

Interprétation et prévision des résultats expérimentaux à l'aide des OF. ①

FRONTALIÈRES

Niveau L2

Pré-requis: Approximation des orb frontières / enol - enolate / Diels Alder / S_N2

Introduction

modèles concurrents.

- Woodward Hoffmann

L'approximation des OF = Fukui Ken'ichi → prix Nobel 1981 (ac Hoffman)
Outil simple & puissant qui peut donner "ac les mains" des informat° & la
réactivité, la régiosélectivité & la stéréosélectivité d'une réaction.

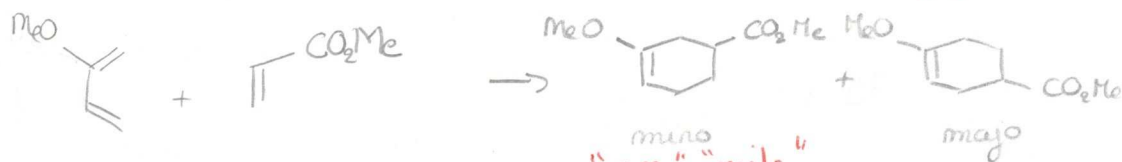
Comme la régo & stéréosélectivité sont les éléments les plus compliqués à mettre
en place en stratégie de synthèse nous allons nous focaliser sur ces éléments.

I7 Régiosélectivité:

1) Réaction de Diels Alder.

I → Règle de Alder.

↳ comme ça fero
un rappel en m tps.
(réactivité)



"para" "meta"
par abus de langage.

→ On peut penser à l'encombrement stérique
→ NON !

trouver les résultats
exp. ac les %

Car → diapo.

Pourquoi? → OF min
S maximal

que se passe-t-il si react° dissymétrique?

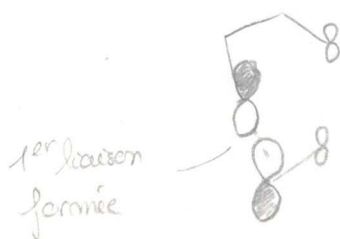
- réaction des gros lobes en inter

~~- état de transition dissymétrique d'une des liaisons se forme avant l'autre~~

! Diels Alder
les 2 react° se font
synchrones -

! ne pas dire d'abord

⇒ régiosélectivité fixée pas le choix de la
2nd liaison à former.



1^{er} liaison
formée

→ diapo exemple p77

$$\frac{s^2}{\Delta E}$$

ΔE min HO diène et BV de diénophile

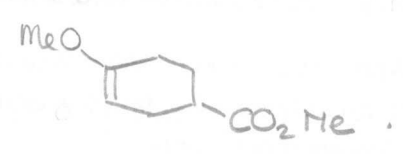
→ savoir si liaison 1-1' ou 1-2'

on regarde la taille des lobes

- plus gros lobes en 1 et en 1'

⇒ liaison 1 et 1' puis 4 et 2'

produit majoritaire



2) Alkylation des énolates

Réaction sur le C ou sur le O ?

HSAB nous dit que C contrôle orbitalaire

O contrôle de charge car O contient la majo de la charge.



diapo coef. α orbital

HO → gros coef sur C petit sur O

HO-1 → gros coef sur O petit sur C

Si BV de l'électrophile Basse ⇒ C alkylat°
diagramme 1.

diagramme 2.

La BV très haute donc $\Delta E(\text{HO-BV}) \approx \Delta E(\text{HO}_1 - \text{BV})$

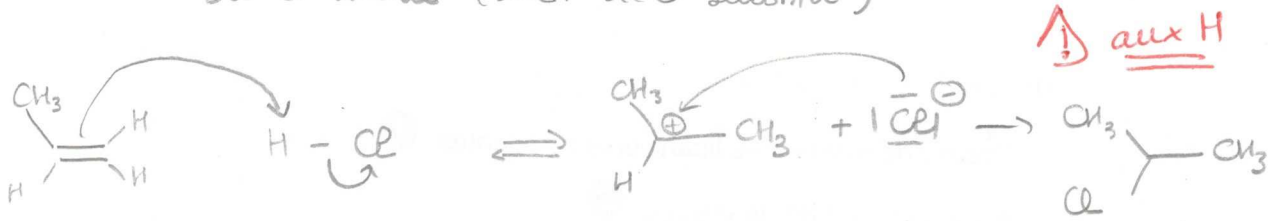
à faire

donc réaction sur le lobe le plus gros : le O.

3

3) Addition des Hydracides règles de Markovnikov

régle de Markovnikov : le produit majo est celui issu du carbocation le $\oplus$ stable (i.e. le $\oplus$ substitué)



explications :

Figure 13 $\rightarrow$ marqué "gros" lobe "petit" lobe

le lobe du H est bien $\oplus$ gros que le Cl
+ lobe sur le C terminal $\oplus$ gros que celui au milieu
(ça se voit pas aux masses).

On peut aussi prévoir la réactivité des hydracides entre eux.

$\rightarrow$ diagramme $\rightarrow$ bien expliquer ac DE ms aussi recourrem^t les orbitales diffusant.

on voit que les BV les $\oplus$ basses. réagissent mieux.



II 7 Stéréosélectivité

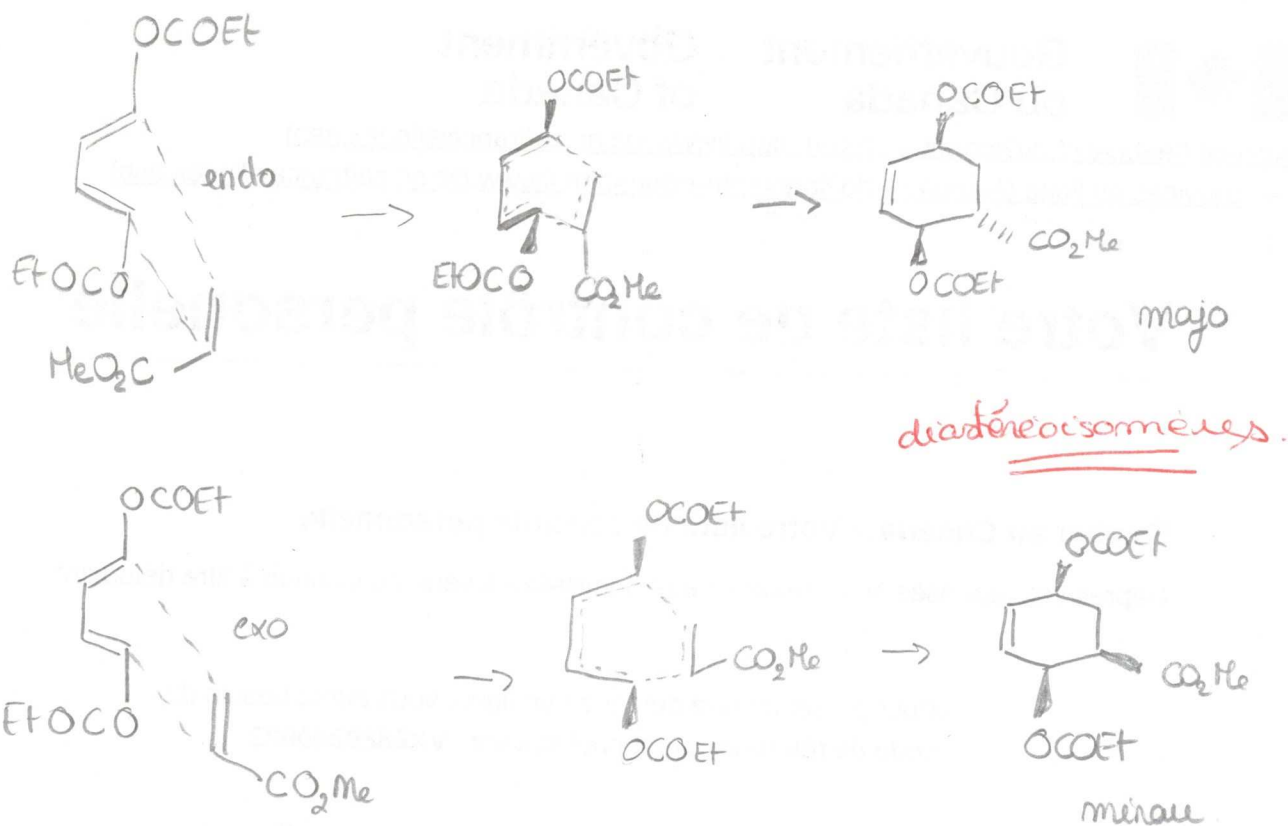
1) Diels Alder

a) Approche endo / exo.

- firs le souci d'augmenter le recouvrement

Dans la réaction Diels Alder : 2 approches possibles

- endo
- exo



Sous contrôle cinétique le produit endo est tj le majoritaire
 → ici car il y a des recouvrement secondaires.

→ image H prépa

Comment améliorer cette stéréosélectivité ?

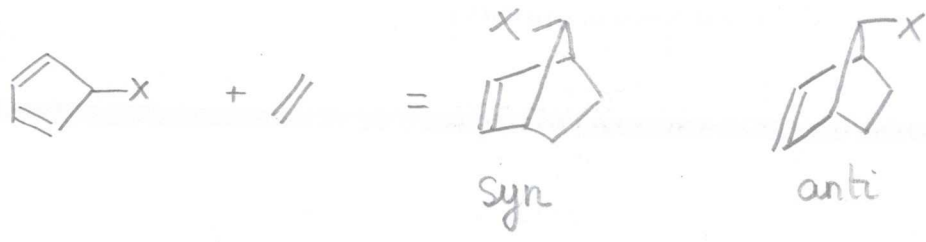
utiliser un acide de Lewis

→ photo acide de Lewis

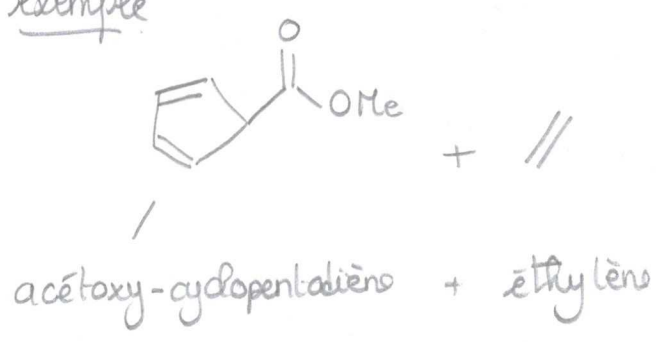
L'acide de Lewis $\hookrightarrow$ E des orbitales
 et modif les coeffs sur les C
 $\Rightarrow$ $\uparrow$ des interactions secondaires.
 Commentaire sur le tps.

b) Orientation syn / anti

Diène cyclique = adduit ponté
 si X sur pont ?



exemple



→ vérifier que les niveaux
soient pas
dégénérés
étiqueté les ~~orb~~ orbitales.

Etat de transit° anti:

- paire libre s de l'O bonne sym pour reagire avec
HO de l'éthylène

↳ interaction à 4 e⁻ ⇒ destabilisante
(faible car recouvrement faible)

⊕ doublet p de O + BV de l'éthylène
interad° à 2 e⁻ + recouvrement bon ⇒ stabilisante.

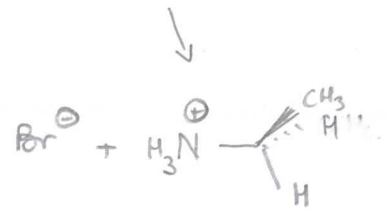
~~que la partie de e~~

⇒ ⊕ stab que destabil.

mettre en // ac
le modèle stérique.

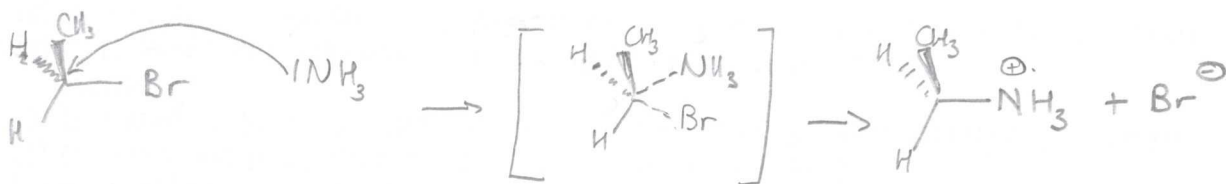
⇒ produit anti majoritaire -

2) S_N2 avec un halogénoalcane



inversion de Walden.

mais on pourrait aussi avoir un état de transit triangulaire



- Figure 7p 78.

on voit que l'approche syn attaque sur une région nodale
 $\Rightarrow$ faible recouvrement

alors que l'approche anti $\Rightarrow$ bon recouvrement

$\Rightarrow$ approche favorisée

} détailler $\oplus$

Conclusion:

Les OF peuvent non seulement expliquer mais aussi anticiper l'obtention de certaines régio / stéréosélectivité.

C'est donc un outil particulièrement puissant en la stratégie de synthèse -

Ajouter un mot sur les méthodes $\neq$ $\left\{ \begin{array}{l} \text{Hückel} \\ \text{orbital} \end{array} \right.$