

PARTIE 6 : CHIMIE ORGANIQUE

Séquence 3

Séance 2 : Sélectivité en chimie organique

I. Sélectivité en chimie organique

De nombreuses molécules organiques présentent plusieurs groupes caractéristiques différents : elles sont dites **polyfonctionnelles**.

Plusieurs de ces groupes sont susceptibles d'être transformés au cours d'une même réaction. L'enjeu est donc de transformer un seul groupe sans modifier les autres.

Il existe deux stratégies pour atteindre ce but : l'usage de réactifs chimiosélectifs ou de groupements protecteurs.

Dans la suite, nous considérons l'oxydation d'un aldéhyde sans oxydation de l'alcool.

1. Réactifs chimiosélectifs

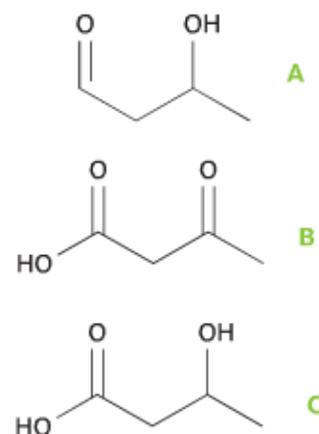
Un réactif est **chimiosélectif** si, en réagissant sur un composé polyfonctionnel, il ne provoque la transformation que de certains groupes caractéristiques.

- **Cas d'un réactif non chimiosélectif :**

l'utilisation d'un oxydant classique tel que KMnO_4 en présence de la molécule A conduit à B, où les deux groupes sont oxydés : KMnO_4 n'est pas chimiosélectif.

- **Cas d'un réactif chimiosélectif :**

un réactif chimiosélectif, comme les ions Ag^+ , quand il existe, permet d'oxyder le groupe CHO sans transformer le groupe OH. Le produit C est alors obtenu à partir du réactif A.



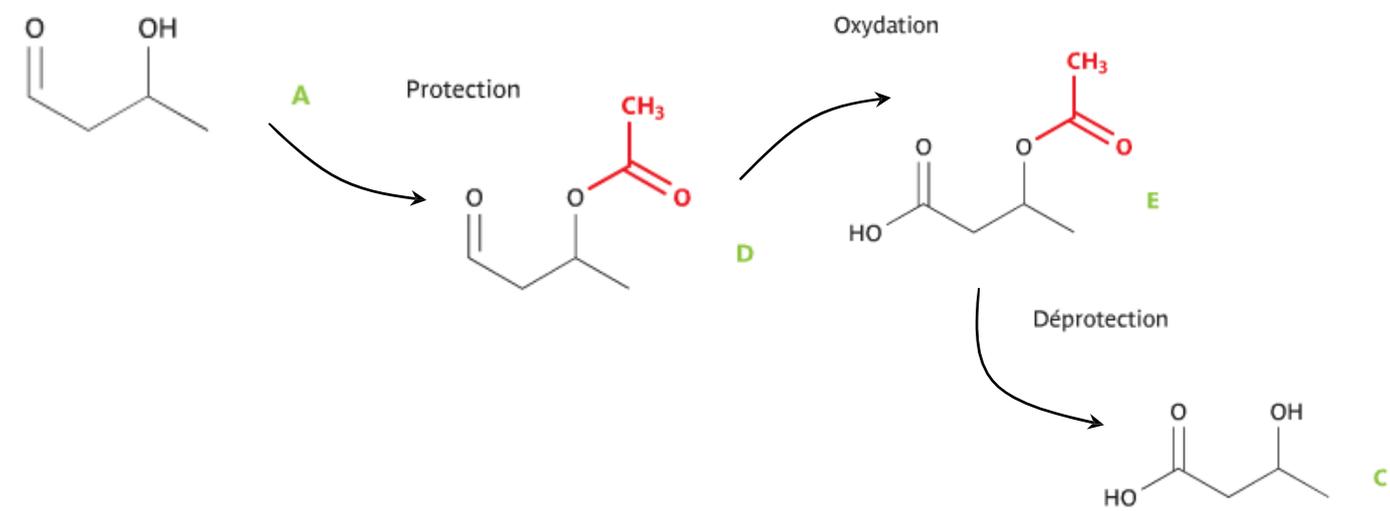
2. Protection de fonctions

Lorsqu'aucun réactif chimiosélectif n'est disponible, **une stratégie de protection** doit être mise en place faisant appel aux **groupements protecteurs**.

Pour oxyder le groupe CHO de A sans modifier son groupe OH, il faut

1. Transformer le groupe OH de A en un groupe OCOCH_3 appelé groupement protecteur. Cette étape, nommée protection, conduit à D : ainsi protégé, le groupe OH n'est plus sensible à l'oxydation.
2. Oxyder le groupe CHO de D pour obtenir E.
3. Pour retrouver le groupe OH, il faut le déprotéger par une réaction qui transforme E en C.

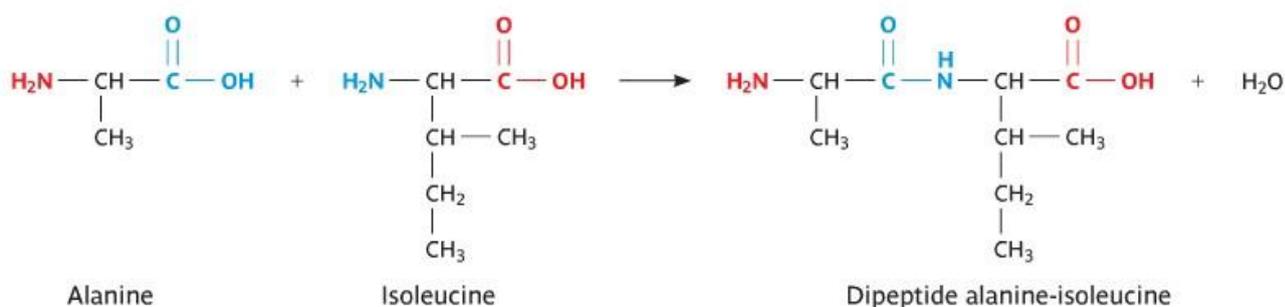
Remarque : ici, la fonction alcool est protégée sous forme d'ester dans la molécule D. Il existe cependant une très grande palette de groupements protecteurs adaptés à chaque fonction à protéger. Afin que la déprotection puisse s'effectuer, la réaction de protection est souvent une réaction qui peut se faire dans les deux sens, comme ici la réaction d'estérification.



II. Application de la protection à la synthèse peptidique

La stratégie de protection de fonction est utilisée dans les synthèses où une sélectivité est nécessaire, comme la synthèse peptidique.

Dans ce cas, les composés polyfonctionnels sont les acides α -aminés qui possèdent des groupes NH_2 et COOH . Deux acides aminés peuvent réagir ensemble par la réaction indiquée ci-dessous.



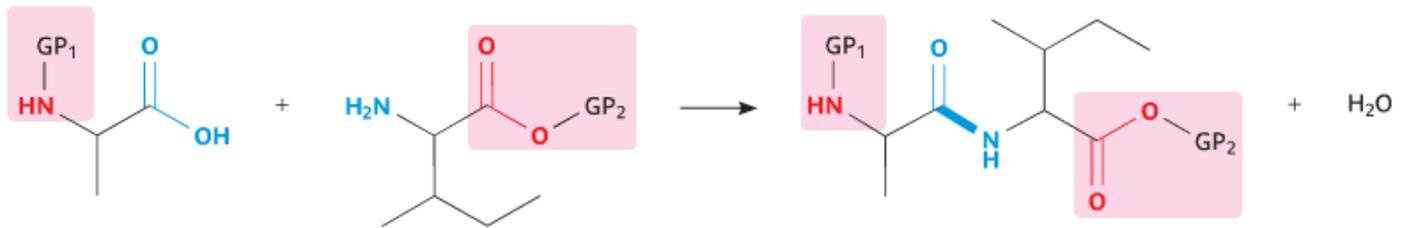
En l'absence de protection des groupes en rouge, ceux-ci réagissent également, ce qui mène à un mélange de produits.

La stratégie est donc de protéger le groupe qui ne doit pas réagir dans chacun des acides α -aminés. Les acides α -aminés protégés peuvent alors réagir pour former le dipeptide protégé. Une réaction de déprotection est ensuite nécessaire pour obtenir le dipeptide souhaité. Le schéma de synthèse est le suivant.

■ Protection de chaque acide α -aminé



■ Réaction de formation de la liaison peptidique (en bleu)



■ Réaction de déprotection

