

# Stéréosélectivité de la formation de liaisons C-C.

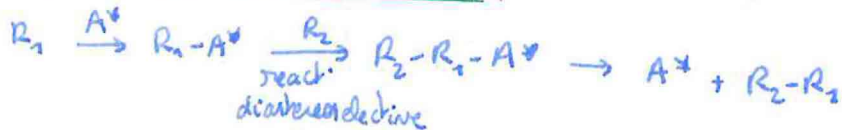
## Réaction de Diels-Alder

- Si groupe électrodonneur pour  $R_1$
- Si groupe électroattracteur en  $R_2$

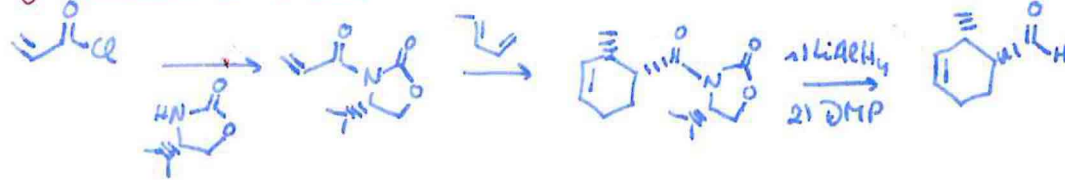


- Si on a un motif chiral sur la molécule  $\rightarrow$  stéréosélectivité.
- Sel d'Aluminium appaître l'énol = catalyseur.

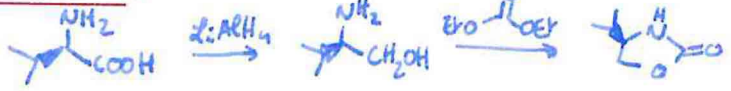
## Utilisation d'auxiliaires chiraux



## Osazolidinone d'Evans



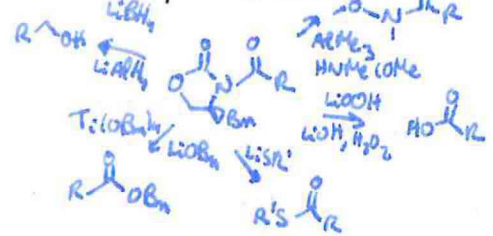
## (R)-valine



## Norephedrine



## Dévoilage de la couple chiral



Si après purification on obtient un excès dia. (d.e.) > 99%, après dévoilage on aura un e.e. > 90%.

## Méthodes de mesure de l'e.e.:

polarimétrie, transformation en diastéromères HPLC chiral, calorimétrie, RMN.

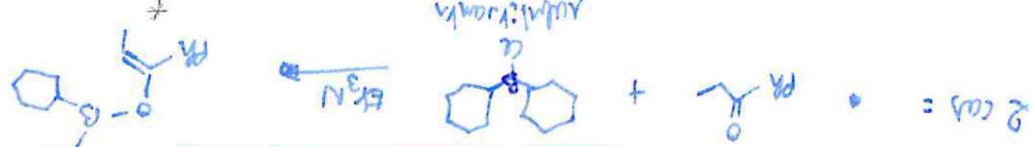
## Réaction de Diels-Alder énantiosélective organo-catalysée McMillan FN 2021



Chimie des émolés

Émolés de Benz = état de transition court

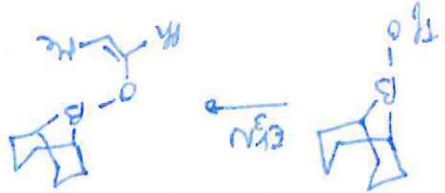
\* favor "E" émolés à adopter la géométrie E



substituants encombrants



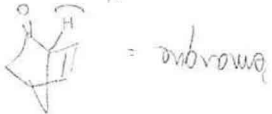
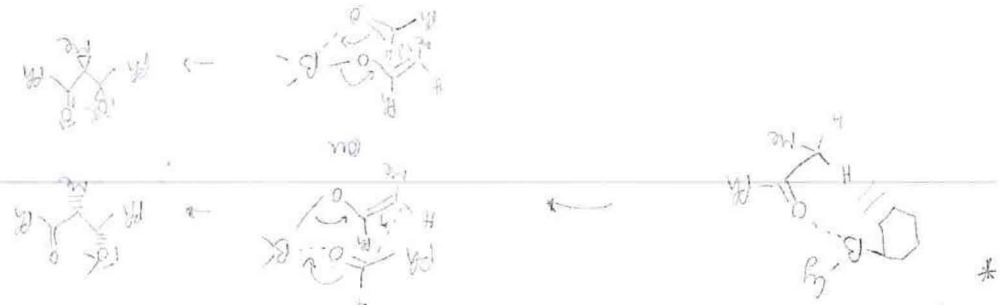
émolés (Z) majoritaire



Émolés de Benz sont les meilleurs (meilleures sélectivités grâces à) = con liaison O-B @ courte @ versatile

- si le Benz porte des groupements volumineux = émolés E
- si le Benz porte des groupements moins volumineux = émolés Z.

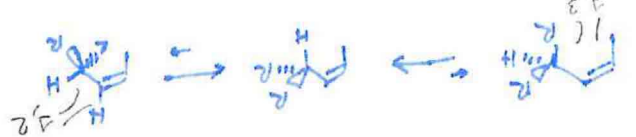
Δ par Ireland etc.



non observable con en tête de pont.

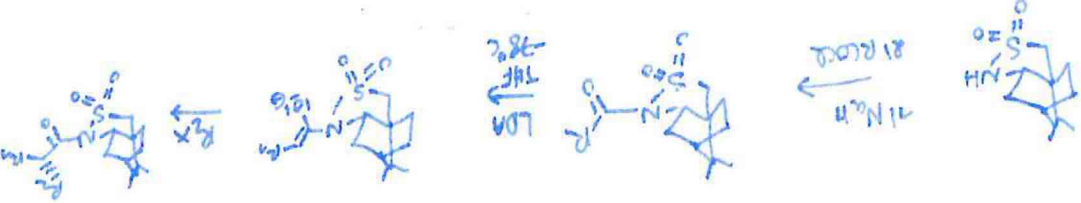
Modèle de Houllé = connaître allylique 1,3.

conformation du @ réactive = celle ou le H ou le @ petit groupement (éclipse la double liaison).  
 puis @ R est encombré @ l'approche du M se fait par la face opposée.

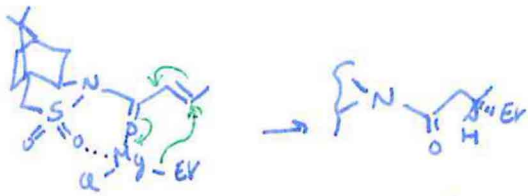


Aminocyclohexane

Sulfone d'opéger :



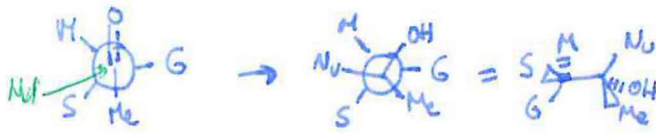
Addition conjuguée sur des composés carbonyles  $\alpha, \beta$  insaturés :



La chélation du carbonyle et de l'oxygène du sulfonyle au Mg bloque la possibilité de rotation.  
 ⇒ addition par la face inférieure.

Addition nucléophile

Modèle de Felkin-Anh :

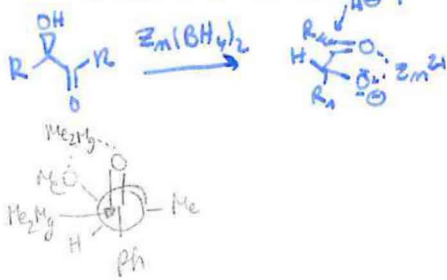


⊕ sélectif si le gros groupement est encombrant vs. deux autres.

atomes électronegatifs attirent la BV = considérés comme le gros groupement (F, Cl, O, N)

Modèle de Cram - Chélate

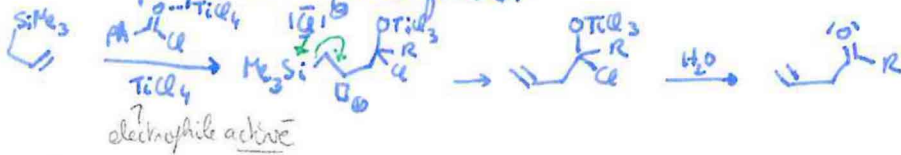
Si ∃ un hétéroatome en alpha et un métal permettant la chélation ⇒ Cram-chélate.



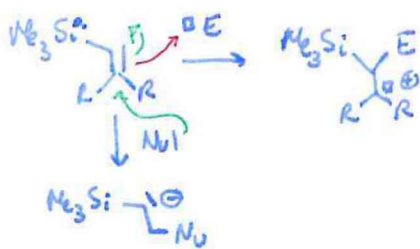
Alkylsilanes

Stabilisation des  $\oplus$  en  $\beta$ .

Réactivité en tps que nucléophile faible :



Stabilisation des  $\ominus$  en  $\alpha$  :



Aldéhyde :

