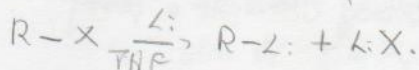
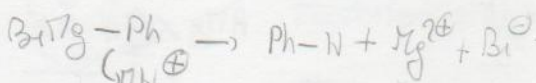
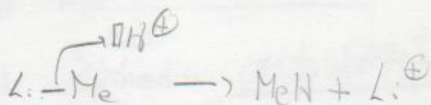


• Réactif RL: $\Delta V: \ominus$ réactif que Mg

\neq cas L: monovalent : 2 eq de L: pour 1 RX

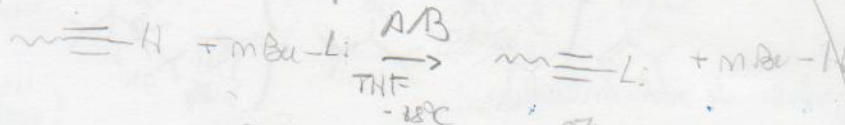


Basicité des RM. entre 40 et 50

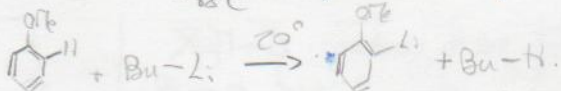


1) pKa des acétyles de l'ordre de 25.

\Rightarrow fabrication de RM insaturés p/ RM saturés

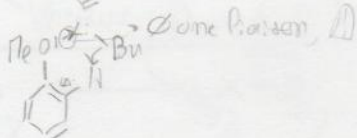


\Rightarrow alcoh. lithiation



\hookrightarrow complexation L: / O.

(idem avec π)



\Rightarrow échange X/M:



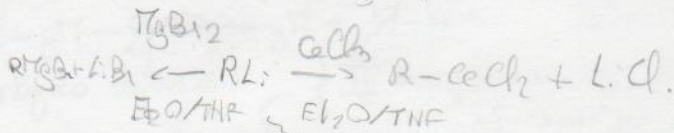
\Rightarrow



\hookrightarrow effet de l'insaturation se ressent très souvent

pKa 50 alors que alkene-I pKa 44.

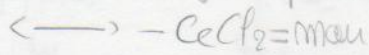
\Rightarrow échanges π/M



\hookrightarrow utilité:

Les RM sont basiques \Rightarrow plus réactif \ominus dans que L:
au π p: charge M permet de faire l'un ou l'autre p.a. Tansmet

- L: = dur



\hookrightarrow A/B (dure)

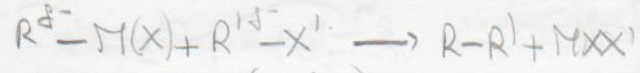
\hookrightarrow Alu (man)

\rightarrow modules directs et mollesse de l'org M.

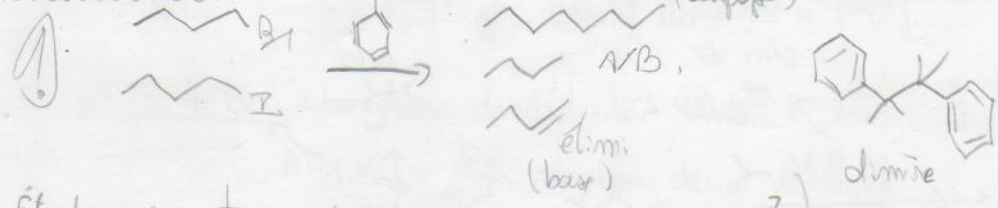
dans le sens des pKa de croissants

\Rightarrow acheter le \ominus réactif permet de faire la plupart des autres.

→ Réact. v. b des RT7.



Agents alkylants:



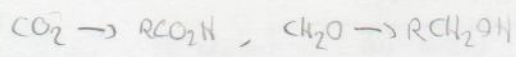
Étude mécanistique montrent → radicalaire (expliq)

- mais exceptions: e⁻ allyliq → ET ≠ cycliq.
- e⁻ benzylq → S_N2-like (stéréosel. à 100%).
- diiodides cyclisation:

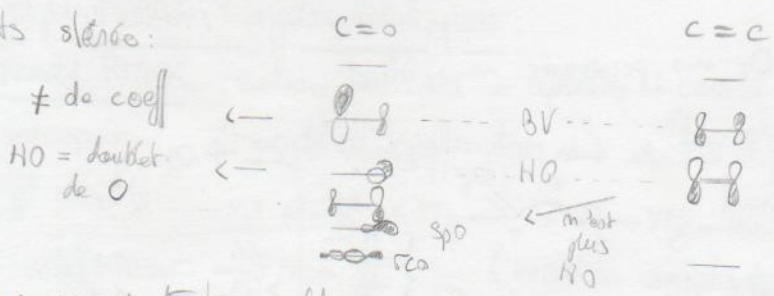


e⁻ carbonyles.

Généralement: ϕ de LG: AdN
 \exists LG: AdN + E.



Aspects stéréo:

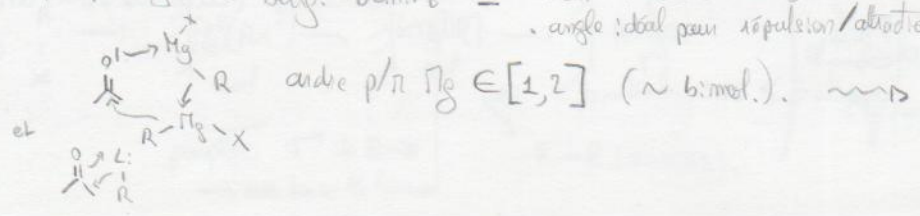


→ en réactivité: ald. = meilleurs η^{π} et e⁻ que C=C.

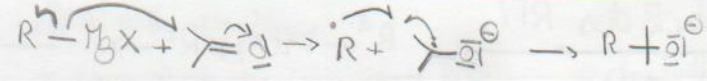
O réagit avec e⁻ / C avec η^{π} .
 Carbones $\in \pi^*$ et $\pi(CO)$.

approche du η^{π} p/ angle de Bürg-Dunitz = écart à la \perp (Huckel, carb. tétra. distorsion, angle idéal pour répulsion/attractio).

Mécanisme:

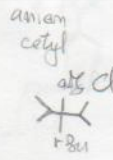


Autres méca:



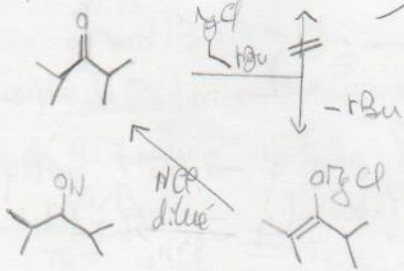
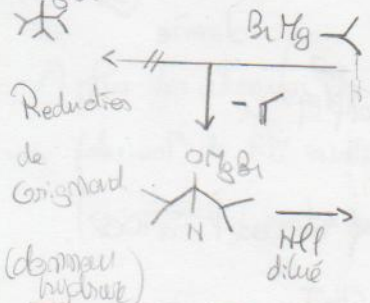
attq sur un cyclo.

angle BD favorable axial
gène stér " équatorial

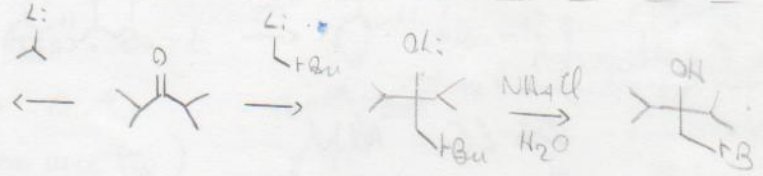
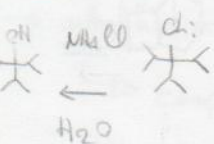


Ø de mp lie!

réactifs encombrés



Élimination de Grignard. (base)

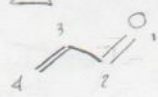


Subst. $\alpha\beta$: thioles, halogénés, nitriles et imines.

work-up = hydrolyse imino

- $O_2 \rightarrow$ peroxyac \rightarrow alcool
- époxydo Δ \rightarrow allongement de 2C + OH.

Accepteurs de Michael.

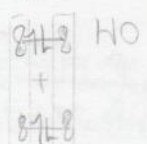


4 = soft, 2 = hard

M	1,2	1,4	R = Me
Mg^+	86	14	
Li^-	>99	<1	

Li^- dur. > Mg^+ .

Ø de BV } coeff > on C \rightarrow soft.



densité e^- > eno \rightarrow hard

gène stér favorable 1,2.

-I, -M (EWG) sur C_2 favorable 1,2.

transmétallation (CuCl cat) \rightarrow avante en 1,4.

avant
L: R
on 1,4