

Prévision de la réactivité // Approximation des orbitales frontalières

I / Rappel contrôle cinétique /  $\Theta \Delta$

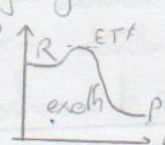
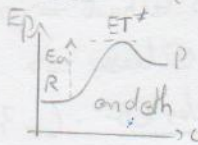
L'évolu<sup>o</sup> d'un  $\Sigma$  est sous contrôle  $\Theta \Delta$   $\leftarrow$  quand les  $\Pi$  fermés  $\&$  sont dans le rapport des constantes  $\Theta \Delta$ . ( $\Pi$  moy. =  $t$ )  $\oplus$  stable  
 = Rare en XC  $\Leftarrow$  tpe longs et/ou  $T^o$  élevées  $\rightsquigarrow$  équilibres.

Ex: déshyd. d'un alcool en alcène.

L'évolu<sup>o</sup> d'un  $\Sigma$  est sous contrôle cinétique quand les  $\Pi$  fermés  $\&$  sont dans le rapport des constantes de vitesse ( $\Pi$  moy. = fausse  $t$ )  $\oplus$  vite

Ex:  $S_N$  sur RX.

$\rightarrow$  Postulat de Hammond



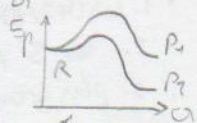
Info sur  $E_a$  / moy;  $ET^*$

$\Rightarrow$  S:  $ET^*$  tardif ( $\Leftarrow$  endoh);  $ET^* \sim P$

S:  $ET^*$  précoce ( $\Leftarrow$  exoh);  $ET^* \sim R$

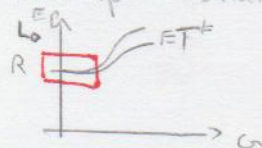
Règle générale

Il y a un croisement des chemins réact. pour les  $Z$  en évolution.



II Approximation des OF.

$\rightarrow$  Principe: domaine = contrôle cinétique { de charge (esp chargée très localisée)  
 • orbitales  $\rightarrow$  géométrie p / recouvrement des O  
 • stérique  $\sim$  encombrement. }



en regard interactions qui se développent entre OIT des réactifs (A et B) au début de l'approche.

80% réact<sup>o</sup> X<sup>o</sup>.

$\Rightarrow$  On trouve  $ET^*$  le  $\oplus$  bas  $\oplus$  int. forte  $\oplus$  chemin bas en moy

$\rightarrow$  Conduire au  $\Pi$  moy (contrôle cinétique).

$\rightarrow$  Les OF. interag<sup>o</sup> entre A et B

On se limite aux interact<sup>o</sup> à  $2e^-$   
 $\Rightarrow$  une OIT pleine  $\underline{1}$  et une v. de  $\underline{al}$ .

$\oplus$  orbitales moy  $\rightarrow$  2 interactions  
 $HO_A \leftrightarrow BV_B$   
 $HO_B \leftrightarrow BV_A$

Bonne vacance	BV	=	=
HO	#	#	#
HO	#	#	#
HO	#	#	#

} bloc anti: sont v. de assez haut

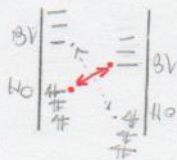
} bloc l. ont / moy plein assez bas.

$\sim$  Théorème de Fukui.

$\rightarrow$  Réactif électrophile et nucléophile.


2 couples  $HO/BV$ . Emimimab  $HO(A)/BV(B)$

A est nucléophile: il est d'autant plus que sa HO est haute en moy  
 B est électrophile BV est basse

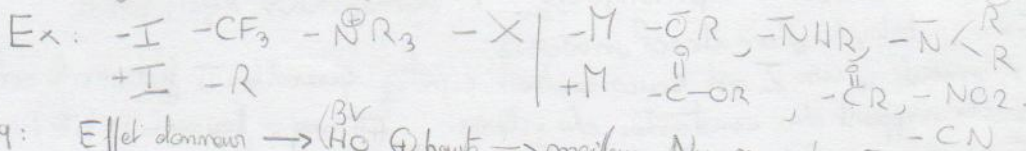


Rappels sur les effets  $e^-$ . (cf. le provision 306)

→ effets inductifs  $+I$  donneurs d' $e^-$  |  $\neq X \Rightarrow \neq I$   
 $-I$  accepteurs d' $e^-$  | s'atténuent rapidement  
 effets cumulatifs

→ effets mésomères  $+M$  = | inter. carb. latéraux (2 pz d' $\pi$ )  
 max si molécule plane   
 motifs  $\pi \sigma \pi$ ,  $\pi \sigma \pi$ ,  $\pi \sigma \pi$

⊕ Règle = donneurs.



Annq: Effet donneur → HO ⊕ haut ⇒ meilleur Nu, mais ben E  
 — attracteur → " ⊕ basse ⇒ " E, " Nu.

→ Utilisation de la méthode des OF. Les 3 règles.

- si les  $S(HO/BV) = 0$ ,  $\emptyset$  réaction
- si les  $S \neq 0$ , intervient avec  $\Delta E$  la plus faible prédomine
- si plus géométrique d'approche, S le plus fort prédomine (gros lds "gratifiés")

☑ Applications → voir cours (à repara sous forme d'exercice)

⊕ Remarque sur les cycles arom.

→  $SN_2$  Identifier les HO/BV

