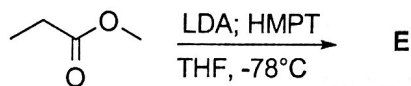
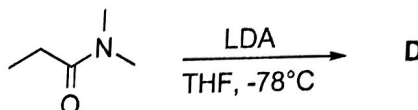
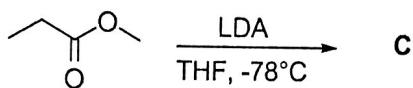
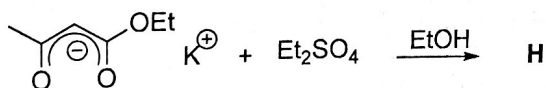
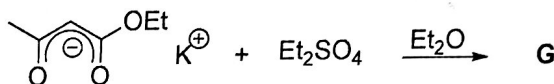
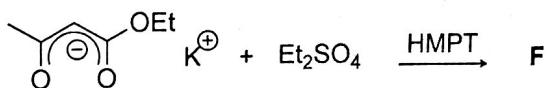


Question 3. Stéréochimie des énolates *Brückner P. 340 et Vogel P. 704*

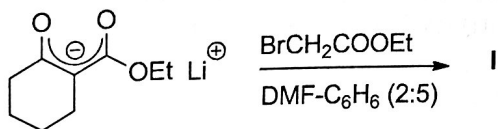


Question 4. C/O-alkylation *Loupy P. 146*

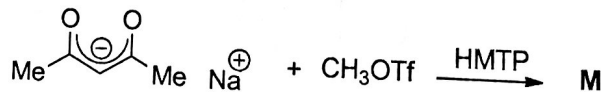
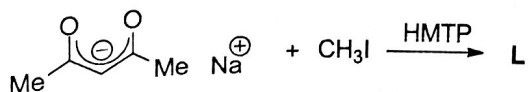
— Effet du solvant :



— Effet du cation :



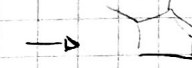
— Effet du groupe partant :



Q2:

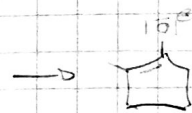
Cond.: ons a : base en excès
équilibre défav.

conv

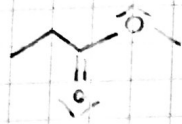


Cond.: ons b : cétone en excès
base en défaut.
équilibre fav.

CS



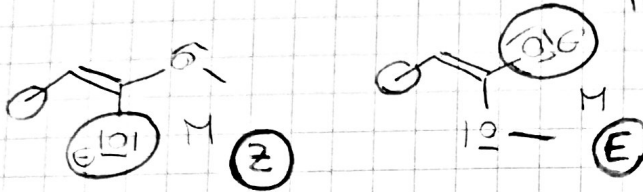
Q3:



LDA
THF, -78°C

?

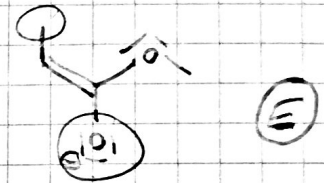
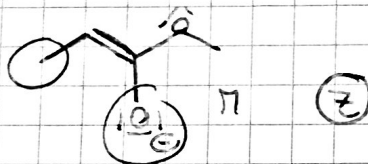
toujours la partie alcoxy prioritaire



Nomenclature des énantiomères (d'ester) → les règles CIP.

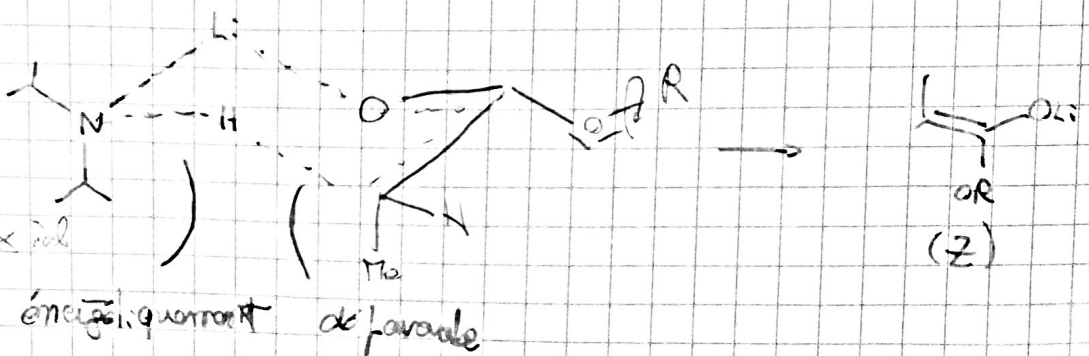
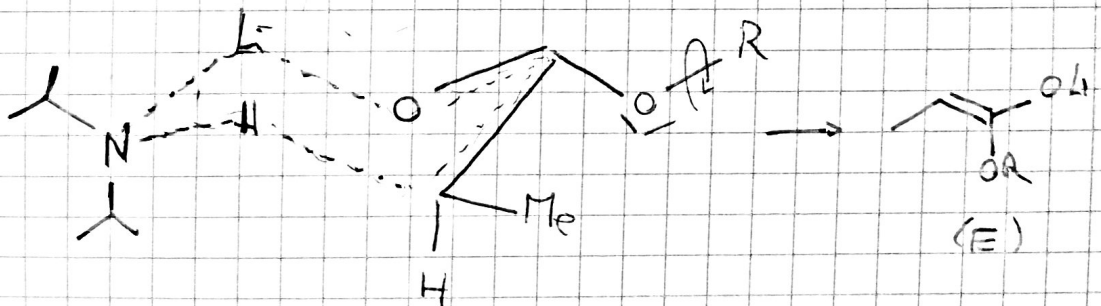
Plutôt ainsi comme

ça :



Modèle de Robert Ireland

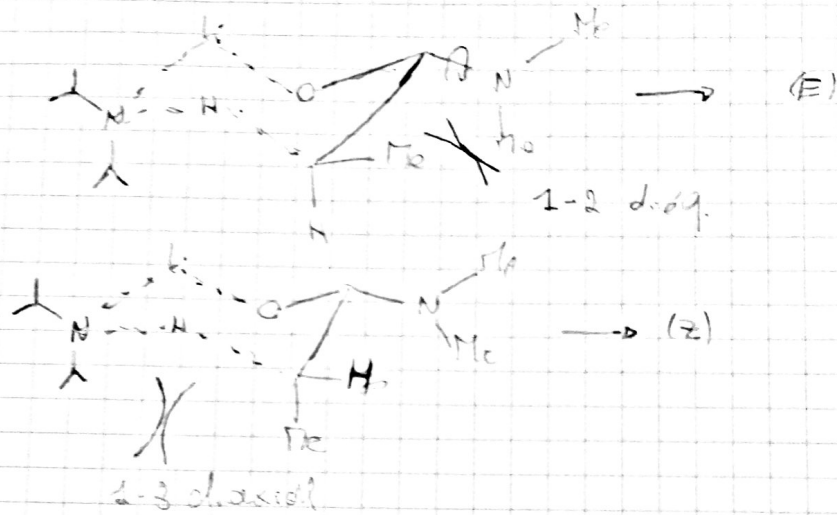
Ring : R = libre rotation



1,3-dioxolane

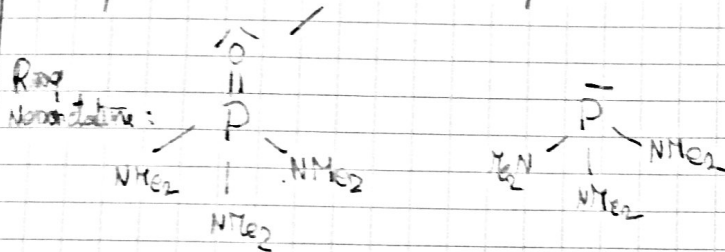
énergétiquement défavorable

C = (E).



D = (Z).

Emp. m, avec HMPT: complexant du lithium



FR HMPT hexaméthylphosphoramide
 hexaméthylphosphoramide

ENG HTPA HPMPT

Unité avec BuLi: interagir, casse les agrégats (suivant le solvant)

On ne peut plus briser l' Et^+ , on obtient, dans ces conditions (LDA)

l'isomère Δ . (donc Z)

(Rmq: LDA $\alpha \rightarrow \beta^+$ avec THF sous couvert de THF)

α S₂g
 α GA
 α G₁₀

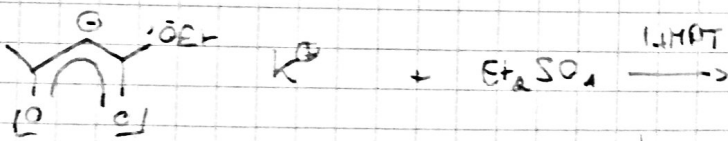
α C₂g_g



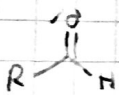
Q4:

Calz - Calz

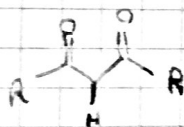
- Eff. du solvant:



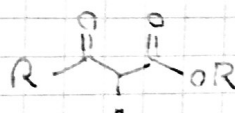
Rappel de pKa:



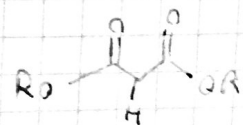
20



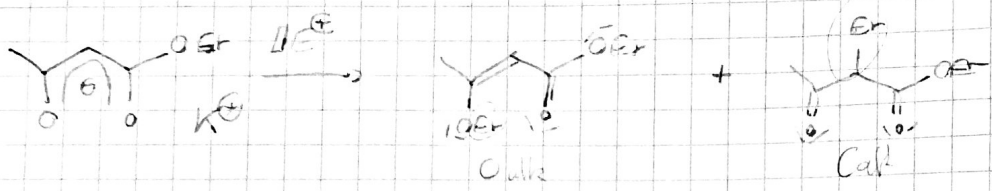
9



11



13



H17DT
 après une petite
 $E_1 = 29.6$
 très d. associant

83%

17%

Dissociant, anhydride de charge, o-alkylation

δ^{\ominus} ms.

Et_2O
 aprotique
 faible
 $E_1 = 4.3$
 peu d. associant

1%

93%

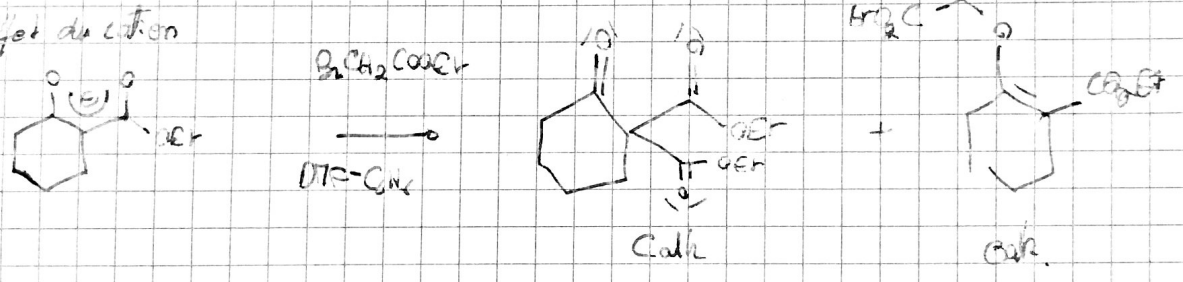
paire $O^{\ominus}K^{\oplus}$ forte.

Et OH
 protique
 forte
 $E_1 = 2.8$
 dissociant

8%

92%

- Effet du cation



KSAB
 Pearson
 1963.
 petit tableau
 sur le site
 de la revue
 mention
 de A/B/C/D

Acides durs : atomes accepteur de petite taille, faible polarisabilité du nuage e^- , BV haute et peu diffuse, forte δ^{\ominus} (XC [7, 1, 6]).

H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , BF_3 , $AlCl_3$

Acides mous : atomes accepteurs volumineux, polarisabilité important, BV plutôt basse et diffuse, e^- X relativement dérivé (XC [1, 9, 2, 8]), faible charge \ominus .

Ag^+ , Hg^+ , Cu^+

Bases dures : donne commun, taille relativement petite, faible polarisabilité, HO basse et peu diffuse, forte δ^{\ominus} (XC [3, 4, 4]).

HO^+ , Fe^+ , Co^+ , SO_4^+ , RO^+

Bases molles : donne dérivés, taille relativement grande, faible polarisabilité, HO haute et diffuse, faible δ^{\ominus} (XC [2, 1, 3]).

I^+ , R_3S^+ , N_3^+ , R_3H

$L^+ \leftrightarrow RO^+$
 moins d'associant

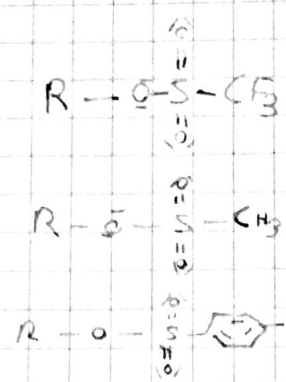
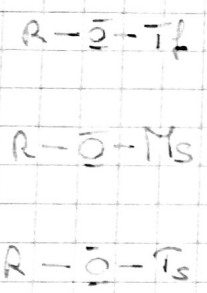
Li^+	68%	23%
Na^+	52%	45%
K^+	36%	59%

Chimie Organique de Base

(II)

O-alkylation
 amines / amides

- Effet du groupe partant.



Complément:
 doit utiliser et Rapports / pKa

I^- plus mou que TfO^-

CH_3I
 plus polarisable

C O

acide mou

acide dur

I^-	71%	13%
OTf^-	10%	90%

(instabilité)

↓

base melle

base dure

carbanion

$R-O^-$

favorise la C-alkylation.

favorise O-alkylation.

Remarque : OTf^- mieux quand même se preferer Car OTf^- partants.