

LC 40: Régiosélectivité

Niveau : L2

- Prérequis :
- Contrôle thermo / cinétique (L1)
 - Notion de sélectivité (L1)
 - Cinétique : diagramme d'énergie potentielle, Arrhenius (L1), Postulat de Hammond
 - Hydroboration (L1)
 - Stabilité des carbocations, des alcènes
 - OM, Théorème de Fukui
 - Organomagnésien, addition sur les aldéhydes carbonyles (L1)
 - Énolate, alkylation des énolates (L2)

Intro péda :

Intro: → sélectivité: - Chimio: quel fonction
 - régio: où

→ Définition: réaction préférentielle d'un réactif sur l'un des sites d'une fonction étendue

→ ex: C=CC=C + HBr >> C=CC(Br)C + CC(Br)=C ⇒ 2 régioisomères possibles
 + tableau de valeur

Objectifs: - Comprendre quels facteurs influencent la régiosélectivité
 - Être capable de justifier une sélectivité

1 - Régiosélectivité d'une hydrobromation.

A) Formation du carbocation.



→ Postulat de Hammond

ET proche de IR (car ET tardif)

→ Carbocation cinétique et thermodynamique
 car + stable et ET plus bas en énergie

Tr: Tableau ⇒ en changeant les conditions, on change les proportions.

B) Contrôle cinétique / contrôle thermodynamique

cf partie I de LC 23

→ C=CC(Br)C = produit thermo car plus substitué

CC(Br)=C = produit cinétique.

Tr: Comment justifier la différence de cinétique entre les 2 produits alors qu'on part du même état énergétique et qu'on est en ET précoce?

II - Paramètres influençant la régiosélectivité pour les états précoces.

A) Equation de Klopman - Salem

→ Zoom sur le début du profil réactionnel

⇒ hypothèse de non-croisement

→ Pente au début donnée par Klopman - Salem :

$$\Delta E = \Delta E_{\text{stérique}} + \Delta E_{\text{électro}} + \Delta E_{\text{orb}}$$

Tr: On va étudier chacun des termes sur des exemples.

B) Contrôle de charge.

→ α -énone : 2 sites d'attaques :



↳ peu électrophile car effet inductif

CHAQUIN
ORGA
P. 183

→ Attaque avec un magnésien :

CLAYDEN p. 239

HULIS

→ $RMgBr$ = réactif dur donc réagit sur le site dur.

Tr: si on ajoute CuI en quantité catalytique on change ses proportions.

C) Contrôle orbitalaire

→ Mécanisme avec CuI ⇒ Réactif = CuI.

→ moins chargé et OM plus diffuse
⇒ terme orbitalaire majoritaire

→ BV avec coeff. HULIS

⇒ Cu a le plus gros coeff donc il réagit

ATTENTION !
produit de l'élimination
mais issu de 1,2 quand m

Tr: Une 3^e terme intervient : le terme stérique.

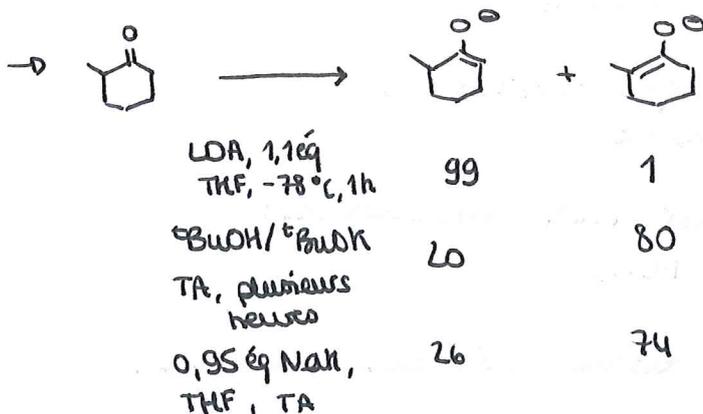
D) Contrôle stérique.

FOSSET PCSI p. 591

Tr: On va maintenant voir comment moduler la régiosélectivité

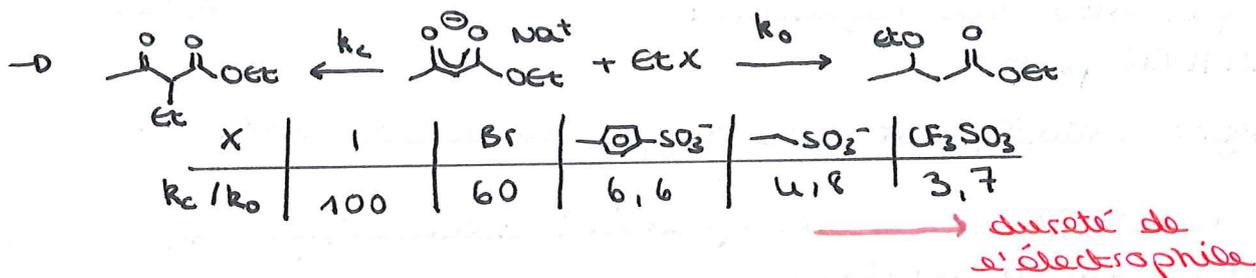
III - Moduler sa régiosélectivité

A) En influençant sur le contrôle

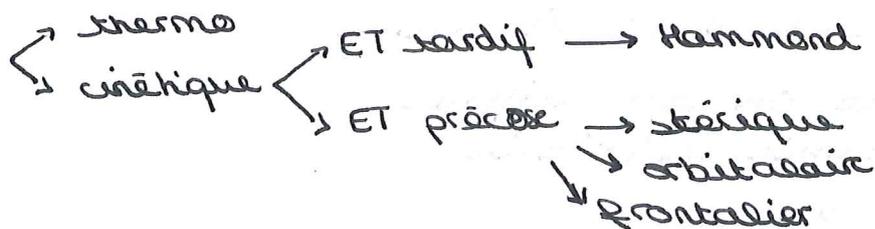


Tr:

B) En influençant sur ses réactifs



Conclusion:



ouverture : stéréosélectivité

- Biblio:
- FOSSET PCSI
 - FOSSET PC/PC*
 - CLAYDEN
 - CHAQUIN VOLATRON chimie organique.