

16/12/2019

VI - Chimie organique

PARTIE VI.2 : Création de liaisons CC

Chapitre VI.2.2 : Nucléophilie des énolates

Problématiques

Après avoir vu comment former des sites carbonés nucléophiles à partir d'halogénoalcanes :

- Comment former des sites carbonés nucléophiles à partir de composés carbonylés ?
- Comment préparer les alpha-énones ? Dans quel intérêt ?
- Qu'est-ce qu'un énoI ?

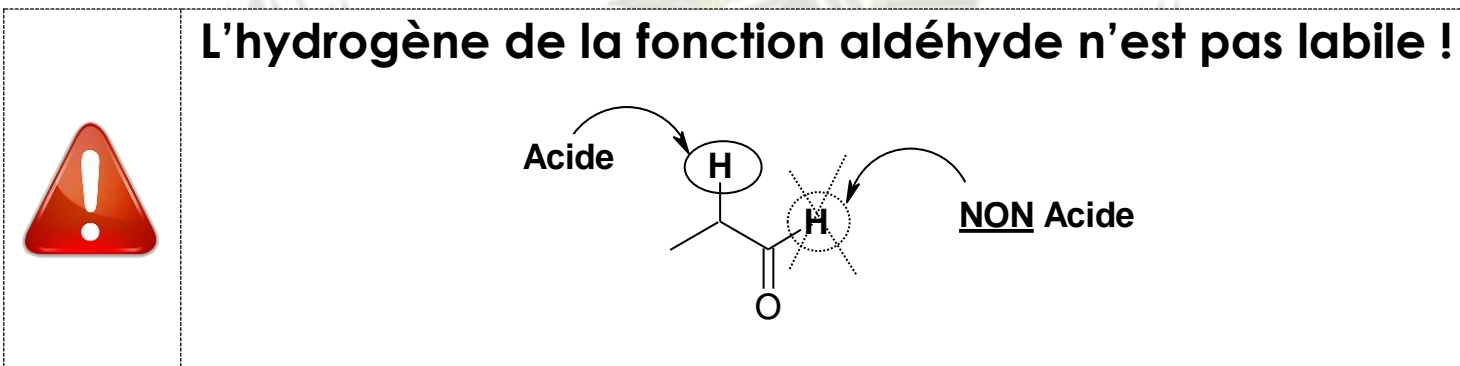
Plan du cours

- 1. Acidité des composés carbonylés**
- 2. Alkylation**
- 3. Condensation aldolique**

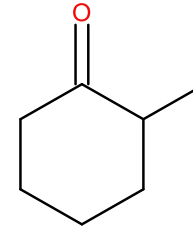
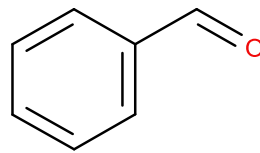
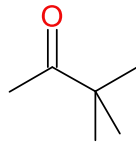
1. Acidité des composés carbonyles

1.1. Ion énolate

- **Base conjuguée des carbonyles énolisables**
 - Composé énolisable ?
 - Justification de l'acidité
- Quel est l'atome d'hydrogène acide ?

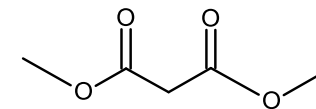
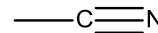
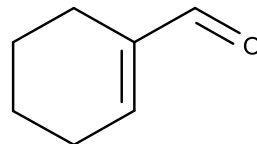
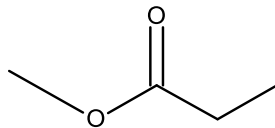


- Identifier les éventuels atomes d'hydrogène acides :



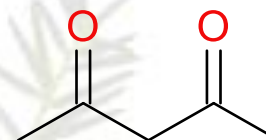
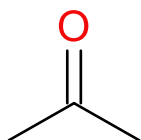
- **Généralisation** à d'autres groupes fonctionnels :

- Esters,
- β -dicétones,
- β -cétoesters,
- Nitriles



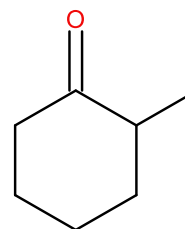
1.2. Force de l'acide

- *Ordre de grandeur du pK_a*
- *Comparaison :*



- *Quelles bases ?*
 - Déprotonation quantitative ?
 - Déprotonation en quantité catalytique ?

- *Déprotonation sélective :*



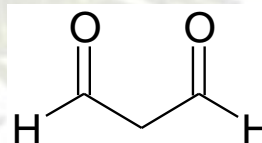
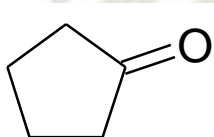
1.3. Réactivité de l'ion énolate

- *Caractère ambivalente des énolates*
- Site nucléophile dans le cadre du programme ?

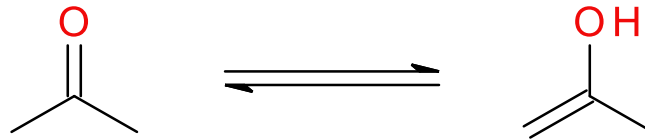


1.4. Quand l'énolate se reprotone

- ***Solvant protique ?***
 - Rappel
 - Exemples
- ***Passage du carbonilé à l'énol :***
 - En milieu basique
 - En milieu acide
- ***Equilibre de tautomérie céto-énolique***
 - Définition
 - Exemples :



- **Sens généralement favorable**

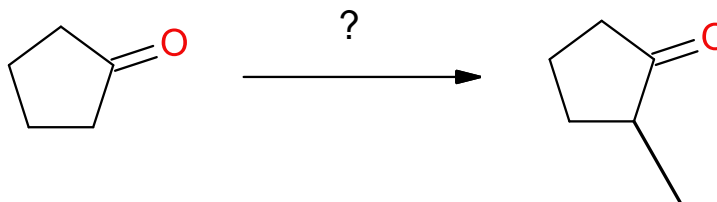


$$K^{\circ} \approx 6 \cdot 10^{-9}$$

- Cas rares où l'énol est majoritaire
- **Remarque** : différence alcool/énol

2. Alkylation des carbonyles énolisables

- **Proposition de synthèse :**

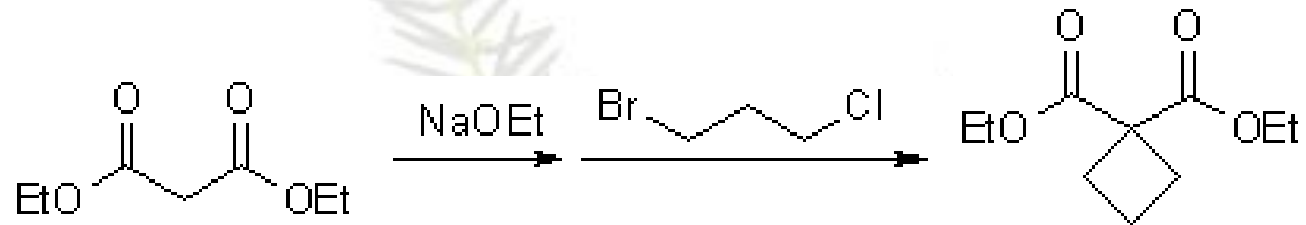


- **Difficultés :**

- Compétition S_N/E :
 - Basicité des énolates
 - Choix de la température
- Polyalkylation :
 - Origine du problème
 - Choix des proportions des réactifs
- Aldolisation :
 - Electrophilie des carbonyles

• **Application en synthèse :**

- Modifications de la chaîne carbonée
- Choix de la base



3. Condensation aldolique

3.1. Aldolisation

- a) Mécanisme
- b) Equation de réaction
- c) Conditions opératoires

3.2. Crotonisation

3.3. Aldolisation croisée

3.4. Application en synthèse organique

3.1. Aldolisation

a) Mécanisme

- Réactivité naturelle des carbonylés ?
- Réactivité acquise en milieu basique ?
- Mécanisme

b) Equation de réaction

- Nature des produits : β -aldol ou β -cétol
- Equations de réaction

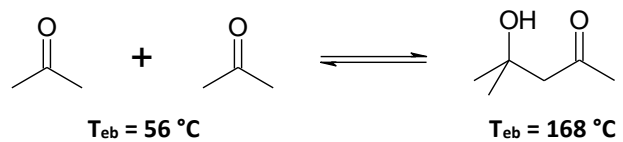
c) Conditions expérimentales

- **Favorable ou pas :**
 - Aldolisation ?
 - Cétolisation ?

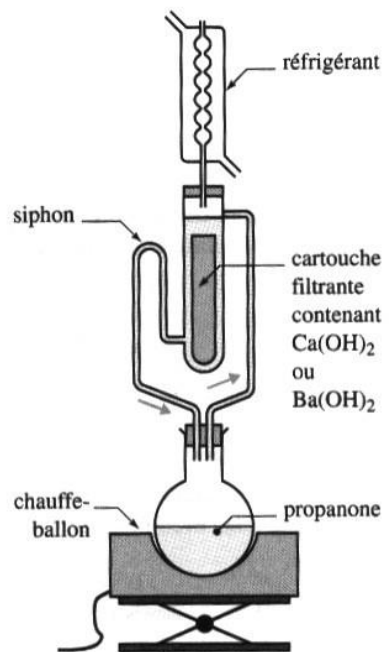
- **Amélioration du rendement de la cétolisation :**
 - Montage de Soxhlet
 - Fonctionnement
 - Distillation fractionnée ? Ne fonctionnerait pas

Doc 2 : Cétolisation de la propanone

Equation de réaction :



Montage de Soxhlet :



Doc. 32. *Extracteur de Soxhlet.*

3.2. Crotonisation : déshydratation de l'aldol/cétol

- ***α -énone ?***
- ***Equation de réaction de la crotonisation***
- ***Mécanisme E1Cb :***
 - Signification
 - Nature de l'intermédiaire réactionnel
 - Mécanisme
 - Etape cinétiquement déterminante
- ***Conditions expérimentales***

- ***Comparaison avec les mécanismes E1 et E2 :***

- Pourquoi ni E1, ni E2 ?
- Position de la double liaison ?
 - Plusieurs possibilités ?
 - Différence avec déshydratation en milieu acide

- ***Intérêt des α -énone en synthèse organique***



3.3. Aldolisation croisée

- ***Signification***
- Cas 1 : deux carbonyles énolisables = problème
- Cas 2 : un seul carbonyle énolisable
 - Avantage ?
 - Encore mieux, le carbonyle non énolisable est bien meilleur électrophile.
 - Exemple

3.4. Application en synthèse

Exemple 1 : Commentez la synthèse (4 → 5 catalysée en milieu acide) :

