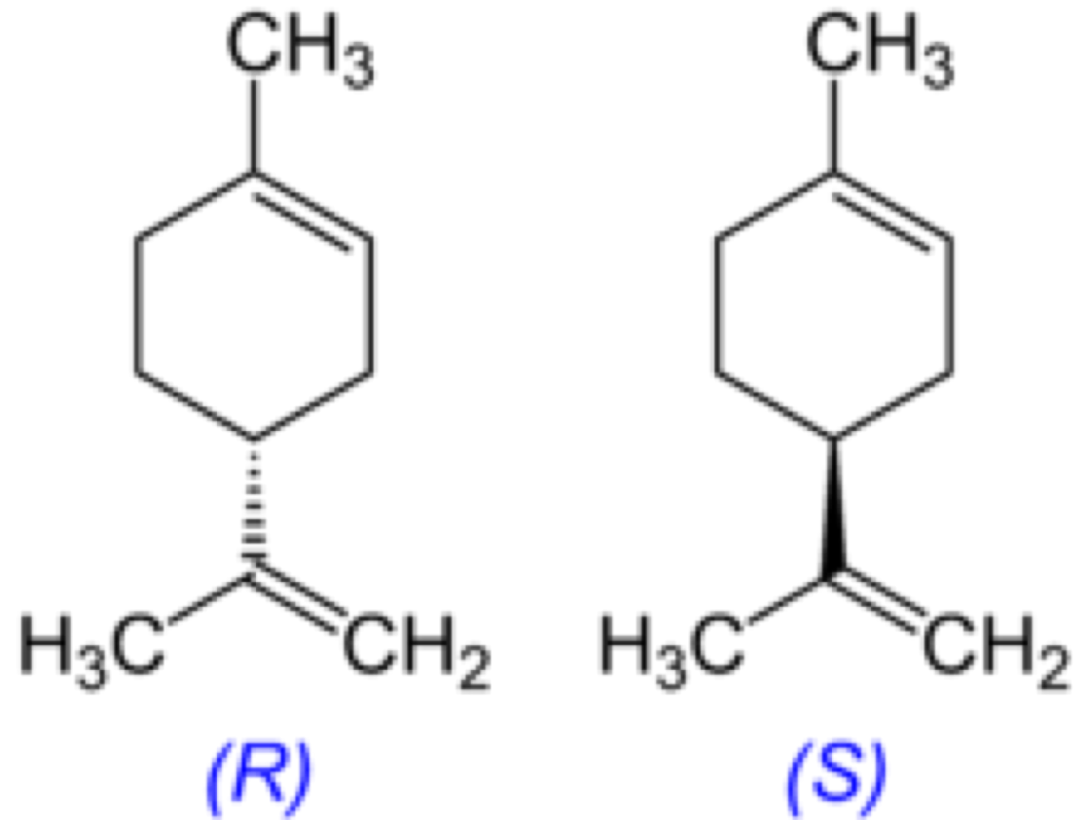


LC - Mécanistique

EI – Méthode d'accès à des composés énantiomériquement enrichis

Introduction

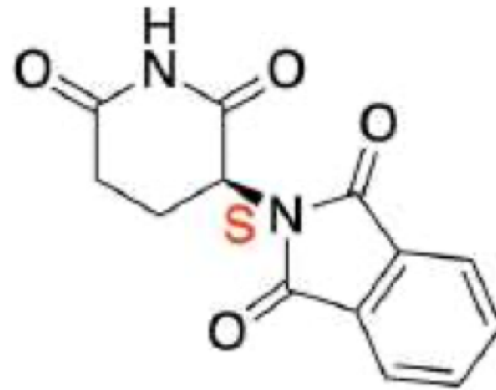
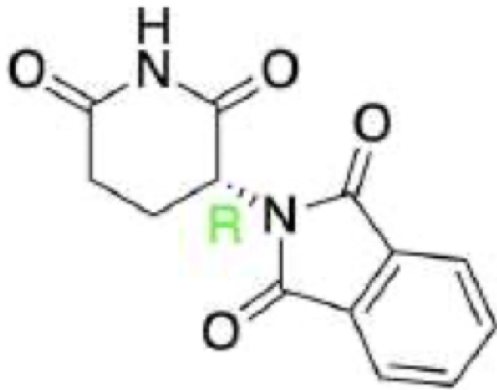
- Limonène



Structure du R et S limonene (source Wikipédia)

Introduction

- Thalidomide



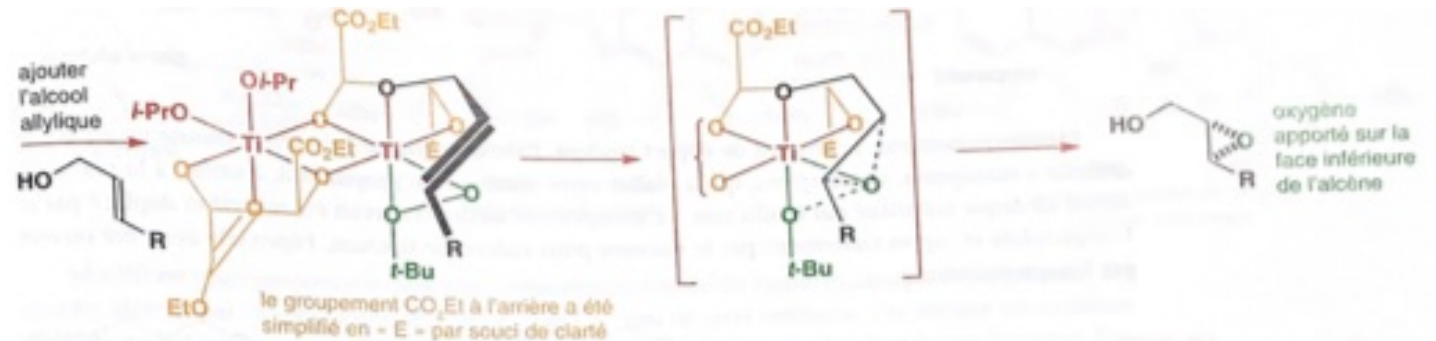
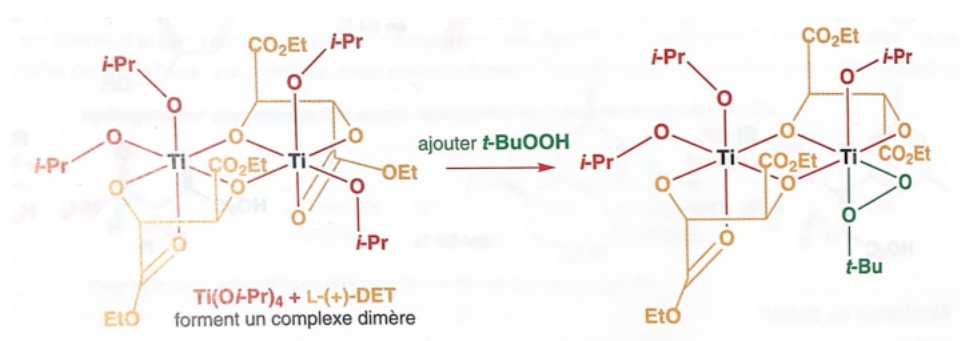
Thalidomide R et S



Boîte de médicament au thalidomide

I Dédoublément cinétique

- Epoxydation de Sharpless

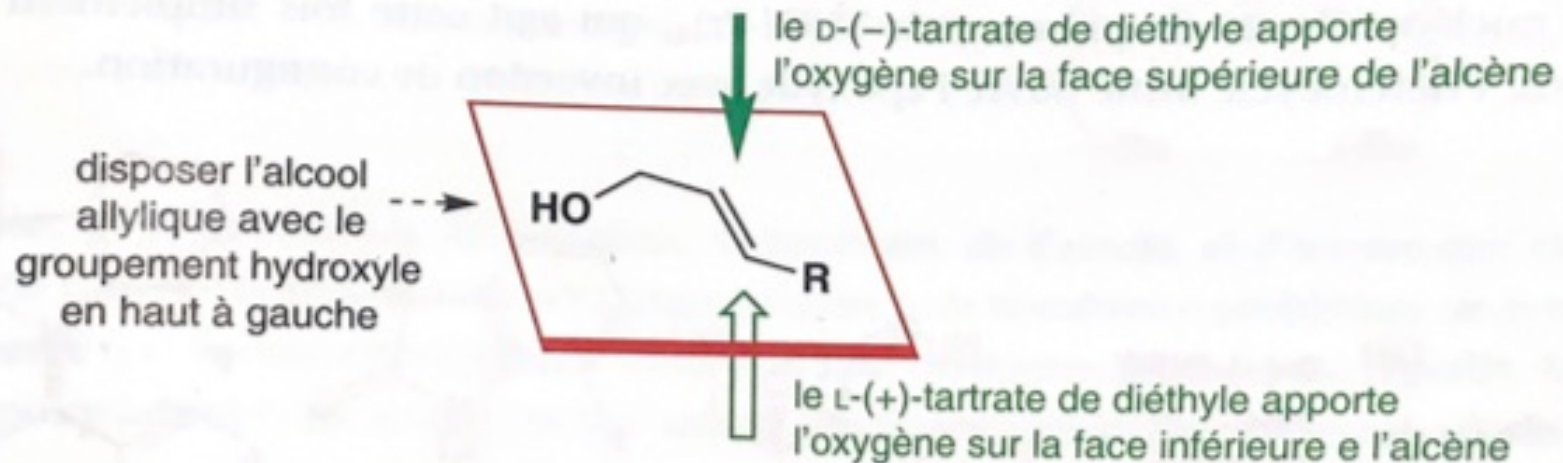


Mécanisme de l'époxydation de Sharpless (source : Clayden p.1120)

I Dédoublément cinétique

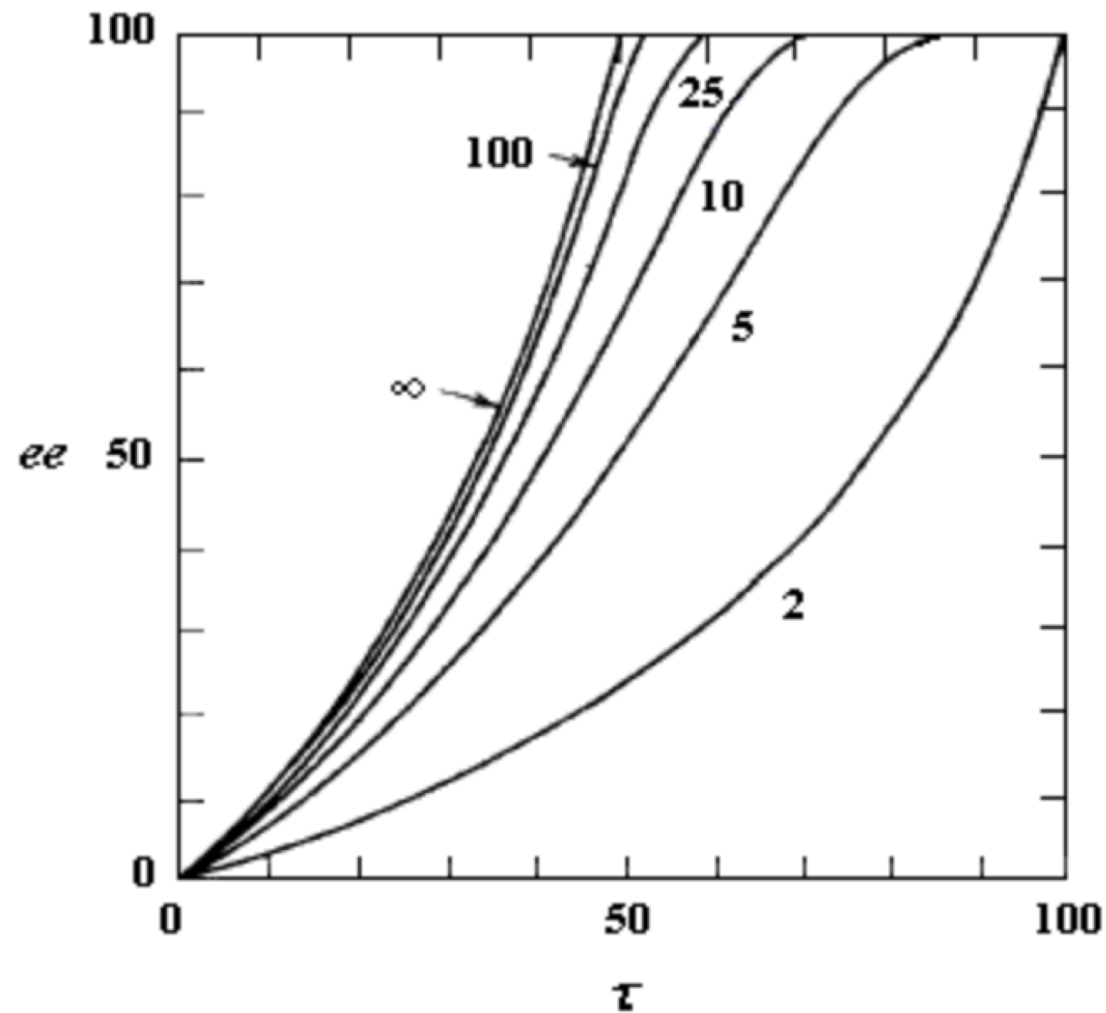
- Epoxydation de Sharpless

- **Énantiosélectivité de l'époxydation asymétrique de Sharpless**



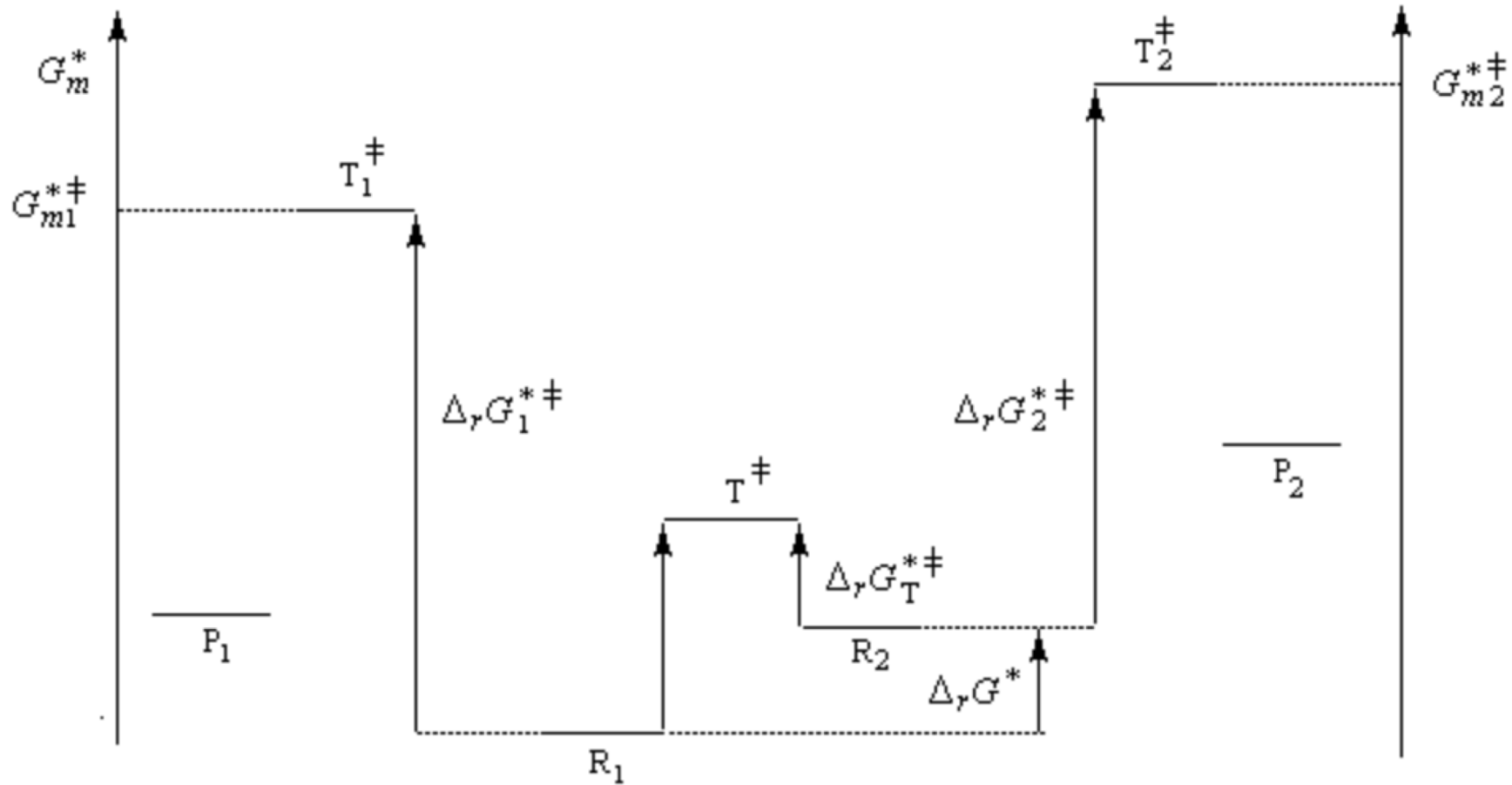
Énantiosélectivité de l'époxydation asymétrique de Sharpless (source : Clayden p.1121)

I.3 Evolution de l'excès énantiomérique



Evolution de l'excès énantiomérique en fonction du taux de conversion et en fonction de *s* (source : H. B. Kagan, J. C. Fiaud. Top. Stereochem. 1988, 18,249-330)

II.1 Principe de Curtin-Hammet



Profil énergétique pour le principe de Curtin-Hammet (source : <https://www.faidherbe.org/site/cours/dupuis/sterdyn.htm#18>)

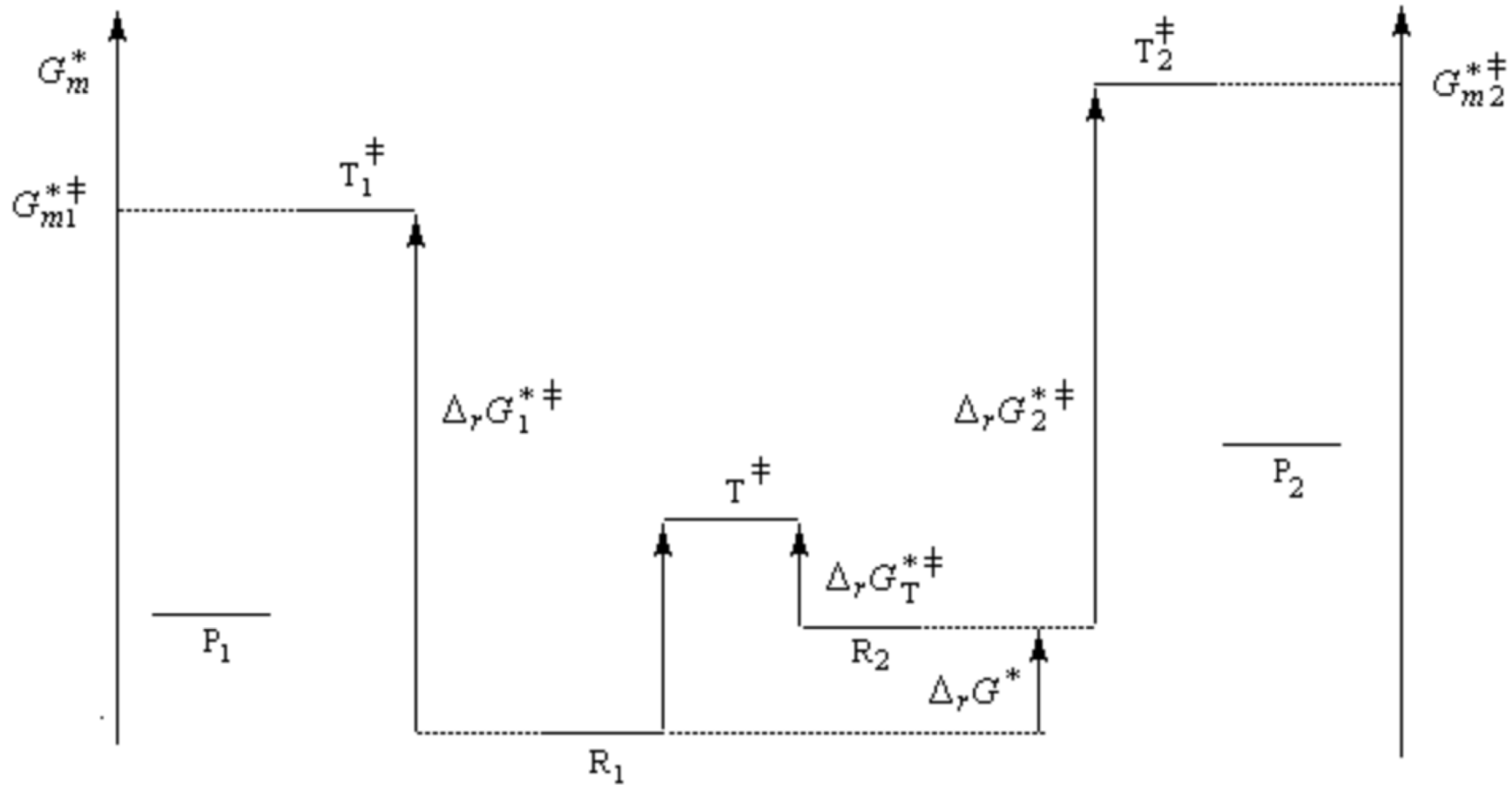
II.1 Principe de Curtin-Hammet

- Rappel sur la théorie de l'état de transition

- Une molécule arrivée à l'état de transition continue sans revenir en arrière
- La distribution énergétique des molécules suit la distribution de Boltzmann même si le système n'est pas à l'équilibre
- Un mouvement spécifique est responsable de la réaction
- Les particules ont un mouvement classique, il n'y a pas d'effet tunnel

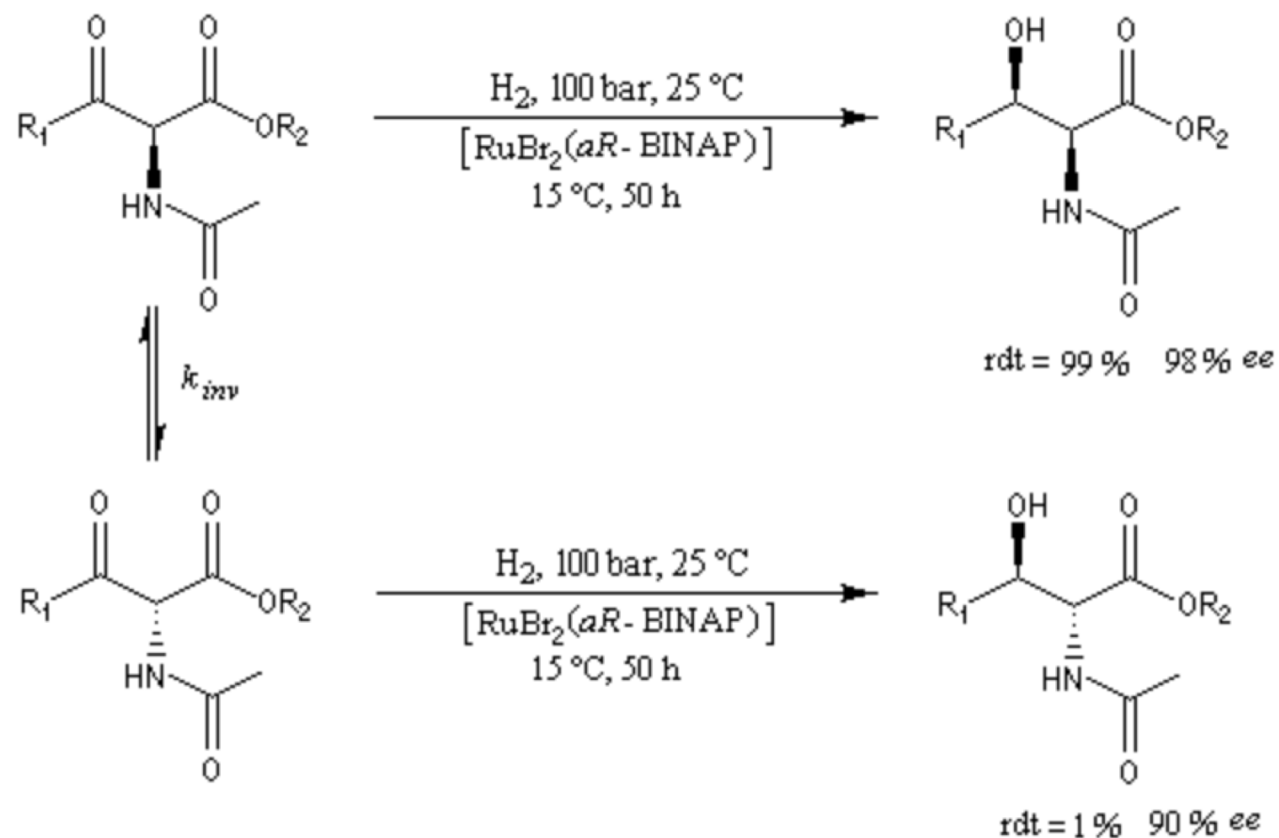
$$k = k^\ddagger K^\ddagger = \kappa \frac{k_B T}{h} e^{\frac{-\Delta G^\ddagger}{RT}}$$

II.1 Principe de Curtin-Hammet



Profil énergétique pour le principe de Curtin-Hammet (source : <https://www.faidherbe.org/site/cours/dupuis/sterdyn.htm#18>)

II.2 Dédoublément cinétique dynamique

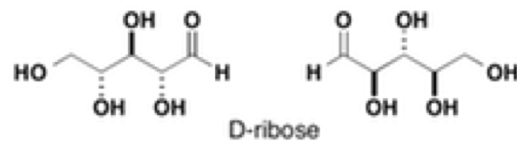
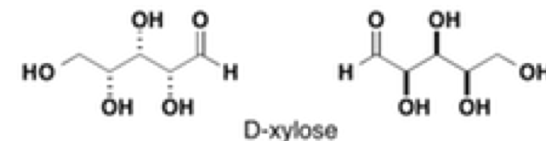
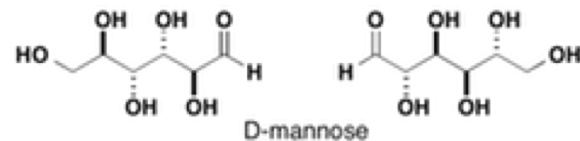
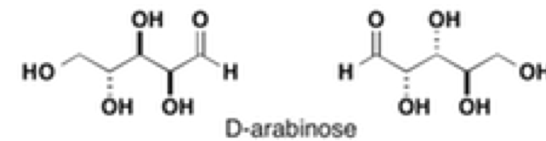
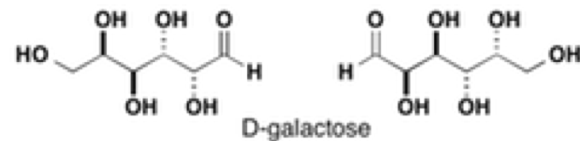
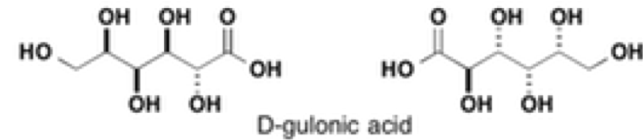
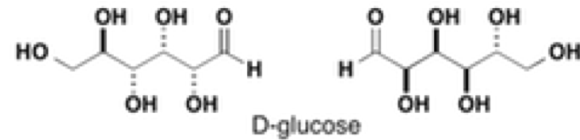


Dédoublément cinétique dynamique pour l'obtention de B-cétoesters (source : [10] R. Noyori et al *J. am. Chem. Soc.*, 111, 9134-9135 (1989)

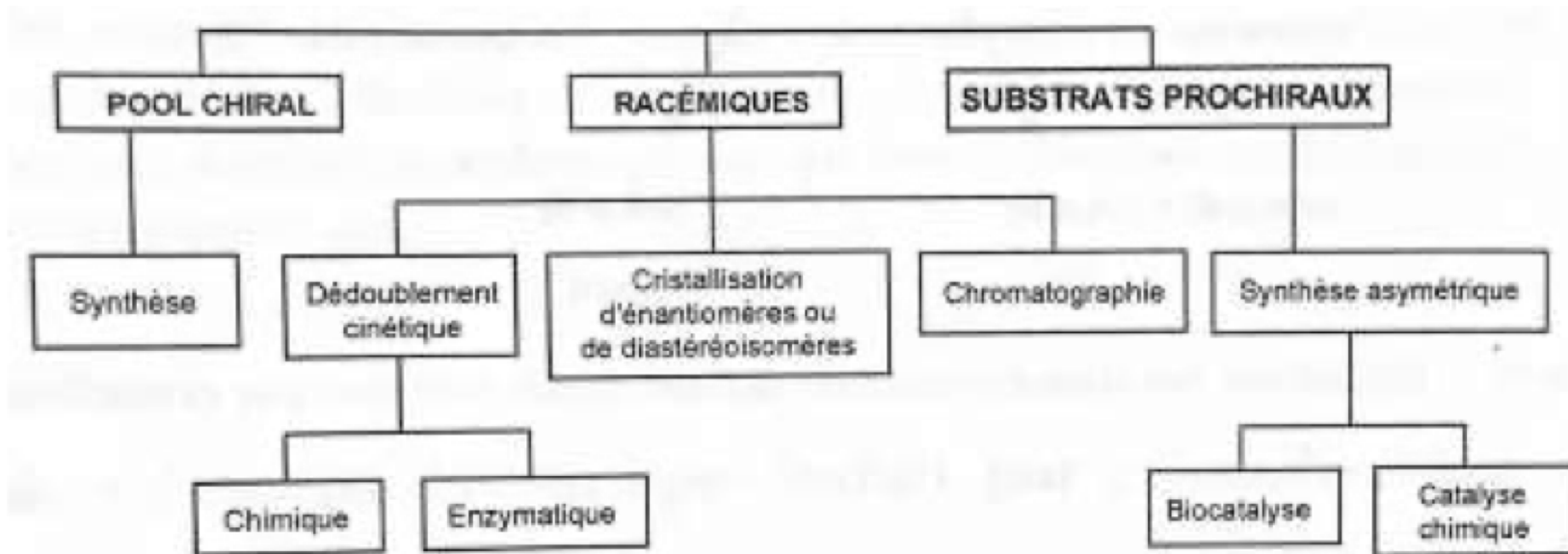
II.3 Synthèse énantiosélective

- Exemple de pool chiral

D-Sugars



Conclusion



Moyens d'obtention de composés énantiopurs (source : Collet p.216)

Conclusion

- A suivre en TP : synthèse énantiosélective de Michael

