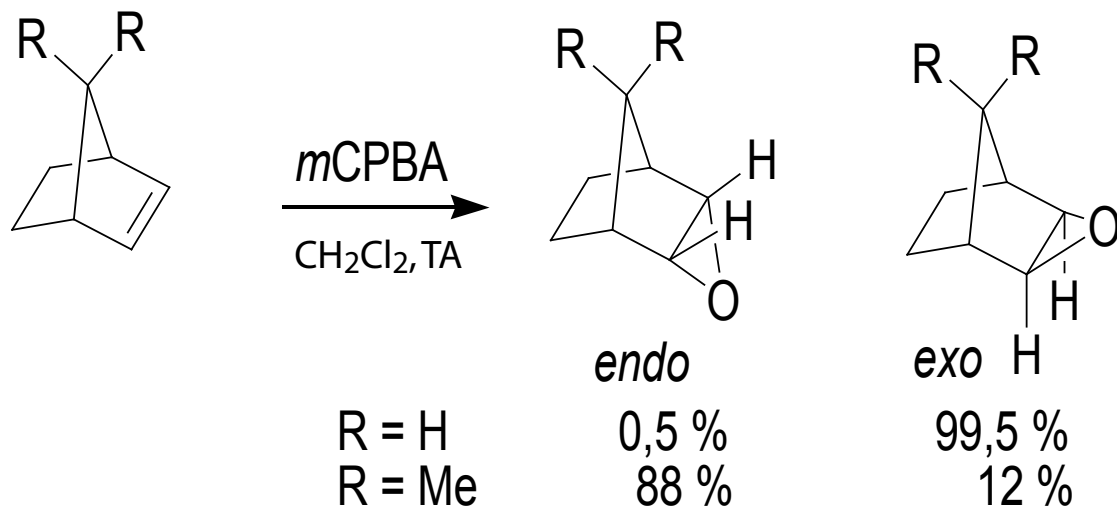


Raisonnement sur les réactifs (ET précoce)

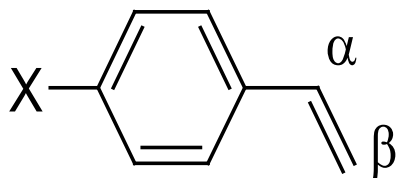
Intéractions stériques



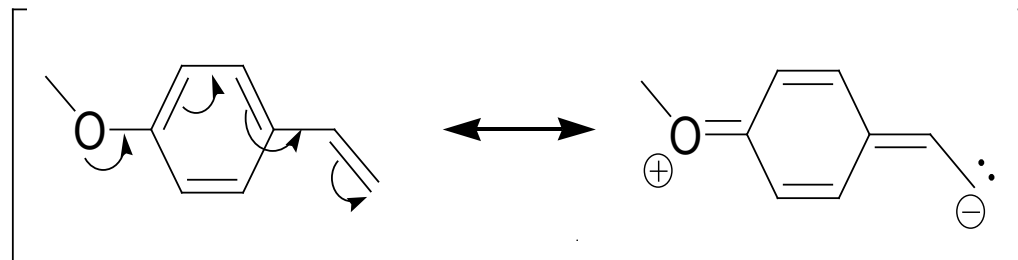
Raisonnement sur les réactifs (ET précoce)

Intéractions électrostatiques

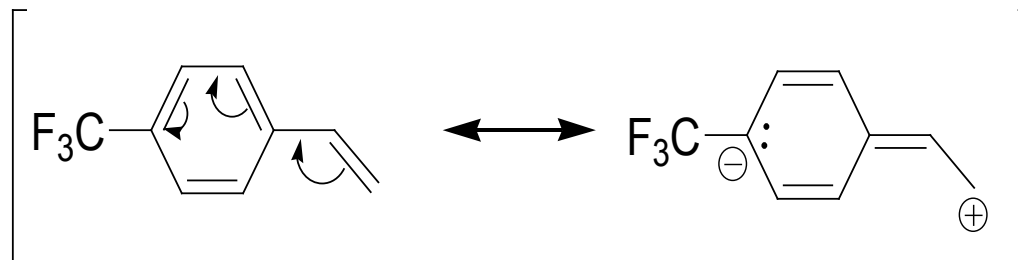
Hydroboration



- X = OCH₃



- X = CF₃



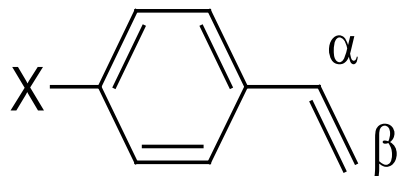
école
normale
supérieure
de lyon

ENS LYON

Raisonnement sur les réactifs (ET précoce)

Intéractions électrostatiques

Hydroboration



X	% d'addition du bore sur le carbone β
OCH ₃	93 %
H	81 %
CF ₃	66 %

1. Contrôle stérique
2. Contrôle électrostatique

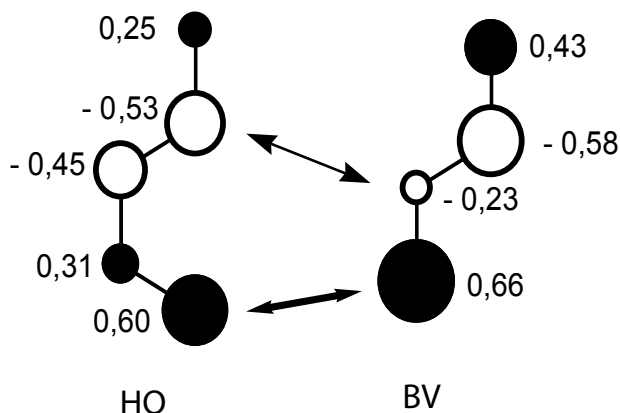
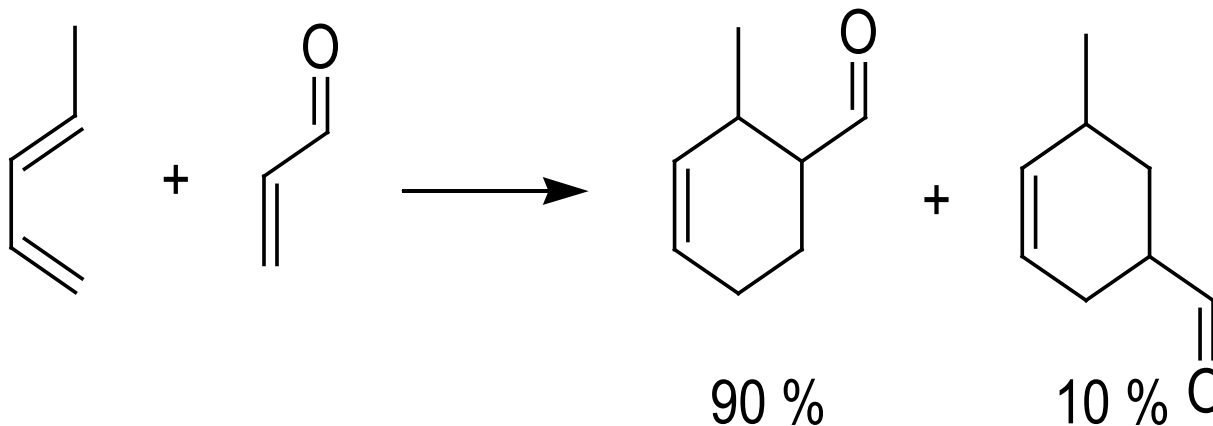
école
normale
supérieure
de lyon

ENS
LYON

Raisonnement sur les réactifs (ET précoce)

Intéactions orbitales

Régiosélectivité de la réaction de Diels-Alder

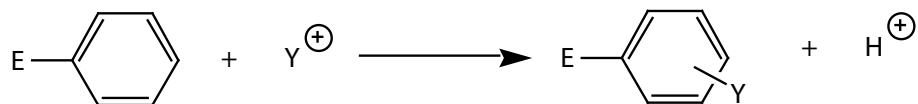


école
normale
supérieure
de lyon

ENS LYON

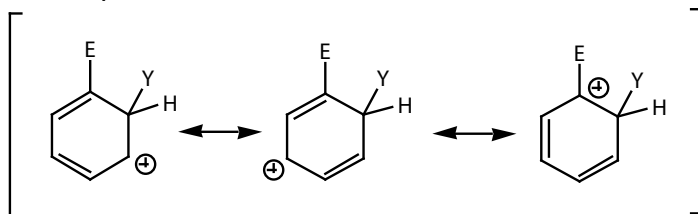
Raisonnement sur l'Intermédiaire Réactionnel

Poly S_EAr : Règles de Holleman

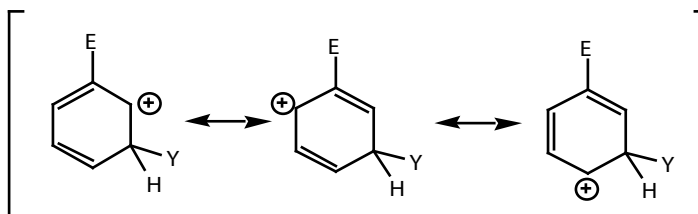


Statistique: 40 % o, 40 % m, 20 % p

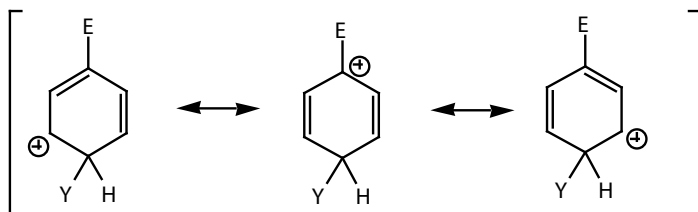
Attaque en ortho :



Attaque en méta :



Attaque en para :

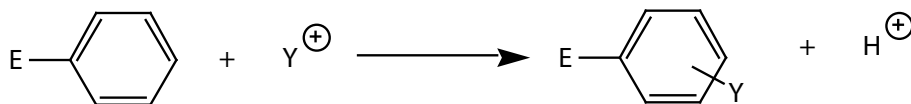


école
normale
supérieure
de lyon

ENS LYON

Raisonnement sur l'Intermédiaire Réactionnel

Poly S_EAr : Règles de Holleman



Statistique: 40 % o, 40 % m, 20 % p

Résultats expérimentaux pour la nitration de dérivés aromatiques :

	PhOH	PhH	PhNO ₂
k relative	1000	1	6.10 ⁻⁸
	ACTIVANT	/	DESACTIVANT
ortho	40 %	/	5 %
para	58 %	/	2 %
méta	2 %	/	93 %



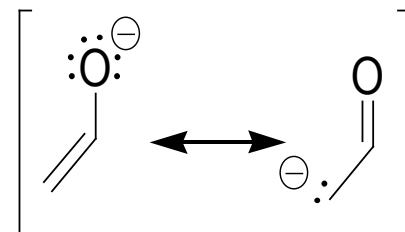
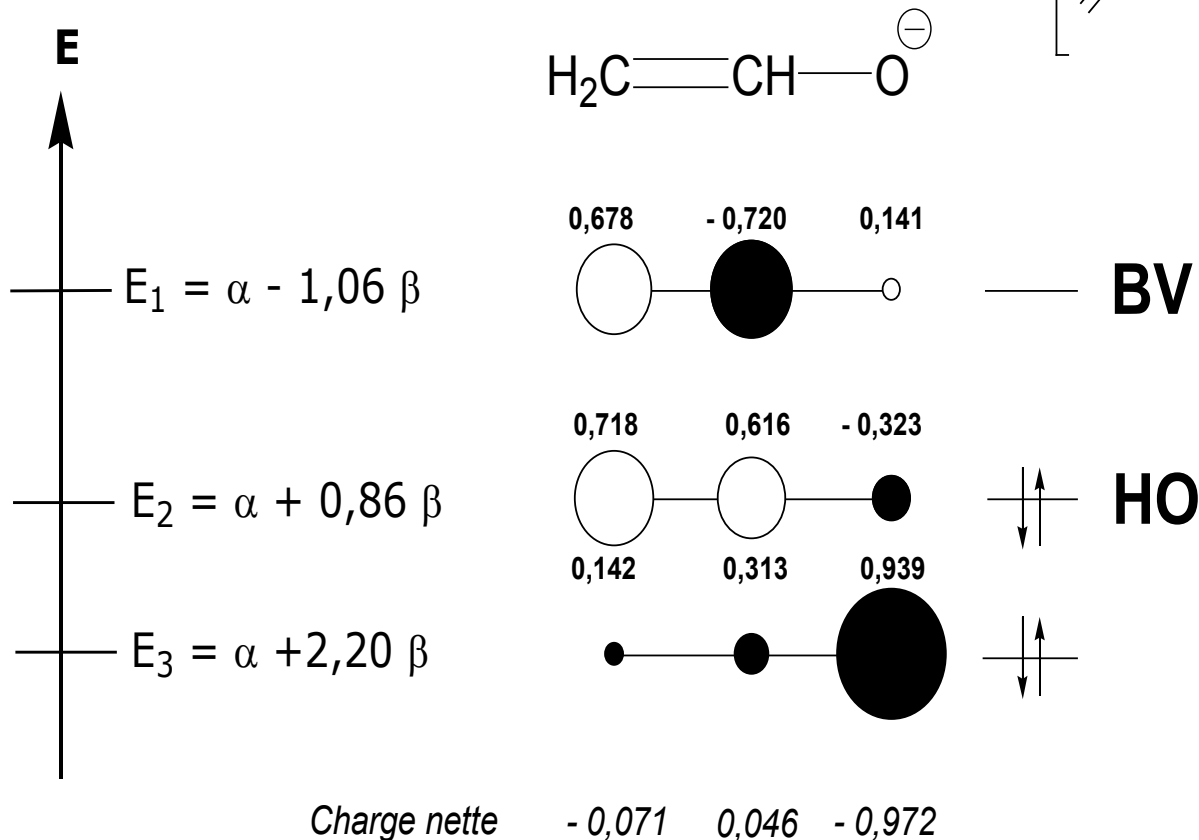
para > ortho
cf considérations stériques

école
normale
supérieure
de lyon

ENS LYON

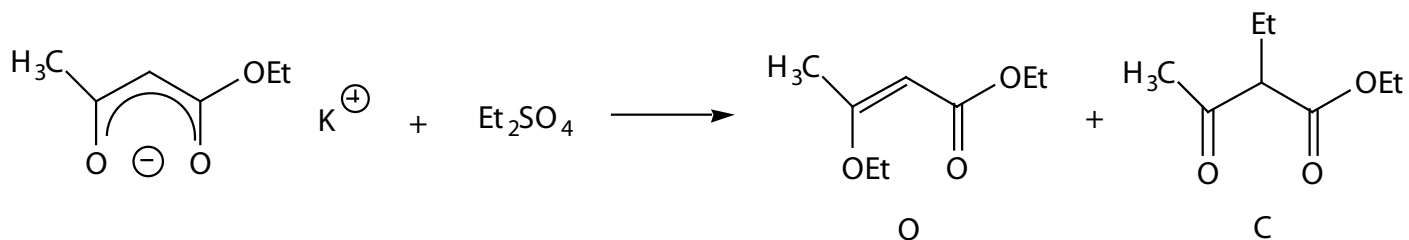
C-alkylation vs O-alkylation l'énolate

Orbitales dans l'approximation de Hückel simple



C-alkylation vs O-alkylation

Effets de solvants

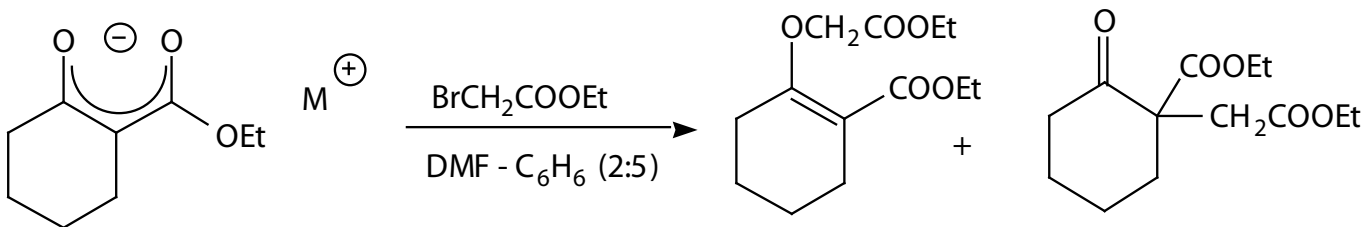


Solvant	HMPT	DMSO	EtOH	tBuOH	Et ₂ O	Dioxanne
% O	83	70	8	< 1	< 1	< 1
% C	17	30	92	> 99	> 99	> 99

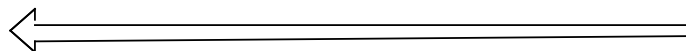
Dipolaire aprotique
Dipolaire protique
Apolaire aprotique

C-alkylation vs O-alkylation

Effets de cations



Cation	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺
% O	23	45	59
% C	68	52	36



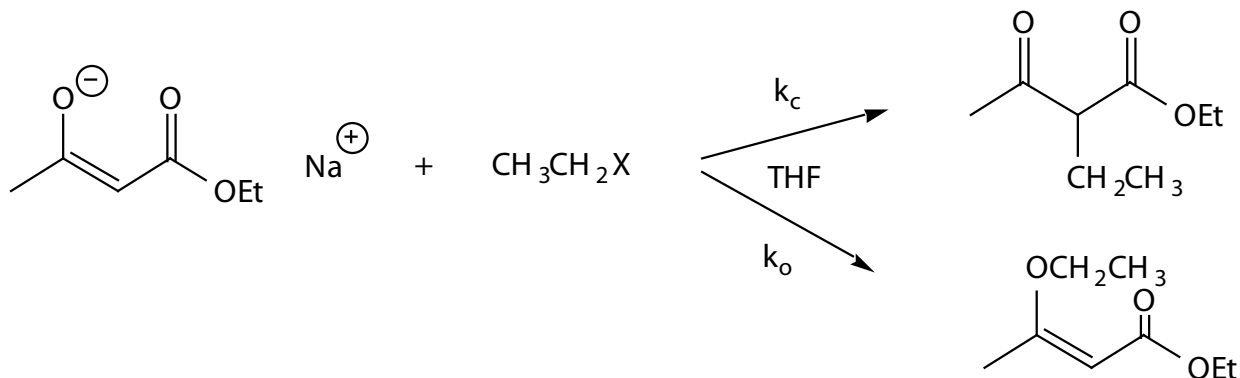
Augmentatin de la dureté
 Augmentation de l'interaction O^-M^+
 Augmentation du pourcentage de C alkylation

école
normale
supérieure
de lyon

ENS LYON

C-alkylation vs O-alkylation

Effets de groupes partants



X	I	Br		CH ₃ CH ₂ SO ₃	CF ₃ SO ₃
k _c /k _o	>100	60	6,6	4,8	3,7

Utilisation du contrôle thermodynamique Pour le déplacement d'équilibre

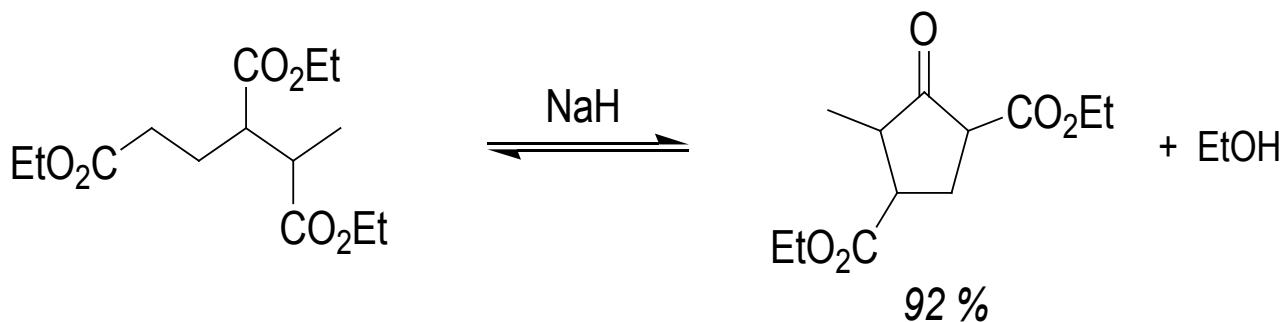


Déplacement de l'équilibre en faveur de l'acétal :

- Réactif en excès (MeOH : solvant)
- Changement de réactif (HOCH₂CH₂OH : gain entropique)
- Elimination d'un produit (H₂O : distillation de l'hétéroazéotrope avec le benzène, le toluène ou le cyclohexane - Dean-Stark)

Utilisation du contrôle thermodynamique Pour l'obtention sélective d'un produit

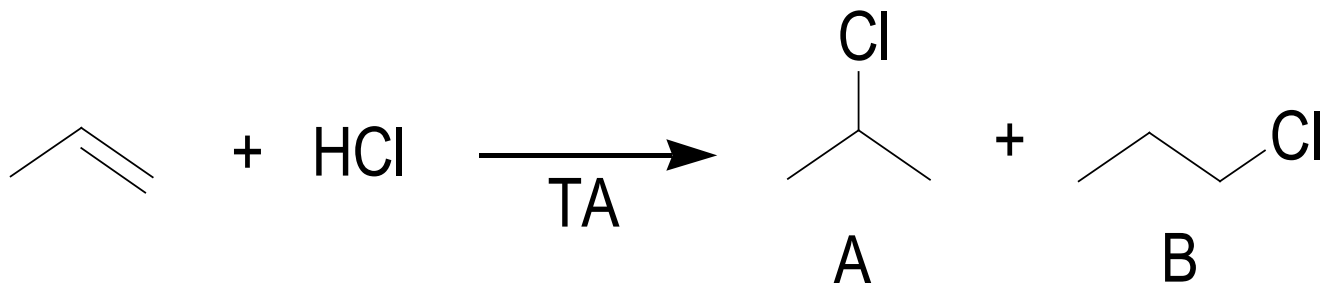
Condensation de Dieckmann



école
normale
supérieure
de lyon

ENS
LYON

Obtention du produit le plus stable... sous contrôle cinétique



- Résultat expérimental

$$\frac{[A]}{[B]} = 1000$$

- Or

$$K^\circ = \frac{[A]}{[B]} = 9,8$$

Contrôle cinétique et
produit cinétique =
produit thermodynamique

école
normale
supérieure
de lyon

ENS LYON