

ET = interprétation et présence de résultats expérimentaux à l'aide des DF.

- N¹ L2
- D Contrôle un/Thème, DA, réactivité Ni²/Et, Cr¹, Huchel (17):
- Th. OF pr expliquer au planic résultats exp.

II) Avant: On + Huchel, Apres = cont. emb / log. Modèles + règles ici - Sélectivité
 Types se comparer exp à modèle - TD log parallèles - TP Hulis (Assis. Sted)

15) Modèles expliquent résultats exp (à partir de l'exp)
 Filmeri (PN 1981) → Modèle en 1952 = HA des DF = réactivité guidée, orienté / H₂O or BV des réactifs. → simple et efficace
 Ici on se contrôle Cinéty: E_{act} = E_{emb} + E_{log} + E_{sterg}
 ↳ interactions entre R emb = S²/DE (simplificateur du terme présentation)

I) Intégrité de la réactivité.

Cont. cinéty → ET ≠ mais dur de connaître orb du L actif
 → Perturbat de Hammond + Rupp. de non croiser → réactivité
 5) Eg° Klopman Salem
 + Lim = Contrôle orb. + SS couche complète (radicaux)
 → 3 orb u_o - orbitals, 2e⁻ sup, 0 e⁻ non stab.
 Filmeri → 2 interactions à 2e⁻ = 1HO et 1BV.

1) Réactivité absolue.

3 sur 3 équiers cinétyquant
 + Rx σ thermodynam^r = [2+2] supra - supra vs OR = cycloaddit^r
 [4+2] exple: cyclopentadiène + quinone (40°C, 1h) (EOP 239)
 Δ act^r supra et antona
 Explicite Hiney p132 → Recouvrement OF (S=O pr [2,2] 11+11)
 Rg: [2,2] supra-antona possible / h_v
 5) Règle 1 NTA vent plus → Rx interdite si S=O -

IF = possible aussi de comparer la réactivité relative de 7 substrats les 1 % aux autres

2) Réactivité relative

10 p 240 5 cycloaddit^r [4,2] et v_o ad. ac ≠ substrats,
 10 p 240 affaiblissent / élargissent = rapprochem^r OF DE y → D react^r
 5) NTA p 61 → Règle Alder N² y si diène enrichit / déficitaire approuvienne
 Règle 2: (E OF proches, (E Rx facile)
 → 10 p 240 de Assistance, électronique DA (2)

IF: A l'aide réactivité relative on comprend qui il est possible de jouer sur la réactivité d'1 Rx.

II) Interprétation de la réactivité.

1) Réactivité relative

5) Cycloaddit^r (EOP p 246/2) sans prépond.
 5) S² or gd, (E Rx favorisée
 DA - approche constante (E contrôle / S max entre 2 approches)
 Règle 3 = Rx sur le site ac (E fortes interactions stabiliser)
 NTA p 16 (max S²) + Autre Rx veride modèle traitement autre
 ↳ Addit^r 1,4 des organoTg sur les α-énal. (5)

IR: On peut donc orienter le site sur lequel la Rx se fait mais on peut aussi expliquer le chemin préférentielle d'1 stéréosélectivité

2) Stéréosélectivité

10 p 246 (3) → DA = Recouvrement S² + recouvrement secondaires mis en évidence / modèles mol.
 5) 2 approches de orb + Modèles mol.
 Règle 4: Retour chemin d'approche = meilleur recouvrement
 quantitative - NTA p 112. ΔE_{orb} α S²/DE_{orb} → 2 angles pr 7 sélectivité

IF: Dernière sélectivité = choix de la pte qui réagit.

3) Minors Réactivité.

Applicat^r règle 3 à la réactivité des carbonyles NTA p 58
 10 lim réactivité aux OF mais q pr contrôle orbitalaire.
 ↳ S²/DE
 10 (au) ∃ Rx contrôle de charge (addit^r 1,2 sur α-énal).