

MC88: Réactions sélectives

① 3 types de sélectivité par les Rx qui permettent de synthétiser 1 mol d'obtente ou 1 mol plus.
 stéréo (obtente d'un stéréoisomère plutôt qu'un autre), chimie (= Rx sur 1 site plutôt qu'un autre) ou régio (= Rx sur 1 site plutôt qu'un autre),
 Etudier les facteurs influençant ces sélectivités.

I - Rx régiosélective

1) Contrôle carbonyl (2h) **TD67 p252**
 ✓ alluylate → voir MC10
 ✓ quantités → NHCl → NaOH.

Précipitate, assénage, lavage, IR.

① Contrôle de charge → O (gras oxyg.)
 Contrôle enthalpique → C (gras oxyg.).

IR = J égalant rx régiosélective ss contrôle Hammond

2) Contrôle Hammond (3h) **pl p193**

Développement du 2^e mécanisme de réaction → voir MC19
 H₃CO plutôt q H₂SO₄ -> il doit être plus du solvant + dist.

Δ lavage du sig + séchage, montage au reflux, IR.

① Risque de Zaitsev (alène + substitués) → voir MC19
 Rx rapide + inévitable selon 2 sites. -> Réact E₁ -> obtente 2^e C=C
 Sélectivité inverse = éliminateur d'Hoffmann

IR: On peut influencer le site d'attaque / les conditions mais on peut aussi être spécifique à la fonction = chimie

II - Rx chimiosélective (1) **Gruber p247**

Réduction d'1 stère / NaBH₄ → voir MC24.
 Δ 2 eqs NaBH₄ = ① rapide (marcher 1/4)

Δ Extracto + lavage + filtrat après MgSO₄, CCM, IR.

① Allate sur NO₂ car plus c'est seule acide (pendant le cas ce autres acide (q LPEH₄)).

IR = Enfin dernier type de sélectivité ac fonction d'1 stéréoisomère

III - Rx stéréosélective (2h) **pl p345**

Rx de HWE
 Remplacer le méthylène → tétrahédrolate (= toxig, env.)
 → voir MC35.

Δ lavant de rx, filtrate, TP, IR.

① Ego de rx | pKa de base, structure d'1 sélective
 HWE = mécanisme mal connu → Z (PN 1979)
 Colocar = phosphonate (localisation) = p=O
 la dicarboxylate sélective!

① Importance de pur sélectivité en synthèse car réaction n'est q un prep → Thaldamide (sérotonine sélective) → dédoublement de racémig.