

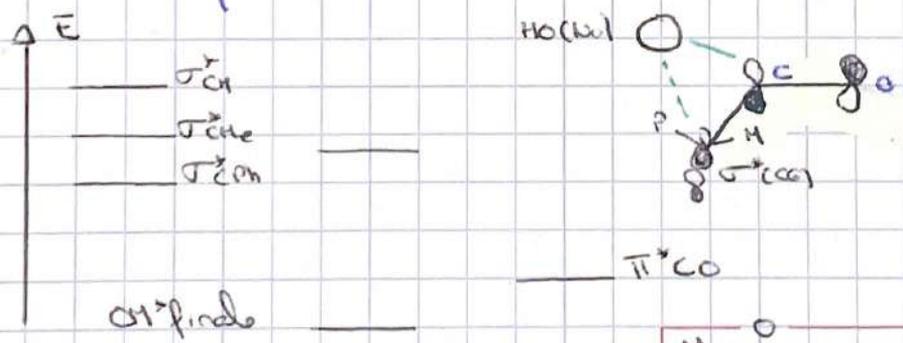
aldéhydes acycliques: modèle de Felkin - Anh

→ La stéréochimie des nouvelles centres asymétriques est contrôlée par la configuration du centre asymétrique α du dérivé carbonyle.

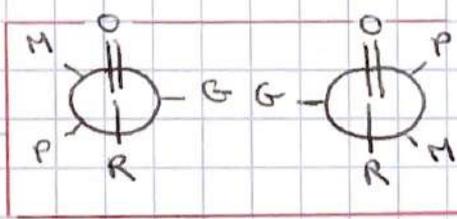
1. Les conformations les plus réactives

Le carbonyle est l'électrophile de la réaction. Il faut trouver la conformation qui mène à la BV la plus basse en énergie.

- La BV est une combinaison linéaire des orbitales π^* et σ^* d'un des groupes du C^* du substrat.
- Le diagramme orbitalaire est le suivant:

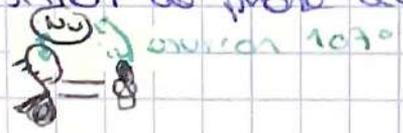


Conformations les plus réactives

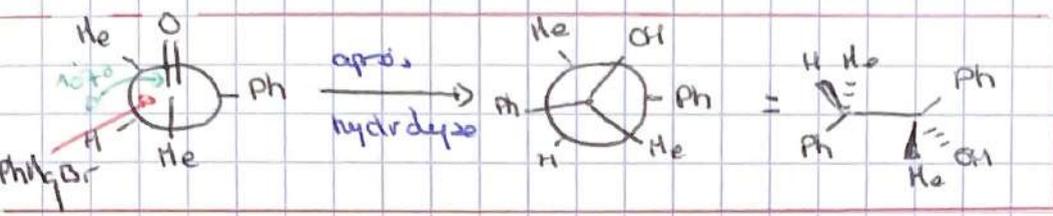


2. Trouver la meilleure attaque

Pour des raisons orbitales, l'attaque se fait selon l'angle de **Bürgi - Dunitz** ($\approx 100^\circ - 110^\circ$). Il y a alors un compromis entre le recouvrement en phase avec le carbone et le recouvrement en opposition de phase avec l'oxygène.



3. Déterminer l'attaque la plus plausible



⚠ Modèle à appliquer quand il n'y a pas de chélation.

⇒ La sélectivité est d'autant plus grande que le gros groupement est exomant par rapport aux autres.

Les atomes électro-négatifs portés par le carbone asymétrique :

- abaissent le BV, considéré comme le gros groupement
- le BV est alors une combinaison $\pi C=O^*$ et $\sigma C-X^*$

⚠ La présence d'un hétéroatome ou d'un métal permettant la chélation impose l'utilisation d'un autre modèle, celui de Cram-chélate.

métaux favorisant la chélation

métaux sans chélation

- Li^+ parfois
- $Hg^{2+}, Zn^{2+}, Cu^{2+}$
- Mn^{2+}, Co^{2+}

- Li^+ souvent
- Na^+
- K^+

