

CCM = STEREOSÉLECTIVITÉ

Can depict \rightarrow Alan AN sur Co + 10. Tou Rab. H.L. @ Ancher

- 12 Représentation (Newman, chair = 1°), $C=O$ (An, ald...), orb., cont. cin/hommes
- 13 Représentation de Newman + sélectivité \rightarrow comparaison = OKray
- 14 Pour stéréosélect. ss cont. chg can ϕ directionnel
- 15 Avant = Régie + sélect. Après = Zimmerman-Taxler - TP = red' amphie.

16 \neq sélect. - Def. stéréosélect \rightarrow si plus stéréosélectif /... Triplette

17 Iai Rx diastérosélect sur $C=O$ (AN et format énotates) @1

I) STEREOSÉLECTIVITÉ DE L'ADDITION NUCLEOPHILE

1) Différenciation des faces et modélisation d'approche

- 18 Addition d'H- sur amphie Tce p 583. \rightarrow cont. sélectif (cinétique)
- 19 Modélisation moléculaire par méthode d'approche \rightarrow Altay sur 1 $C=O$ An
- 20 Face Ré + Si - Introduit angle Burgi-Dunitz (1970)
- 21 p 139 + modélisation orbitale (Angin p 131) \rightarrow Encombrement sélectif.

TC = \rightarrow can on a diastérosélectivité obtenue malgré l'axe relatif de la structure - Quel modèle par comprendre?

2) Modélisation de Fel'Prun - Anh

= Inducto chirale on a du $C=O$. (= E^+ = réactif / BV \Rightarrow d'abord + réactif q BV l'une)

* Pré de Curbin - Hammett = Eq rapide entre conformations du $C=O$ (BV) + faible \Rightarrow conformations + réactif \Rightarrow composé moy.

La Récurrence vient ac δ^+ du gpt' gras ac la π .

* Modélisation d'approche 5 Hyp = 9 cont. frontales + sélectif

(A2) Représentation de Newman = 4 approches possibles - sélectif de l'attaque par outère sélectif @ p 888. \Rightarrow π maj. - Comparaison @ p 172

* Présence d'1 hétéroatom' \rightarrow sélectivité inverse (ac \ominus and $C=O$) @ p 285

La \ominus ont $C=O$ 1 δ^+ \oplus bond en NRS ac + χ @ p 290 \Rightarrow OK.

8) Choix modèle par du con @ p 895

TC = Qu'en est-il si on change de Nu- sur \bar{n} Distinct ? sélectif inverse \rightarrow modèle est bon? @ p 286.

3) Modélisation de Cam - Chelate

Caro Acide de Lewis change la sélectivité (ZalBH₄) si 3 gpt' chélatant (defo) on a du $C=O$ - Zn ϕ sélectif à chélate.

5) cas de chélatant ou non @ p 893

Modèle - Acte de ces caro / format d'1 site chélatant - Représentation de Newman + sélectivité \rightarrow Comparaison = OKray si \ominus encombré \rightarrow retour Fel'Prun Anh. @ p 894

TC: Ici on a un bon prop E^+ du $C=O$ ms 3 aussi Acidité.

III) STEREOSÉLECTIVITÉ DE LA FORMATION D'ÉNOLES

1) Mise en évidence

2 Formes énolates = (Z) ou (E). (ac \ominus gros gpt') \rightarrow Multiplicité base utilisée encombré de type LDA (pka des oplos)

(A3) Mécanisme de département sans sélectivité cont. cinétique ET exp. \rightarrow pr 1 cas ac LDA ac et sans HMDT \rightarrow sélectif change

8) Résultats exp - cony p 54.

TC =

2) Modélisation d'Ireland

Hyp: Cont. cinétique souvent peu polaire base utilisée \Rightarrow ET cycle, sélectivité = ϕ out' δ^+ 6 centres de type chair - Comparaison gène sélectif 1,3 diaxiale vs 1,2 diaxiale \rightarrow OR résultats exp. \rightarrow sélectif \Rightarrow gène sélectif

Can amide spécial = inverse de la sélectivité - Modélisation

limites = Solutions très précises HMDT \rightarrow agent cont' qui ϕ li de li interviennent ds la sélectivité.

L'énolate ainsi formé = Nu- et pourra venir s'additionner sur 1 E^+ (tg $C=O$ lors d'1 addition).

(A4) 1) Alder

(Nu-) = Modélisation Z-T pr alde. stéréosélectif. con stéréo ss cont' thermos = Wittig ac ylines stop ou non.