

Acide du soufre	H_2SO_4	acide sulfurique	(+VI)
	H_2SO_3	sulfureux	(+IV)
	H_2SO_2	hyposulfureux	(+II)

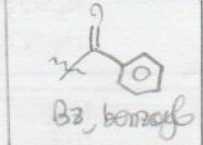
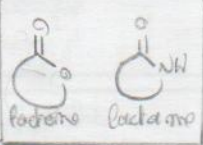
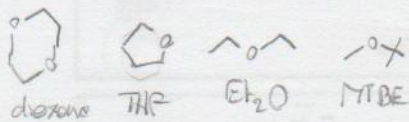
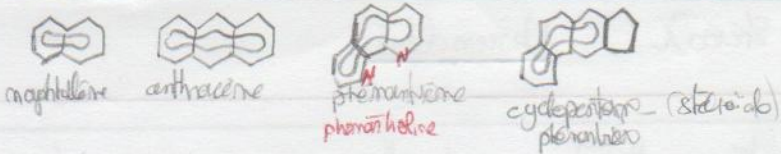
Acide du chlore	HCl	acide chlorhydrique	-I
	$HClO$	hypochloreux	+I
	$HClO_2$	chloreux	+III
	$HClO_3$	chlorig	+V
	$HClO_4$	perchlorig	+VII

Les méthyles
 $H_2C \equiv$?
 $H_2C \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix}$ méthylène
 $H_3C \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix}$ méthyly

Les dicarbox

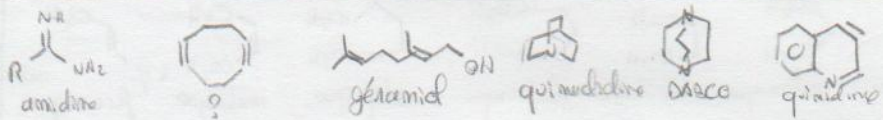
Alcates, do
 EN don
 on cycle
 al-phyty

Multicycles

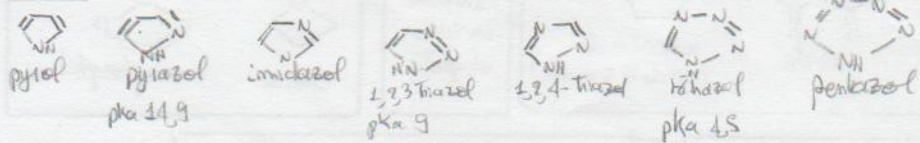


Nomenclature hétérocycles

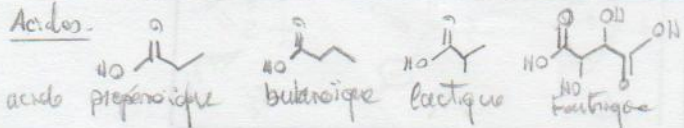
taille	cycles azolés			cycles non azolés			
	non saturé	dihydro	saturé	non saturé	dihydro	saturé	
3	imid	imid	X	imid	imid	X	im
4	er			er			er
5	ol			ol			ol
6	im			im			im
7	epim			epim			ep
8	ocim			ocim			oc
9	omim			omim			om
10	ecim			ecim			ec
		im	imid		em	am	



Azoles



Acides



Les structures chirales n'ont \emptyset de σ mais pas de S_m non plus.

Chiralité.

→ Un couple de molécules énantiomériques ont les mêmes qualités scalaires mais ont des qualités vectorielles différentes.

→ un plan σ ou un centre : exclut l'existence d'énantiomères.
 ⇒ " \emptyset de S_m ⇒ chiralité" mais pas forcément vrai pour σ .

→ Loi de Biot
$$\alpha = [\alpha]_{D}^{20} \frac{l \cdot c}{d}$$

$$\left. \begin{array}{l} > 0 \text{ dextrogyre} \\ < 0 \text{ lévogyre} \end{array} \right\} \text{à distinguer}$$

→ 1) la règle "nb stéréoc. = 2^n " (nb de C^t mais pas tout le temps vrai)


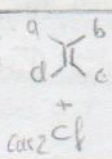
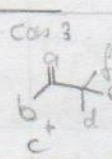
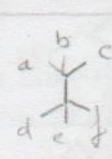
→ Erythro = même côté et Threo = côté opposé (vs Fisher)

Ring : pour les enzymes, les formes méso sont des composés prochiraux.


→ isomères de constitution : même formule brute, ≠ composition atomique

→ stéréoisomères : même constitution mais géométrie spatiale ≠

→ Réactifs prochiraux.

Réactifs prochiraux		Produits	
cas 1 		cas 3 	
- relative		Config. relative	
R _e , R _e (lk) S _i , S _i	R, R (lk) S, S	R, S (cl) S, R	R, R (lk) S, S R, S (cl) S, R

lk = face up = anticlockwise

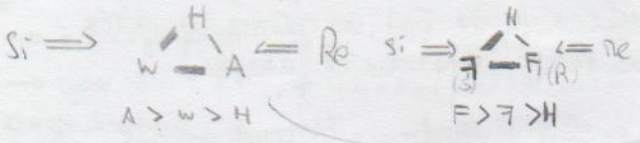
→ quatre sortes de chiralité :
 • centrée (C^t, sulfoxides...) • planaire
 • axiale  • hélicoïdale

→ ∃ mol. chirales qui ne tournent pas le plan de polarisation linéairement: on peut présumer l'objet le chiral dans un espace est toujours le même symétrique.

Prochiralité

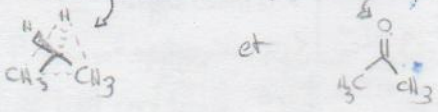
Amq. paire variable = paire constante
c'est inv et organique

→ Re, Si pour des mol. où les substituants sont "invariables" par réflexion.
ne, si

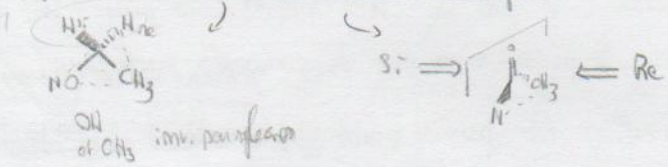


subs. énantiomères ou homomorphes

→ homotopie: substituants et faces homotopiques (m topologie)

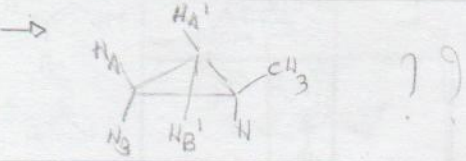
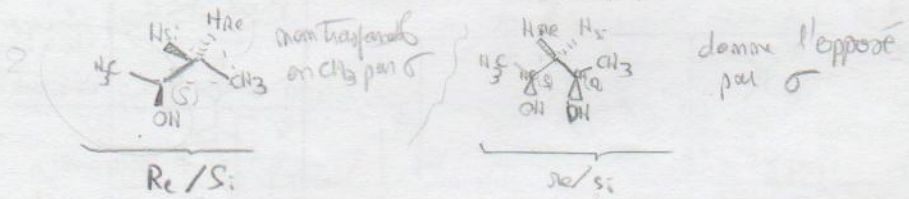


• hétérotopie: 1) subst. et faces énantiotopiques.



Amq: pour énantiotopie, subs. tjs inv. p/σ.

2) substituants diastérotopiques.



• Prochiralité prop. geom. d'un objet achiral qui peut être transformé par une seule étape (substitution ou oxydⁿ) en un objet chiral

↳ précondition: doit avoir des substituants stéréohétérotopiques.

→ ∃ des aptes p10-R ou p10-S mais indiquent la conf^g du produit.

Pseudo asymétrie

→ centrale: qd C_{sp^3} subst. liés par deux subst. énantio-omorphes et deux autres R_1, R_2 .
 . axiale : les deux sub. énantio-omorphes qui peuvent être intervertis par σ rendent l'axe chiral en axe pseudo-chiral (m^o faux méso).

planéité

Sélectivité . Rappels.

sp ^e → sél.	←	St. sp ^e = réactif Conf. Abs → Produit Conf. Abs	
		réactif Conf. Abs opp → - - - - - opp	
		St. sél = une conf. abs favorisée préférentiellement.	

Si un gpe prochiral :
 . et un réactif achiral → simple stéréodifférenciation
 . et un — chiral → double.

Eq de Eyring modifiée pour réact^o chiralisés avec 2 chemins réact.

$$\frac{-\Delta \Delta G_{RS}^\ddagger}{RT} = \ln\left(\frac{k_R}{k_S}\right) = \ln\left(\frac{[R]}{[S]}\right) = \frac{-\Delta \Delta H^\ddagger}{RT} + \frac{\Delta \Delta S^\ddagger}{R}$$

Rmq $\Delta \Delta G^\ddagger \approx 10 \text{ kJ/mol} \Rightarrow$ stéréosélectivité 100%
 de l'ordre des moy. conformationnelles.

Rmq: Pour expliquer une stéréosélectivité:

~~une pas due~~ : "une face est \oplus ou \ominus encombrée que l'autre" NON

due: "un des deux isomères est favorisé. m^o Les moy. des états de transit^o sont \neq et les ET ont une relation diastéromérique m^o peut être certains cas."

chap 4 → chap 5

CUS

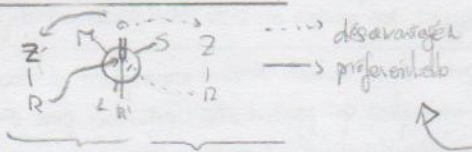
Mécanisme de Prékog: compl. synthèse asym. d'un α hydroxyacide 3 → conf. des comme
 on partant par un alcool 1 de conf. des comme ← déterminé.

Hypothèses:
 Orientation transitoire de complex des carbonyles: S et T de part et d'autre; ataq du Nu côté S; Lant^{em} carbonyl
 Conseq → direct^o de l'ataq \neq de laill. STI.; L a peu d'influence
 Performances: prédire Cab abs^o 1 à partir Cab produit formé. Échec Rel R' des échecs résultat.
 Limites: Valable pour subst. hydrocarbomés, pour S=H; Orientation des carbonyles \neq R et R'

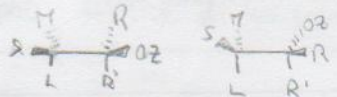
Modèle de Cram (et ses modèles)

(Add Nu sur carbonyles)

→ 1 conformation



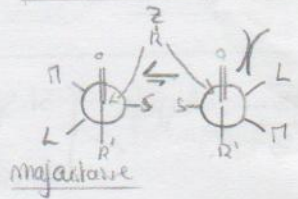
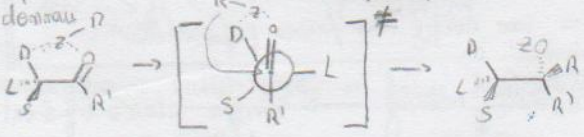
« Le chiralité major est celui formé par l'attaque directe de la double liaison la même manière : la conformation est celle où le carbonyl est entouré des subst. Set T7 »



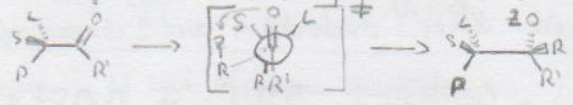
→ à 2 conformations : $S \perp C=O$, intrad° gauche ≠

→ cyclo dans l'ET, un cycle à 5 est formé par chélation

D = gre dessous R



→ dépense : si P fait un p polarise, conformation où l'attaque = celle où P et O trauc coplan.



Limitations int. ! stéréo entre ! S/L et R. et conf les ⊕ stables par les favoris.

Modèle semi emp de Karabados

∃ Δ 2 conf considérées, atq nucléophile sur la face encombrée

Seuls int. considérés = T→O et L→X

Modèle de Felkin-Anh.

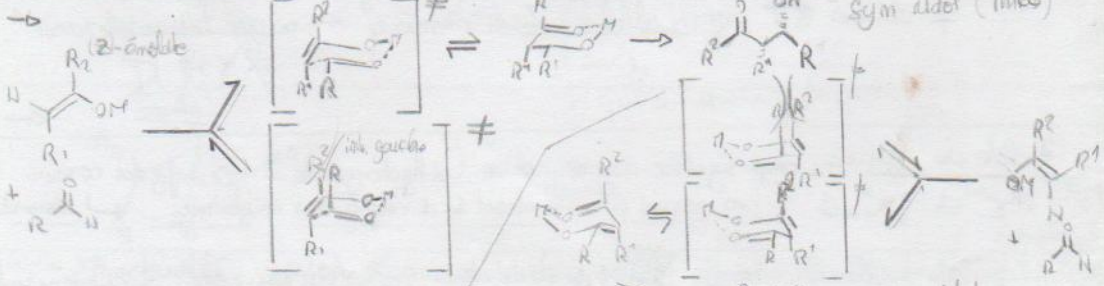
→ conf les ⊕ perpendic = conf avec $L \perp \pi$ mais conf ⊕ réactives = conf avec subst. ⊕ ⊗ X en L.

(Δ favorise en présence d'agent chélatant, L^+ , Tg^{2+} , AC^+ ...)

→ résultat : ataq à Cram

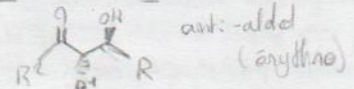
→ Δ encombrement stéréo de L même à prendre en compte que l'angle de sa σ^* .

Modèle de Zimmerman - Trautler



→ stéréosélectif possible ! on est c.m. car on a EA, sensible mais trans majoritaire.

→ R2 détermine d'induction interne, subst. faisant encombrement conduisent à une haute stéréosélectivité (R₂, Me, Si...)




Ring in Eq de Eyring et de Arrhenius voir S.4.

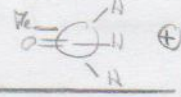
Analyse conformationnelle

→ syst. acycl. sp^3-sp^3 conf. de rotat. \oplus stable

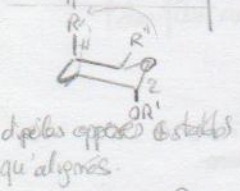
Barrière de rotat. ~ 3 kcal/mol
H/H ~ 1 kcal/mol
H/Me $\sim 1,3$ kcal/mol

Etats de rotat. - E_{gauche} (diédr. 120°) < $E_{diédr.}$ (diédr. 180°)
(X = CH₃, Cl, F ; Y = Cl, F).
électrostatifs.
int. gauche "butane" $\sim 0,9$ kcal/mol. remarque on voit que 1, 3 diédr. peu cycles.

→  → diédr. car dist de O moins écon. que ét. on peut aussi avoir R axial pour R polaire.

→ syst. acycl. sp^3-sp^2  \oplus stable (excepté pour t-Bu) (certe aromatisé).

→ effet anamériq



- des subs. OR ou Cl seu le C adjoint à O préfère la pos^o axiale (et alkyle préfère équat.).
- gpe e⁻ alk (NMe₃, SOCH₃, N₃...) préfère équat. (effet am. inversé).
- présence d'un hétéroatome a un effet stéréodirecteur → cet effet ∇ qd E_{12} milieu \nearrow

liasons localisés? → int. diédr. entre les liaisons polaires au niveau du C am.
anti, mol? → int. entre doublets mol de O et carb σ^* associés à l'atom portant le subs du C₂ → il faut liason en axial pour que p et σ^* interagissent (délocalisation du dir)
→ occasionnent \rightarrow d'allongement C-X.

Principe de Curtin-Hammett

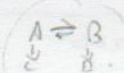
La conformation moy du produit de départ ne correspond pas forcément à la conf. la plus réactive.

L'issue de la réaction $\propto E_a$ des réact. des deux conformat^o.

↳ Si l'équilibre conformationnel des produits de départ est plus vite atteint que la formation des produits d'arrivée, on dit que la réaction est réglée dans ces cond. et on "Curtin-Hammett".

Eq de Winstein-Holness

$$k = m_a k_c + m_b k_d$$



Règle de Baldwin. fonction relative des réactifs cyclisantes avec des priorités stéréo-élec. de l'ET⁺: → 3 facteurs:

- taille du cycle (3 à 7)
- posi° relative de la liaison qui réagit et du gyle naissant
- hybridat° du C du centre réactif (dig sp², tri sp², ou tet sp³)

I / Règle tet → réaction 3-à 7-endo-tet sont favorables
 → 5-à 6-endo-tet ne sont pas favorables

II / Règle tri → 3-à 7-endo-tri sont fav.
 → 3-à 5-endo-tri ne sont pas fav ; 6-7-endo-tri sont fav.

III / Règle dig → 3 et 4-endo-dig ne sont pas fav ; 5-à 7-endo-dig sont fav.
 → 3-à 7-endo-dig sont fav.

Méthodes de prép. de composés opt. actifs

- séparation P de cristaux énantiomorphes ou mélange de cristallins d'une sel. racémq.
- décoloré par préparatos de diastéréoisomères (SO% produit perdu)
- transfo asym. sous ct ES.
 ↳ épimérisat° de stéréoisomères labiles en solut (pauv° degré de liberté de rotation)
- transfo asym sous ct K → décoloré crist. q (catalyseur homogènes artificiels ou enzymatq.)
 → synthèse asym avec auxiliaires chiraux (stoe ou catal.)
 synthèse énantiosel = induct° chiral externe
 synthèse diastérosel = induct° chiral interne
- synth. asym absolue → lumière polarisée circulairement
 → optat° circulaire dans une direct° bien définie.

Synthèse asym pour double induction « double stéréo diff. total »



- Louer conf Abs (Rous) d'un des deux réactifs chiraux est chose: selon le centre d'une haute diastérosélect de la réact° (on choisit un diastérisomère et on élimine l'autre).
- Si on veut établir un nouveau stéréocentre C_x^k d'un confg particulier, on utilise B^k-C_y comme auxiliaire chiral. Pratiq car A^k-C_x^k est déjà pu et l'autre doctot.
 → si le diastérisomère désiré est majoritaire = matched pair
 → si le diastérisomère désiré est minoritaire = mismatched pair.

→ Règle de multipl. exte

- a = rapport des produits d'une réact° entre chiral A-C_x^k et chiral B-C_y^k
 b = rapport des produits d'une réact° entre chiral A-C_x^k et chiral B-C_y^k
- ⇒ matched pair a x b et mismatched pair a/b

TD1

Un moment dipolaire peut exister s'il est lié à un axe de rotation.
 → apolaire : C_{nh} , D_n , D_{nd} , D_{nh} , T_d , O_h , I_h (présence de i)
 → polaire : C_n , C_{nv}
 → une molécule ne peut avoir de m. dip. \perp à un axe de rot en un plan σ .
 (Rmq : un plan σ ne laisse jamais un d
 présence $S_{2n} \Rightarrow$ achiral ; absence $S_{2n} \Rightarrow$ chiral.)

Conformation décalée "gauche" : int. entre ONL de O dans H_2O_2
 et σ_{OH} : int possible si en position anti. prééquilibrée par rapport
 à la liaison \rightarrow stabilisation par hyperconjug (effet anomère)
 $meo + \sigma_{OH}^*$

TD2

