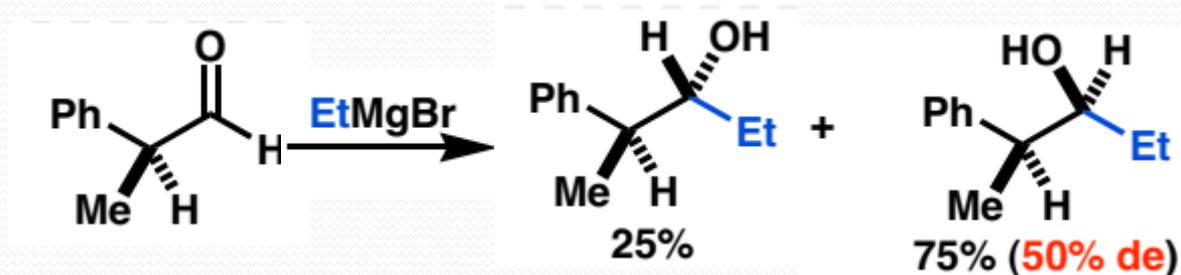


le modèle de Felkin-Ahn



La diastéréosélectivité peut être expliquée et prédite via le modèle de Felkin-Ahn

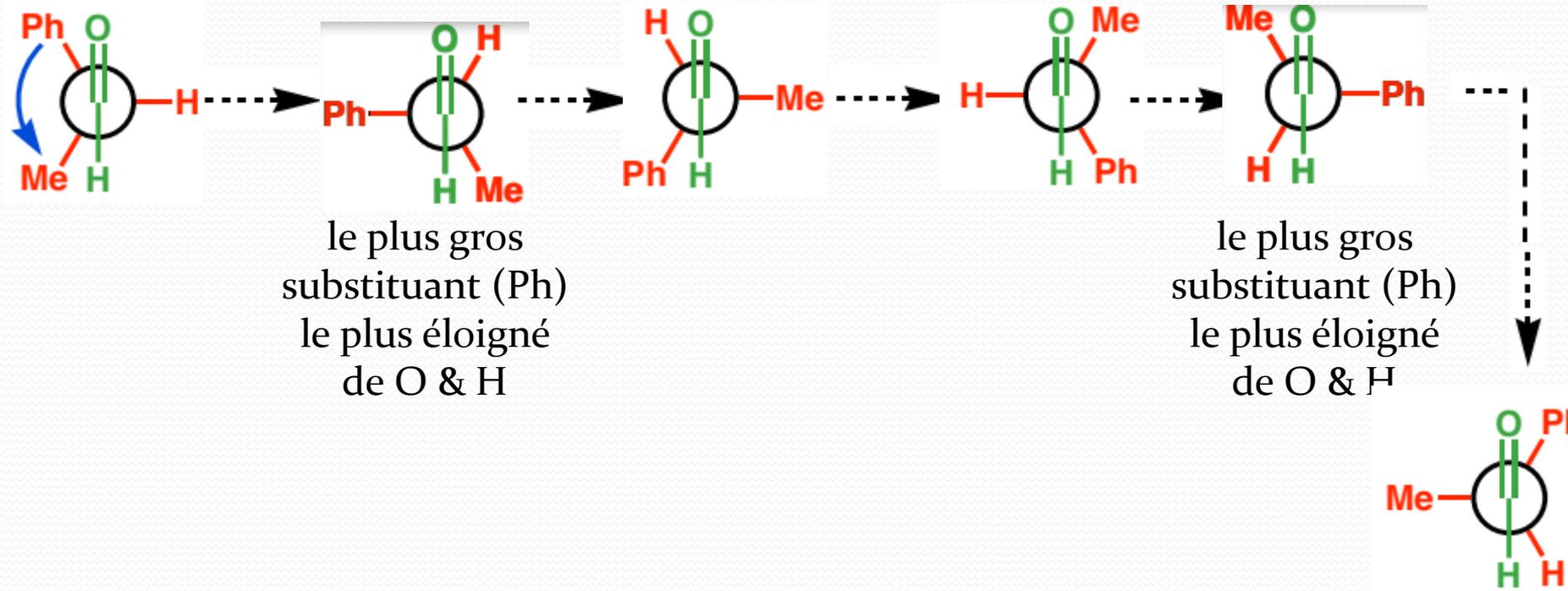
Le plus facile à comprendre si on regarde la projection de Newman la matière de départ

Tout est à faire avec la conformation de la molécule



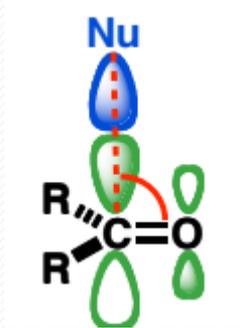
deux substituants
(C = O & Ph)
sont éclipsés –
non préférés

- Faire pivoter autour de la liaison centrale de manière à ce que les substituants soient décalés
- Continuer à tourner autour de la liaison centrale et trouver 6 conformations possibles

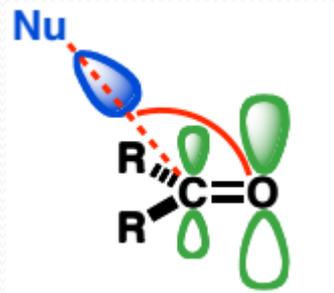


- Deux préférés comme le plus grand substituant (Ph) le plus éloigné de O & H

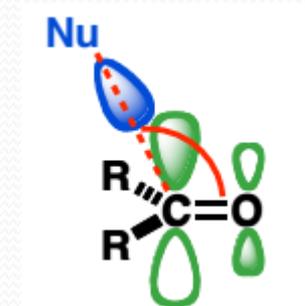
Les nucléophiles attaquent le groupement carbonyle avec un angle (Bürghi-Dunitz) d'environ 107°



chevauchement
maximum avec π^* -
attaques
nucléophiles à 90°
à C = O



répulsion de la
pleine orbitale π -
attaques
nucléophiles à
angle obtus

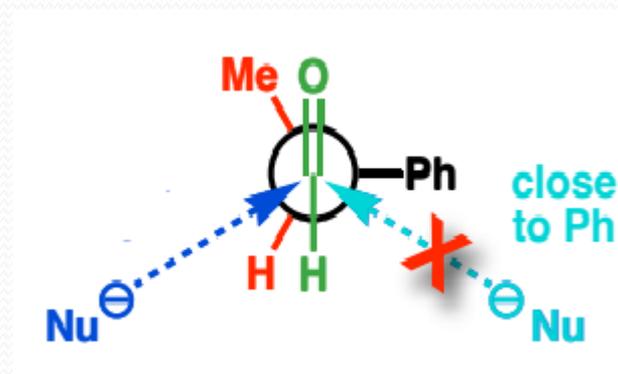
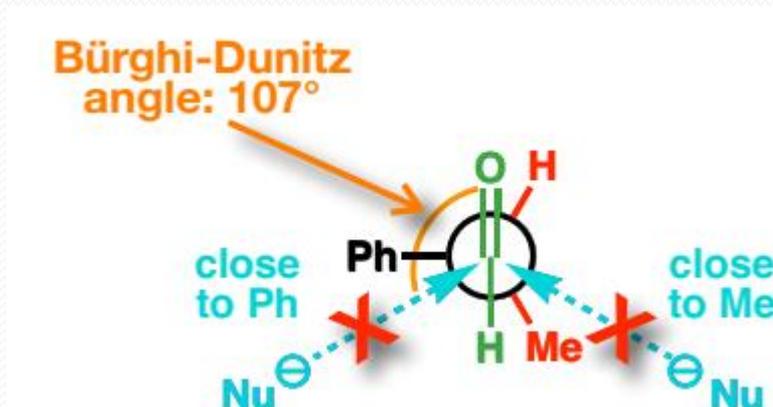


flexibilité
attaques nucléophiles,
 π^* orbital à angle
de 107°

En raison de l'angle de Bürgi-Dunitz (107°), le nucléophile a quatre trajectoires possibles pour s'approcher des conformations les plus stables.

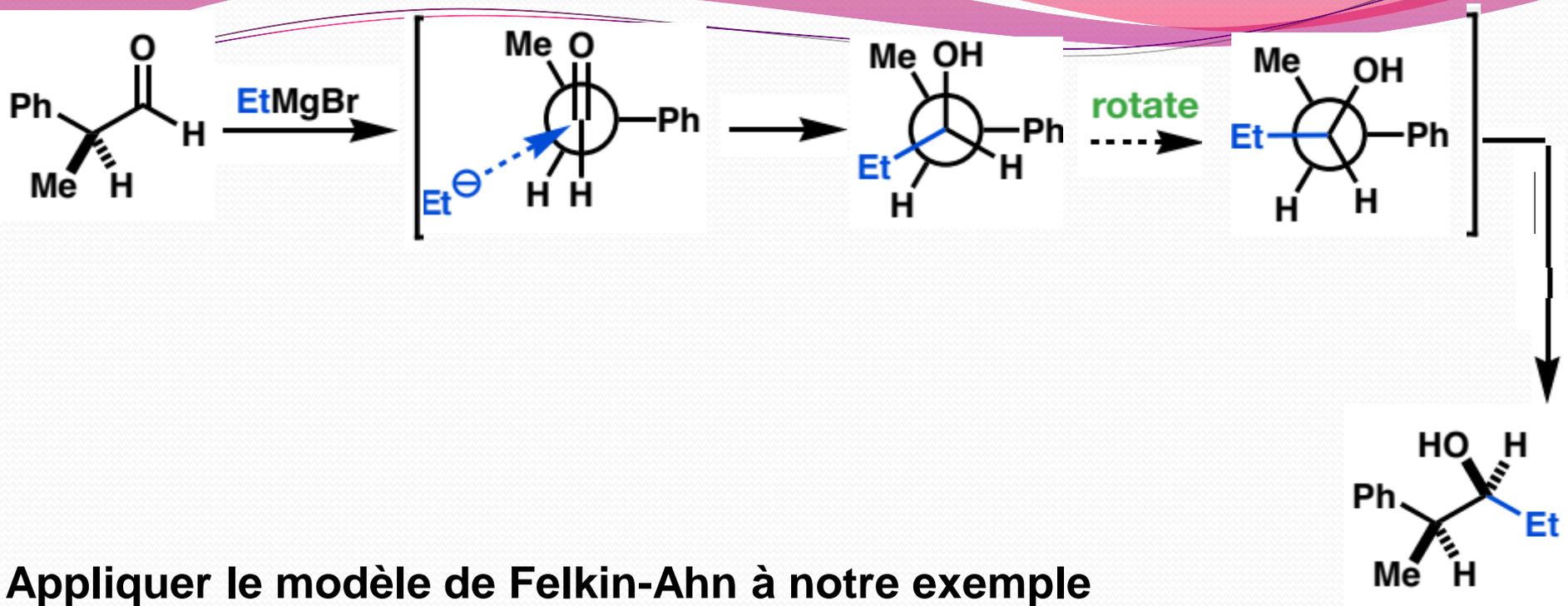
Trois sont défavorisés en raison de l'empêchement stérique de Ph ou Me

Par conséquent, un seul diastéréoisomère est préféré



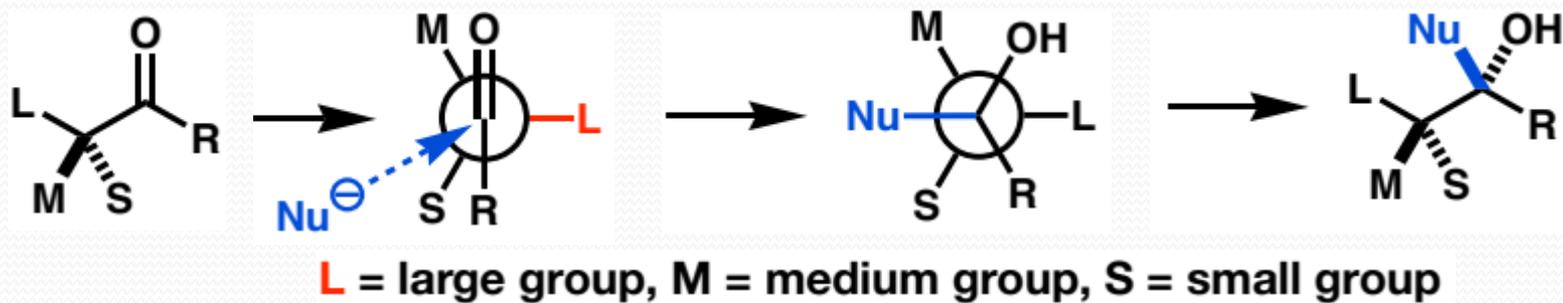
approche sans
entrave

L'approche privilégiée a adopté le plus petit substituant (H) lorsque la molécule est dans la conformation la plus stable



Appliquer le modèle de Felkin-Ahn à notre exemple

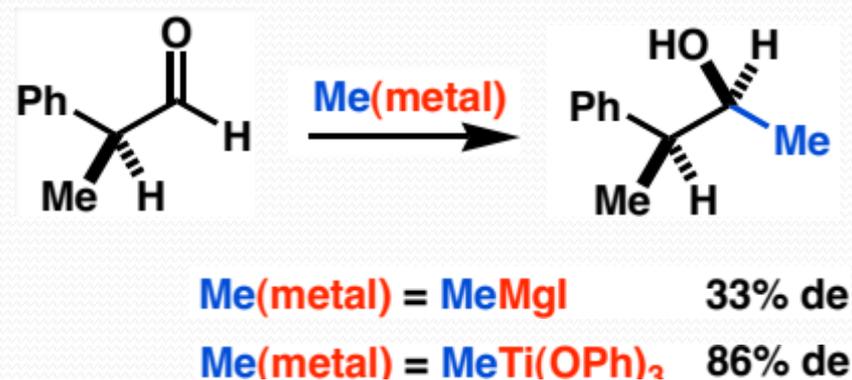
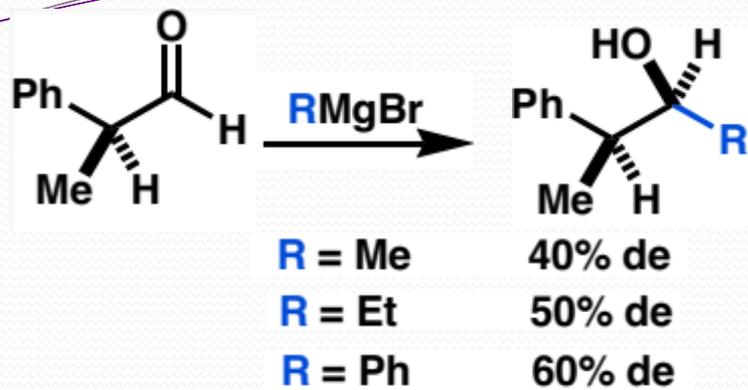
La plupart des problèmes semblent se produire lors de la permutation entre différentes représentations



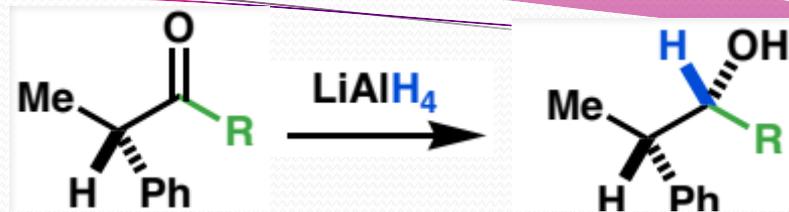
Pour expliquer ou prédire la stéréosélectivité de l'addition nucléophile d'un groupe carbonyle avec un centre stéréogénique adjacent, utilisez le modèle de Felkin Ahn.

- **Dessinez la projection de Newman avec le plus grand substituant (L) perpendiculaire à $C = O$**
- **Le nucléophile (Nu) attaquera le long de la trajectoire de Bürgi-Dunitz par le substituant le moins exigeant du point de vue stérique (le plus petit, S)**
- **Dessinez la projection Newman du produit**
- **Redessine la molécule dans la représentation normale**
- **Alors que le modèle de Felkin-Ahn prédit l'orientation de l'attaque, il ne donne aucune information sur le degré de sélectivité**
- **De nombreux facteurs peuvent influencer sur cette**

Addition diastéréosélective au groupe carbonyle

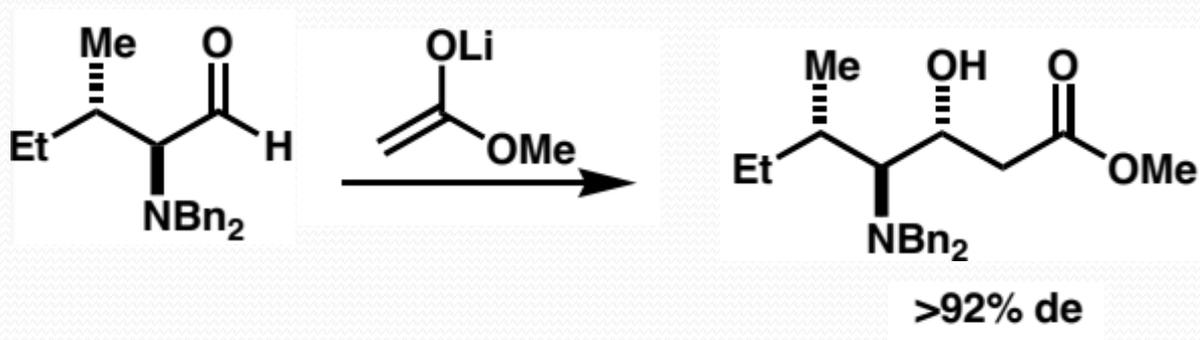


- ✓ La taille du nucléophile affecte de manière significative la diastéréosélectivité de l'addition
- ✓ Les plus gros nucléophiles donnent généralement lieu à de plus grandes diastéréosélectivités
- ✓ Le choix du métal affecte également la sélectivité, bien que cela puisse n'être qu'un effet stérique
- ✓ La taille des substituants sur le substrat affectera également la diastéréosélectivité
- ✓ Il convient de noter que les substituants plus importants entraînent normalement une vitesse de réaction plus lente



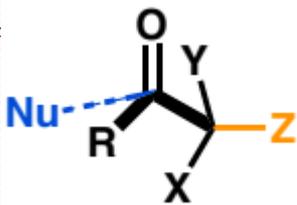
R = Me	50% de
R = Et	50% de
R = <i>i</i>-Pr	66% de
R = <i>t</i>-Bu	96% de

Effet des atomes électronégatifs

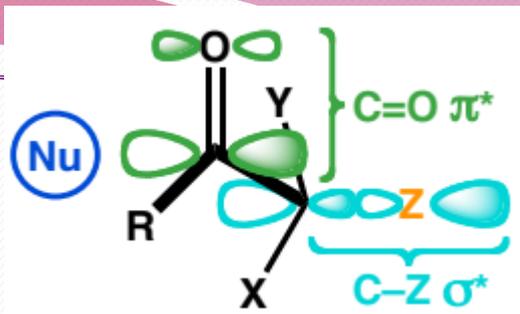




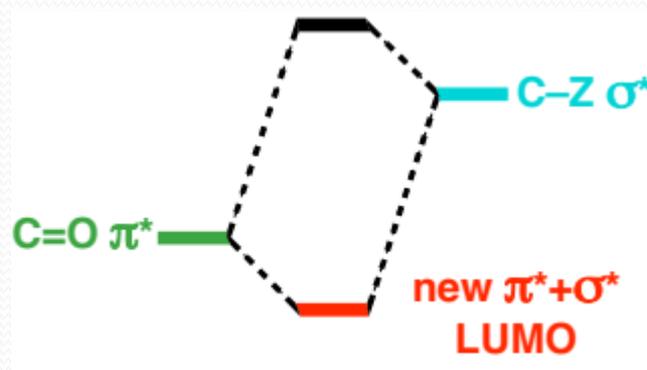
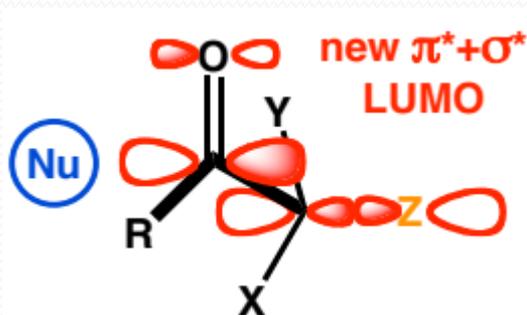
- ❑ Il est difficile de justifier l'excellente sélectivité observée ci-dessus avec de simples stériques.
- ❑ Le groupe Bn_2N doit être perpendiculaire à $\text{C}=\text{O}$ mais un deuxième facteur doit expliquer pourquoi la sélectivité est si élevée (la réaction est beaucoup plus rapide que celle des exemples précédents).
- ❑ Il y a un effet électronique



**Z = groupe
électronégatif**



nucléophile interagit avec
 π^* orbitale

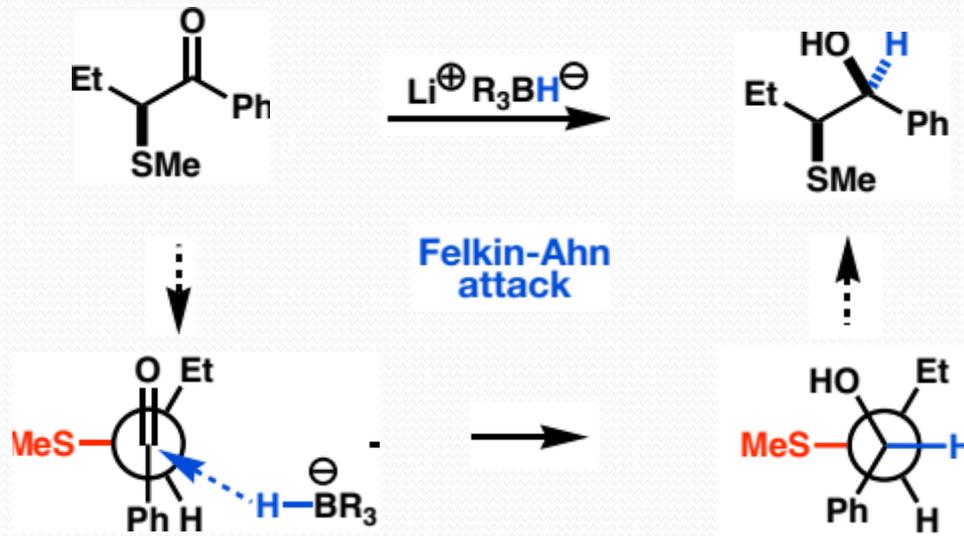


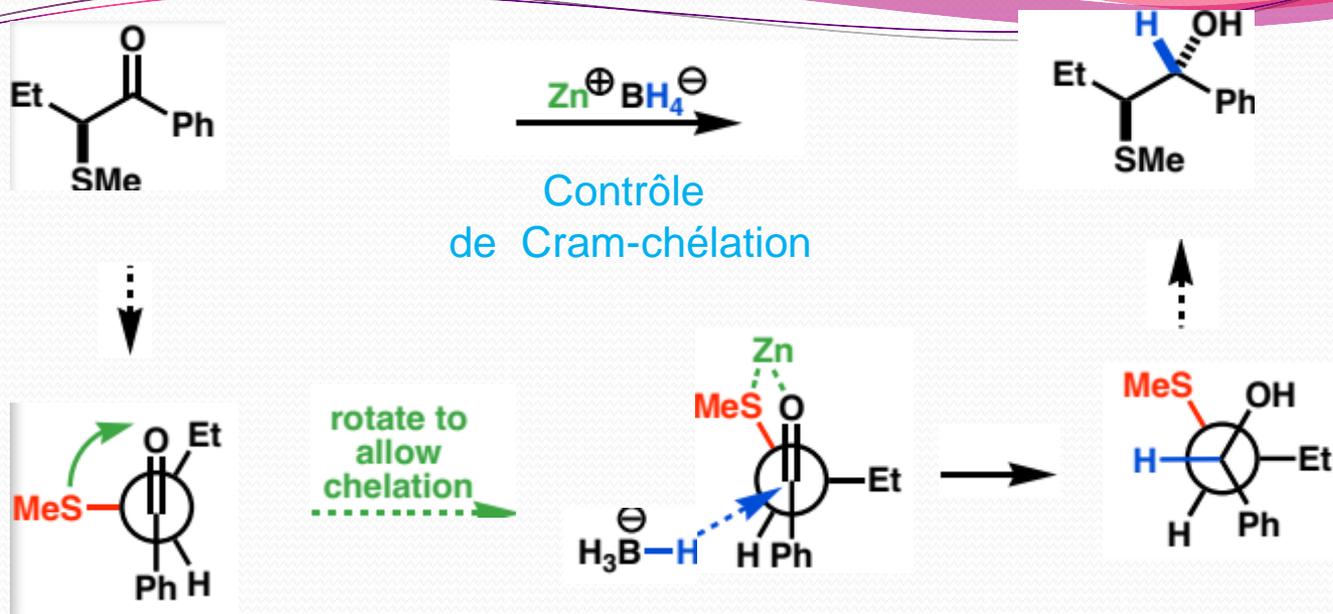
nouvelle (**orbitale à basse énergie**) formée de **C = O** et **C-Z** les orbitales anti-liaison favorisent l'attaque nucléophile au niveau de carbonyle

Lorsqu'un groupe électronégatif est perpendiculaire à $C = O$, il est possible d'obtenir un recouvrement de l'orbitale π^* et de l'orbitale σ^*

Le recouvrement crée une nouvelle orbitale à énergie réduite, plus susceptible aux attaques nucléophiles

si le groupe électronégatif est perpendiculaire, donc $C = O$ est plus réactif





Un bon exemple de cet effet est montré

Mais comme toujours, la chimie n'est pas si

simple

Si l'hétéroatome (Z) est capable de coordination et

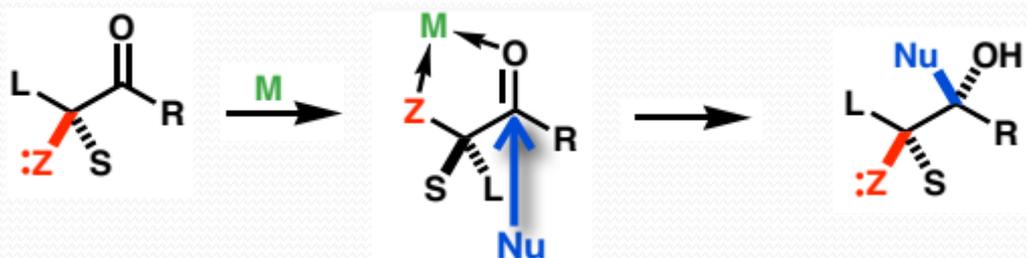
un métal capable de chélater 2 hétéroatomes est présent nous observons le contrôle de chélation

Le métal chélate le carbonyle et l'hétéroatome ensemble

Cela corrige la conformation

- Ces interactions se produisent invariablement avec une sélectivité accrue
- Les réactions sont nettement plus rapides
- Le métal chélateur agit comme un acide de Lewis et active le groupe carbonyle pour attaquer
- Comme indiqué, la chélation peut inverser la sélectivité!

Contrôle de chélation

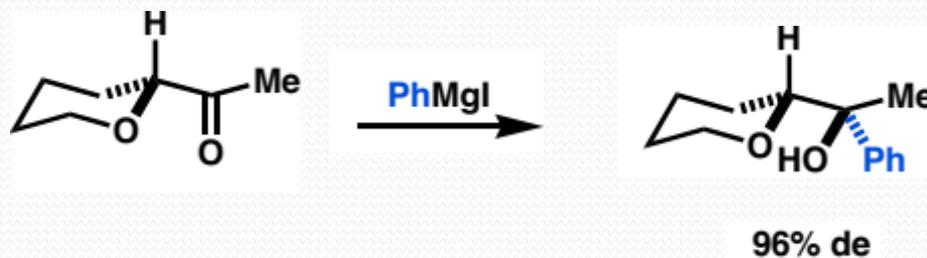


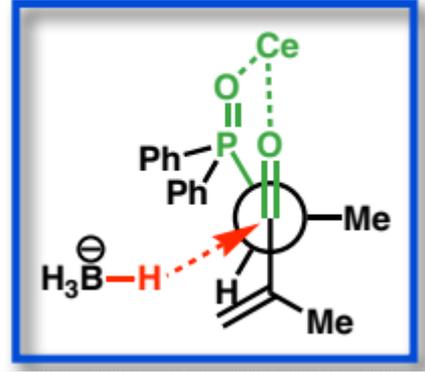
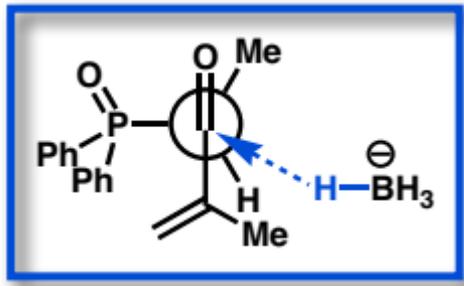
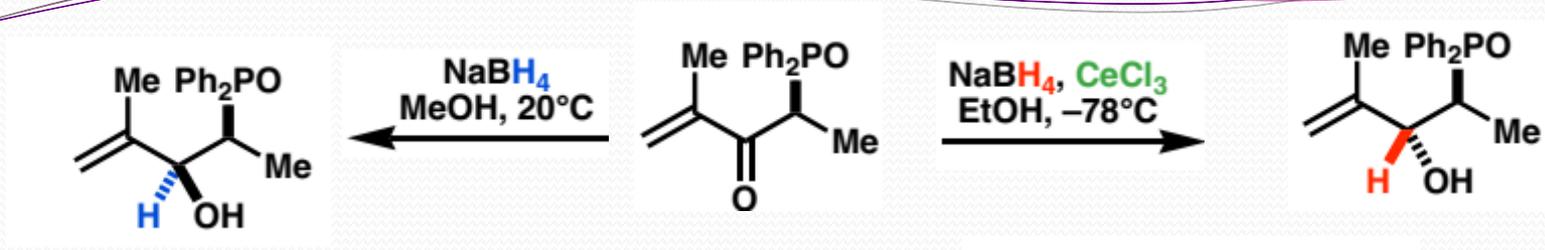
Attaques nucléophiles Du face le moins encombré

Z = hétéroatome capable de coordination

M = métal capable de se coordonner avec plus d'un hétéroatome

- ❖ Les additions contrôlées par chélation sont faciles à prévoir
- ❖ Normalement, n'a pas besoin de dessiner la projection de Newman
- ❖ Exemple simple ci-dessous





L'exemple montre la sélectivité de Felkin-Anh normale donne un diastéréoisomère
 Électronégatif et groupe encombrant de phosphore en position perpendiculaire

Le contrôle de la chélation donne un diastéréoisomère opposé

La chélation peut se produire par le biais d'un cycle à 6 chaînons

Basse température typique pour l'activation du carbonyle chélaté