruroborate de sodium chimiosélectif des carbonyles
- $\chi(\text{B}) = 2,04$ et $\chi(\text{H}) = 2,2$
- MeOH a un proton labile
- Formation de NaBH_3OMe qui est plus réducteur => augmentation de la cinétique
- Mais avec EtOH pas de réaction => pas de consommation d'hydrure
- **Diastéréosélectivité** dû à l'encombrement stérique mais augmentation de la sélectivité avec des hydrures de bore encombrés

Support : Réaction et approches de l'hydrure, mécanisme, calculs pour la polarimétrie

Conclusion : On a vu 3 exemples de sélectivité abordant la chimiosélectivité, la régiosélectivité et la stéréosélectivité. Dans le dernier exemple, c'est précisément une diastéréosélectivité. On obtient à la fin de la réaction un énantiomère majoritaire car on est parti d'un composé énantiopur, le (+)-camphre.

Ouverture : Cependant, dans le cas où le réactif est un racémique voir même un composé achiral, on obtient généralement un mélange d'énantiomère. On peut développer des réactions énantiosélectives en utilisant des catalyseurs chiraux et énantiopur.