

LC10 - Régiosélectivité

L2
P Xélect. Rx Xorga (HBr, DA, organoHg) contrôle en HOMO / Fukui, HOMO
E Connaître les contrôles associés à la régiosélect. + facteurs d'influence.
PO Δ contrôle + hypothèses adéquates.
IN Avant - contrôle transition - Après: stéréosélect.

15 limite = cas ET précède + hyp. non croisés profils
16 limite 3 R attendre 1 motif cible si faut sélectivité = χ (féro),
 régime (ou sur cette féro), stéréo (com organoHg)
 Exemple: Isoprène + $\text{AlBr}_3 \rightarrow \text{tBuBr} + \text{iBuBr}$ (99% 1) à 25°C.
17 Ex = $\rho(\text{CR}) \rightarrow$ com ouverts Rx - **18** Ex = K-S ITO p 145.
 Et = Eélect + Eorb + Eénerg

II) Différents types de contrôles

19 Différents types de contrôles
 1) Contrôle stérog.
 Stérog ++ = interaction à l'orb. défav. - Exple: Hydrobenal^o ITO p 218
20 Régiosélectivité de l'addite au dérivé sur ≠ alcènes \rightarrow IT anti-
 Rankinikov \Rightarrow Rx δ^- & cont. Ranno \rightarrow R & fixe sur la
 C α - encombré \Rightarrow stérog.
 R = \oplus petit des atomes du bloc P \Rightarrow nocive de C activé et rend
 la rx \oplus sensible à l'encombrement

IT: ITO p 210 \rightarrow cont. stérog ne permet pas d'expliquer régiosélect. (Rn DA).

2) Contrôle orbitaire (= frontalier)

Orb ++ \rightarrow Interaction à 2e ou 3e \rightarrow Th de Fukui = stérog (MATS de
 stérog. α S^2/DE) \Rightarrow Q into entre OF
21 DA ITO p 216 Règle des \oplus gros coeff. + Rx H α du diène
 et RV du dièneophile car + petit DE de Rx asynchrone
 \Rightarrow gouverne régiosélect. (car approche réactif).

IT: Ici OF diffus + nocivement q_d Si orb. + contracté (\uparrow X, p₁ orbital)
 \Rightarrow S \downarrow or terme orb. ne prédomine plus.

3) Contrôle de charge

22 Addite 1,2 d'1 macrocène sur l'isoprène HP p 642
 Le Orbital but-3- π -2 one S^- S^+
 Si cont. orb \rightarrow Addite 1,4 \Rightarrow ici charge car l'° C-Rg très
 polarisé (X) + en H α B.
 Régiosélectivité gouvernée / cont. de charge.

IT: De sélectivité dépend du contrôle or on peut s'enlever?

II) Aggr sur la régiosélectivité

1) Rn ajout d'1 compo
 Addite de Michael \rightarrow sélectivité 1,4 ac OrganonHg \Rightarrow Utiliser CuI
23 Addite CuI + cycle cata. **24** p 239.
 Réca = transmetalation H α C-RgBr + CuI \rightarrow H α C-Cu-RgBr puis addit
 1,4 sur l'isoprène

Cu mou \Rightarrow cont. orb. Atome + gros = + diffus \Rightarrow max \$
 \rightarrow cat. peut modifier la sélectivité. Bilan **25** p 646.
26 DA cat / Sels d'étain (acide Lewis) - CB contrôle orb. \rightarrow
 acide de Lewis = Activise RV ITO p 215 \Rightarrow accélère Rx + modif
 coeff (\uparrow si BV \downarrow).
27 sélectivité ac ou sans activateur ITO p 216. \rightarrow modif sélect.
 donc: Ajout d'1 compo modif régiosélect.

IT: Cependant ajout d'1 compo δ très efficace \rightarrow change réactif.

2) Rn choix d'un réactif

* RnRx \rightarrow régiosélect. due à dureté Rg \Rightarrow Organolithien amolène
 car + dur \Rightarrow \uparrow cont. de charge (prédominant) **28** p 410
 * Hydrobenal: Changt benane (+ encombré f ρ 9BBN-9-benobicyclo[3.3.1]nonane
 \Rightarrow amolène régiosélect. - car cont. de charge ITO p 218
29 9-BBN.

III) Bilan - 3 contrôles

l'ovier = Cond \circ exp. 1 cat, réactif.