

CHM 2520

Chimie organique II

Énols et énolates

Université d'Ottawa | University of Ottawa



uOttawa

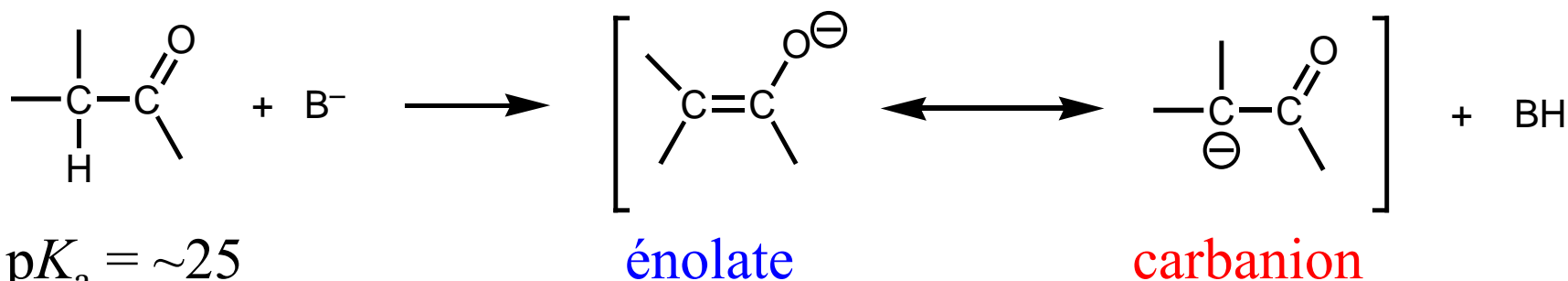
L'Université canadienne
Canada's university



www.uOttawa.ca

Acidité des aldéhydes et des cétones

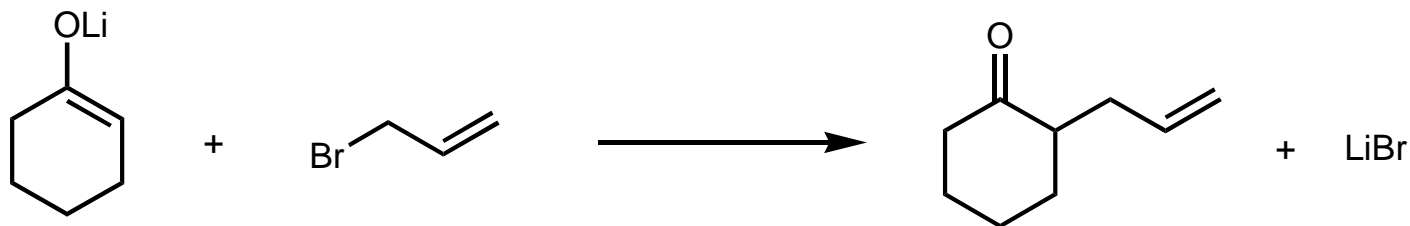
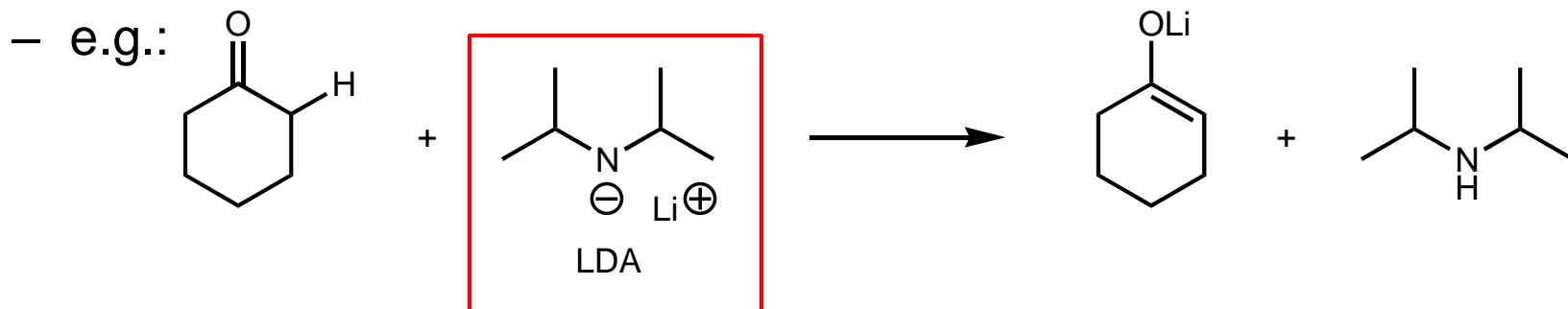
- voir S&F 17.1
- le groupement carbonyle, étant assez électrophile, rend les protons en alpha assez acides
- on note également que la base conjugué est stabilisé par la résonance :



$pK_a = \sim 25$
dans le DMSO

Alkylation des énolates

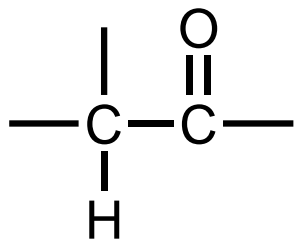
- on peut générer un énolate à l'aide d'une base forte
 - e.g. « **LDA** », *lithium diisopropyl amide*, ou diisopropylamidure de lithium
- ensuite on peut effectuer la C-alkylation de la forme énolate



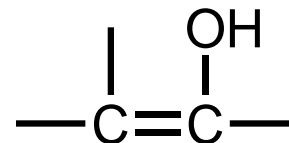
C-alkylation

Tautomérie

- voir S&F 17.2



Forme céto

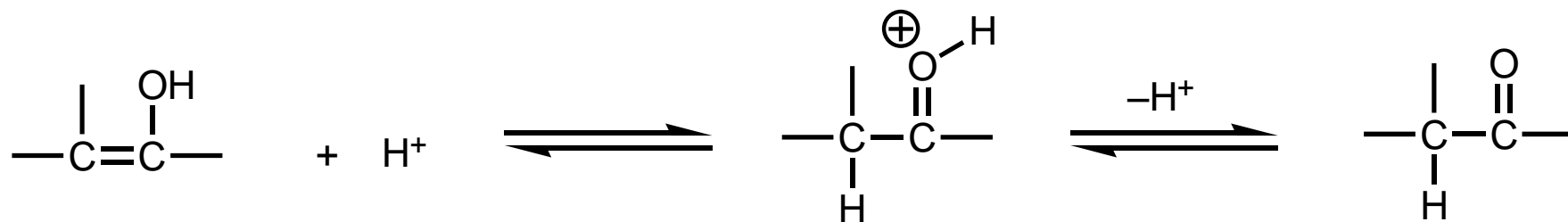


Forme énoI

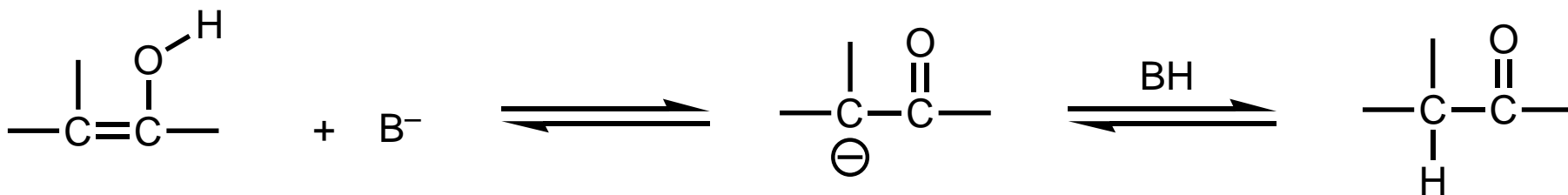
- la forme **céto** est 36.6 kJ/mol _____ que la forme **énoI**

Tautomérie

- la tautomérie peut être catalysée en milieu acide :

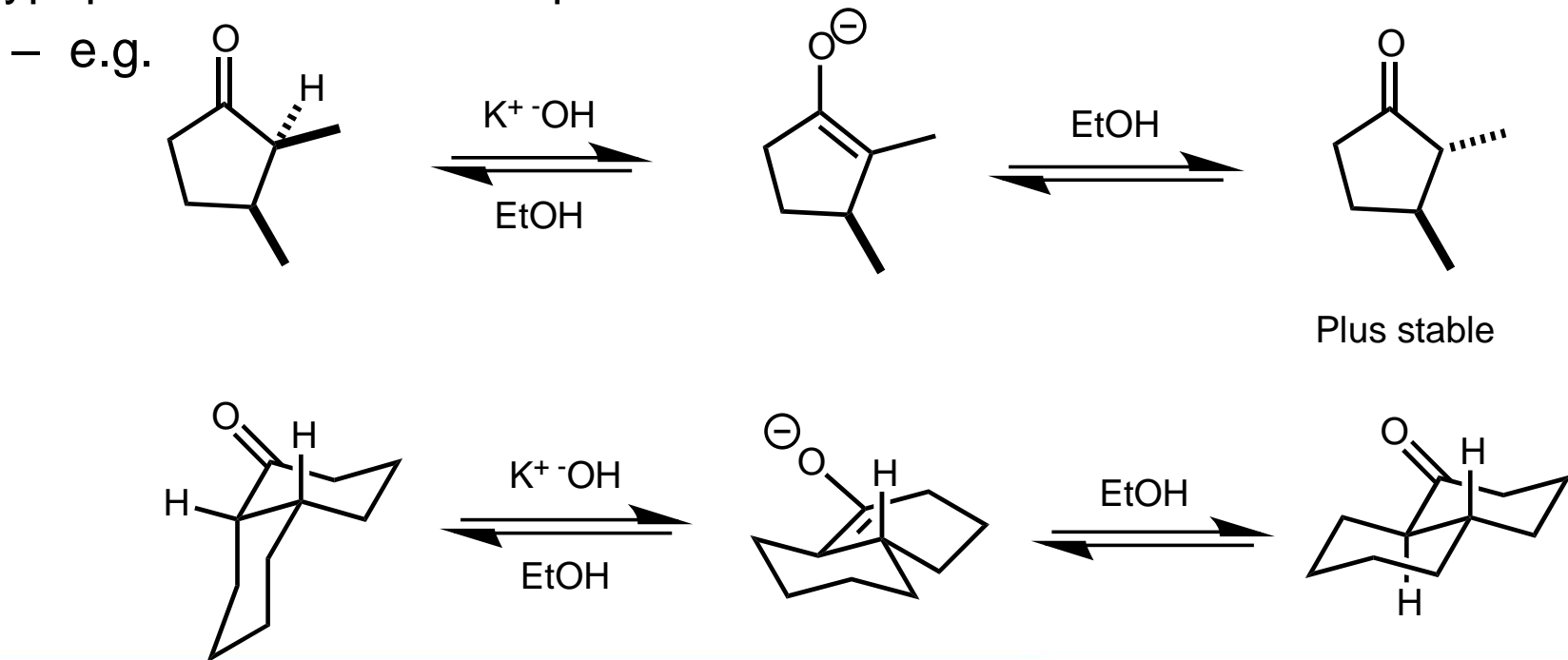


- ...ou en milieu basique :



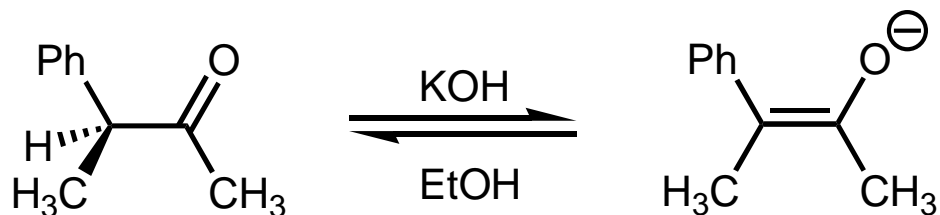
Isomérisation

- la tautomérisation peut mener à l'épimerisation, soit le changement de configuration d'un stéréocentre
- ce processus thermodynamique, catalysée par une base, donne typiquement la cétone la plus stable



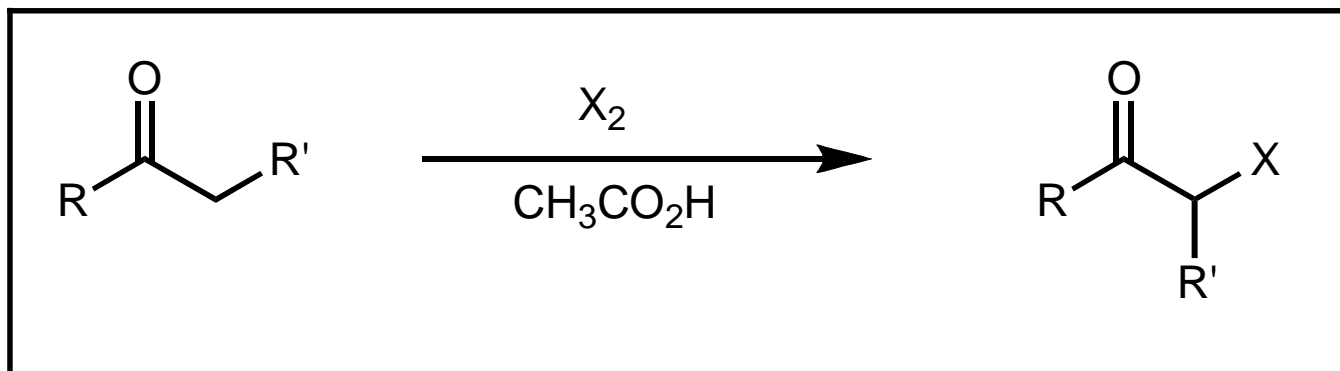
Racémisation

- voir S&F 17.3A
- si une molécule possède un _____ à côté du carbonyle, elle peut être racémisée par la tautomérisation
 - e.g. :

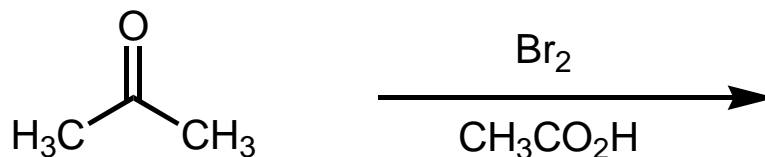


Halogénéation

- les aldéhydes et les cétones peuvent être halogénés par le X_2
- en milieu _____, la réaction s'arrête après la monoaddition :

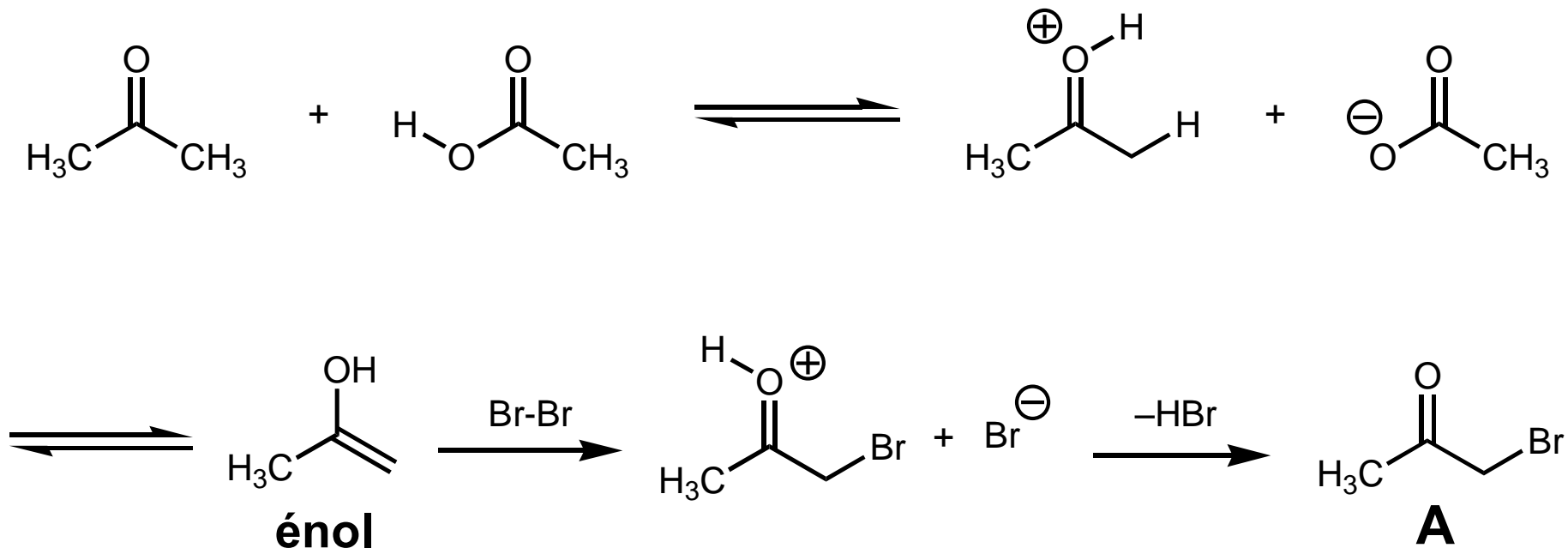


– e.g. :



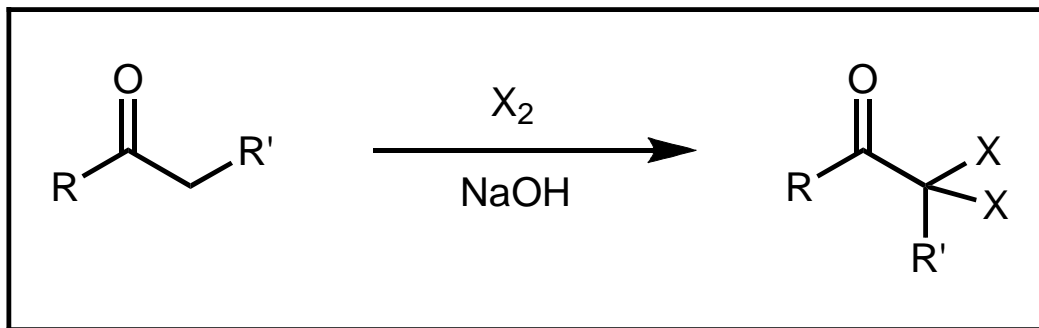
Mécanisme de monoaddition

- le brome, étant électroattracteur, _____ de **A**, une étape nécessaire pour que la réaction continue selon le même mécanisme
- donc, on n'observe pas de deuxième halogénéation

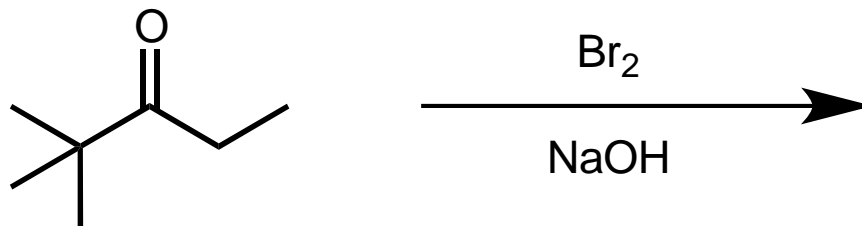


Halogénéation

- les aldéhydes et les cétones peuvent être halogénés par le X_2
- en milieu _____, la réaction mène à la _____:

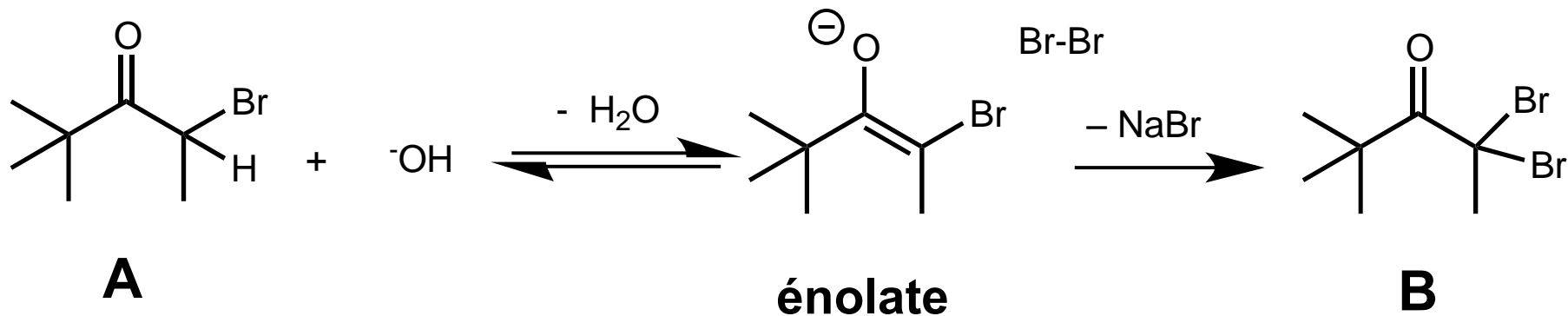
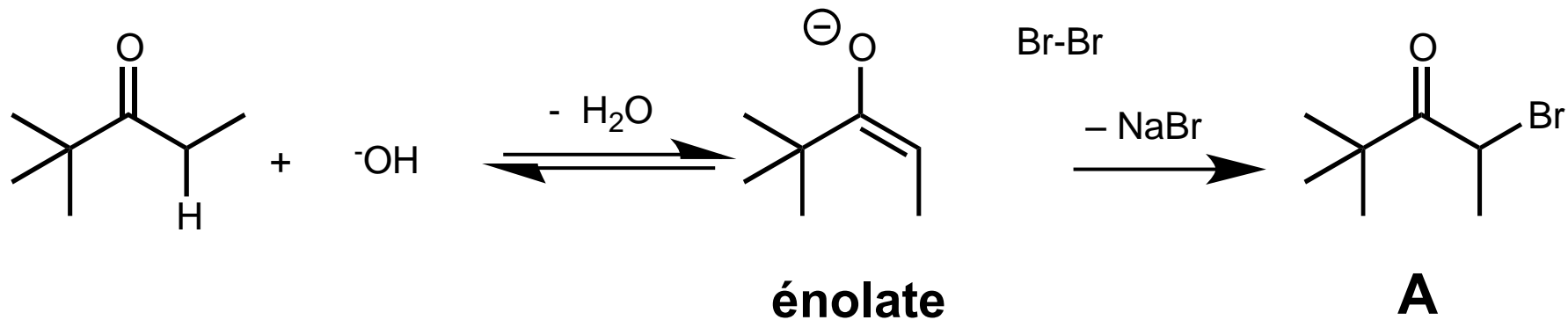


– e.g. :



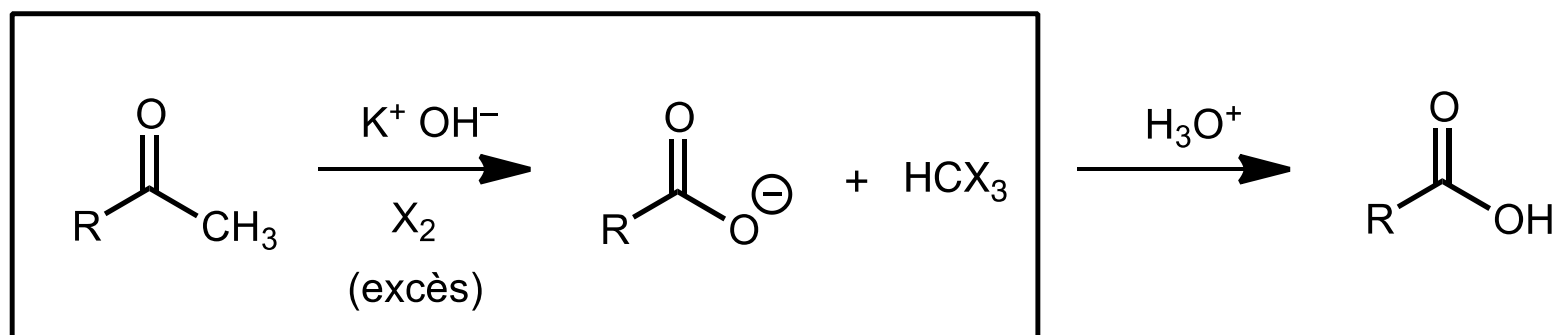
Mécanisme de polyaddition

- ici le brome, étant électroattracteur, _____ de **A**, et accélère la deuxième halogénéation

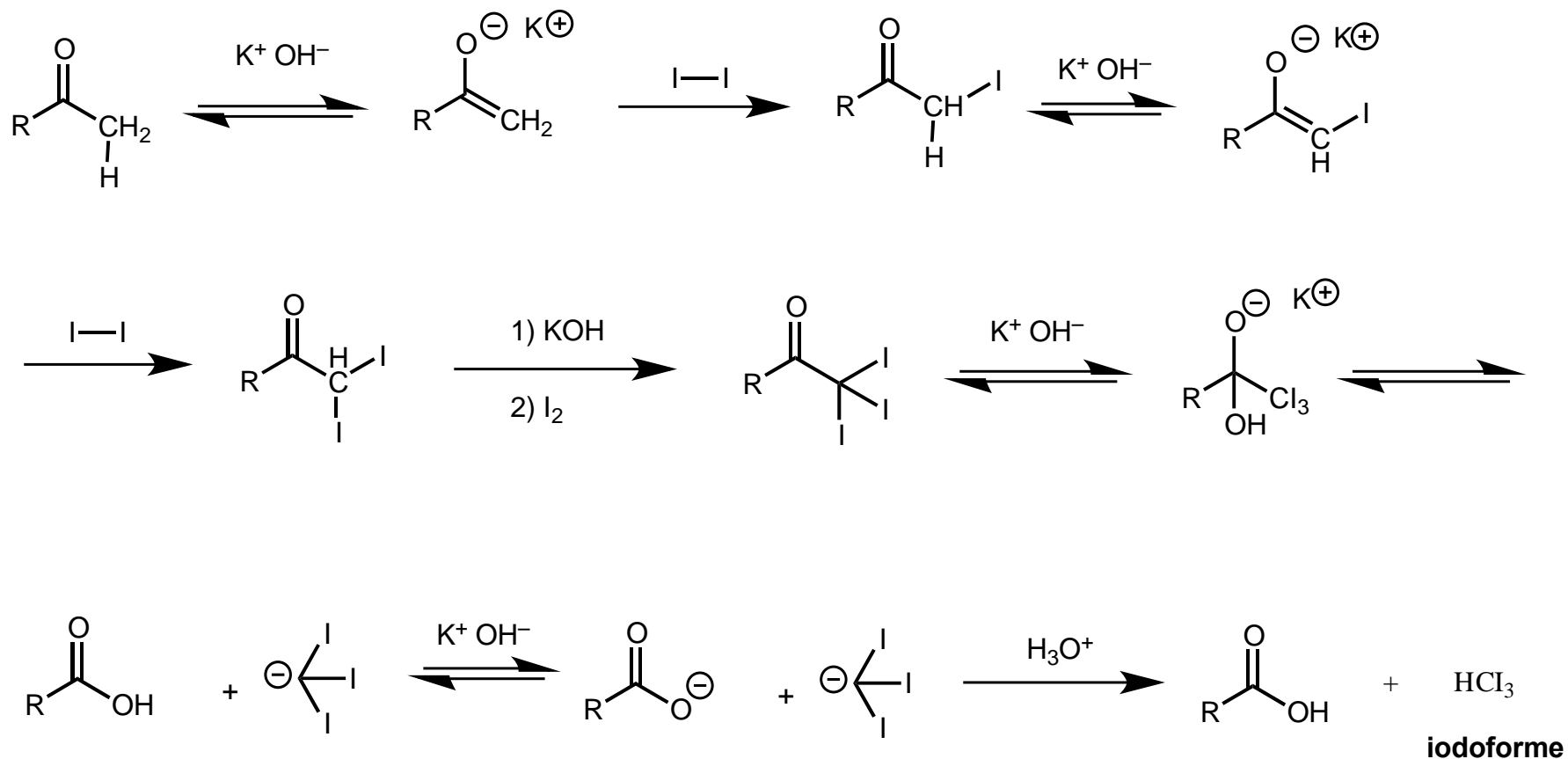


Réaction à l'haloforme

- peut être utilisée comme un test d'identification des (voir S&F 17.3C)

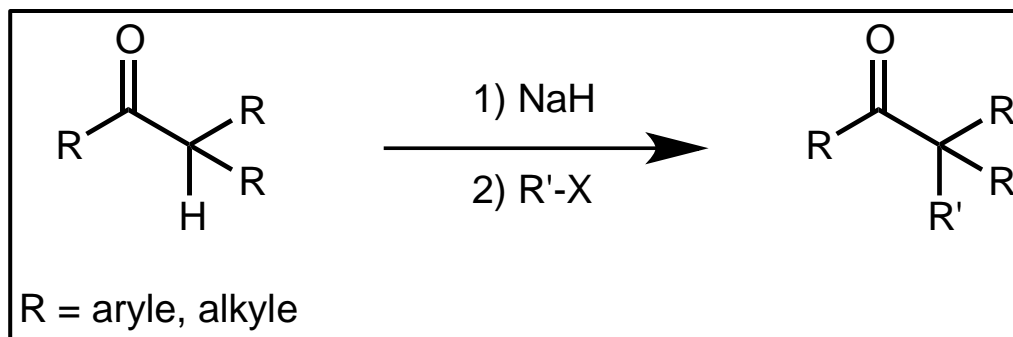


Mécanisme de la réaction à l'haloforme

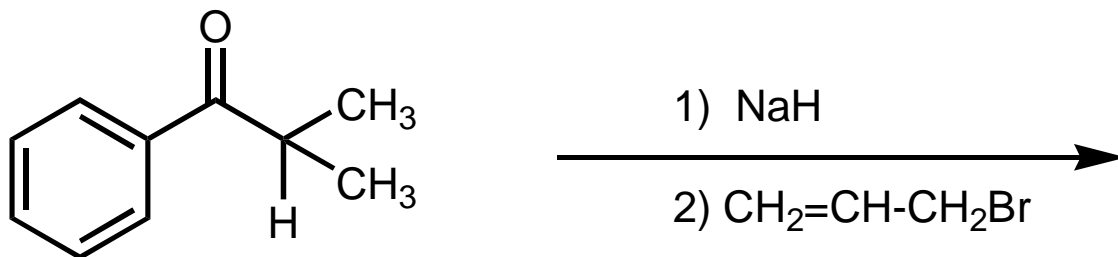


Alkylation (α) des aldéhydes et des cétones

- l'énoate peut réagir en tant que _____ avec un substrat organique électrophile pour faire l'alkylation en alpha

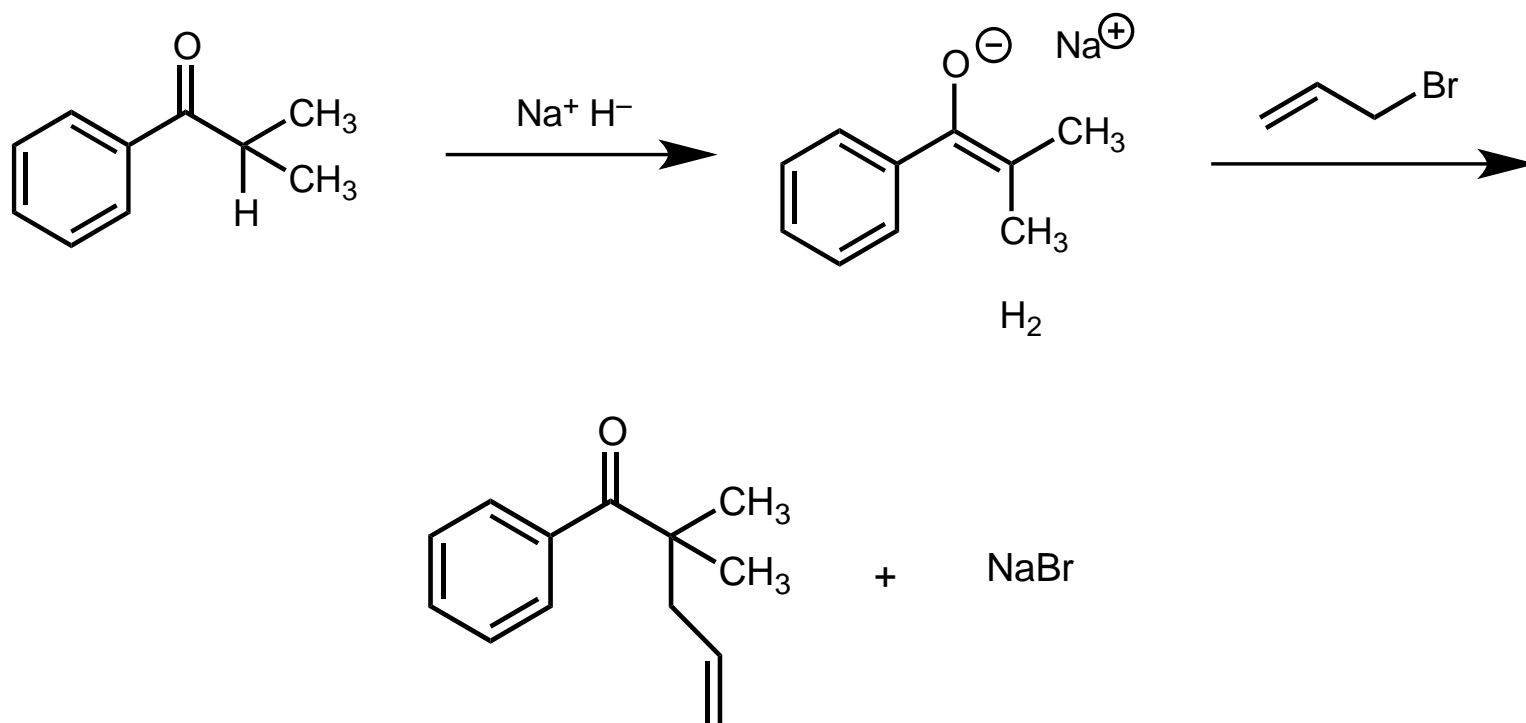


– e.g. :



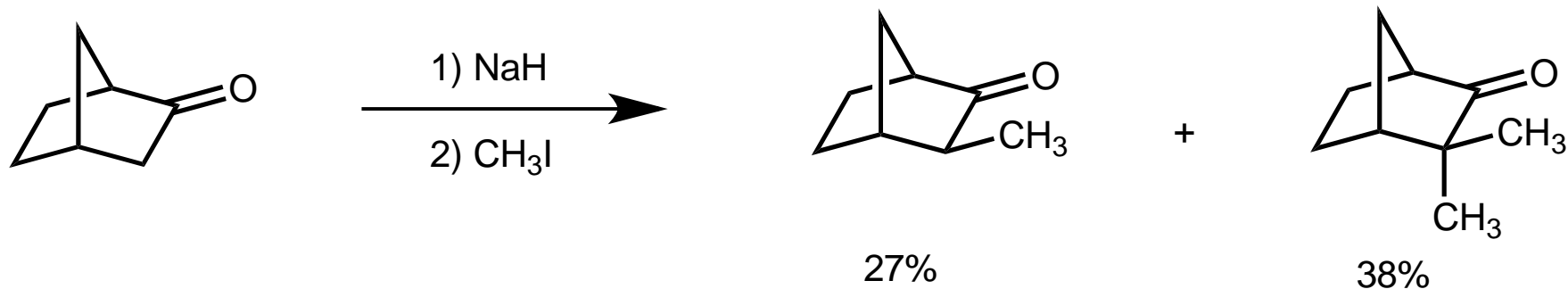
Alkylation (α) des aldéhydes et des cétones

- le mécanisme implique la formation quasi-irréversible de l'énoolate, suivie par son attaque sur le substrat organique :



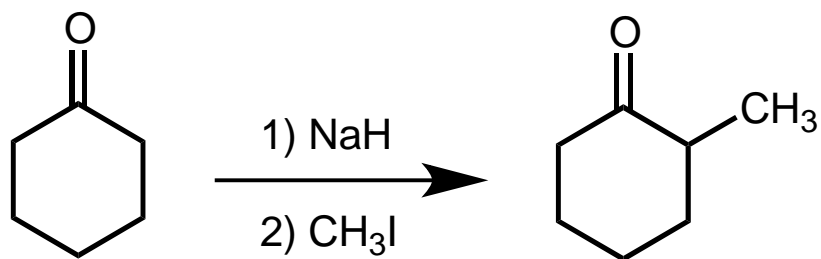
Alkylation (α) des aldéhydes et des cétones

- d'autres exemples :



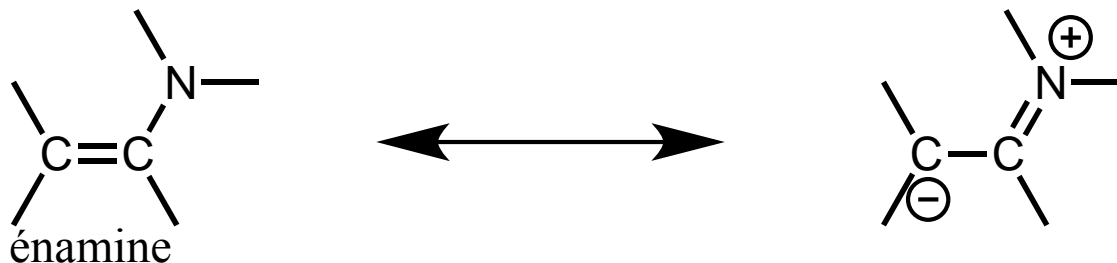
Poly α -alkylation

- la poly alpha-alkylation de cétones est un problème souvent rencontré en synthèse organique :

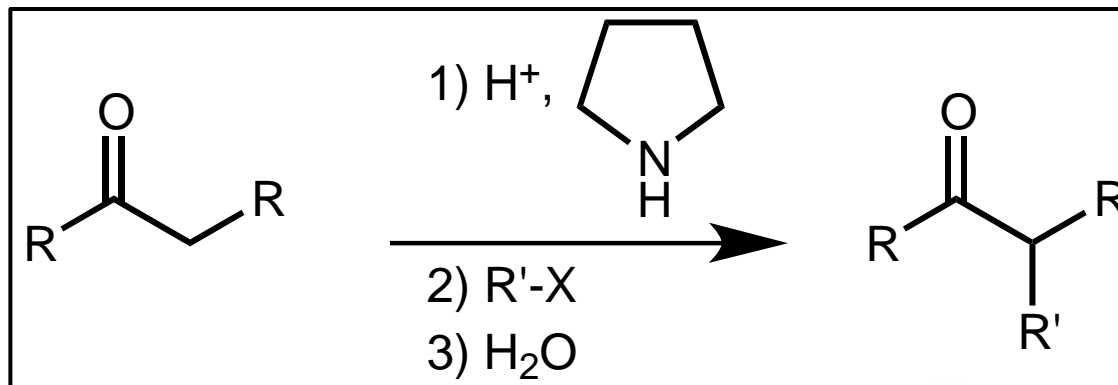


Énamine

- pour résoudre ce problème de sélectivité, on transforme la cétone en énamine



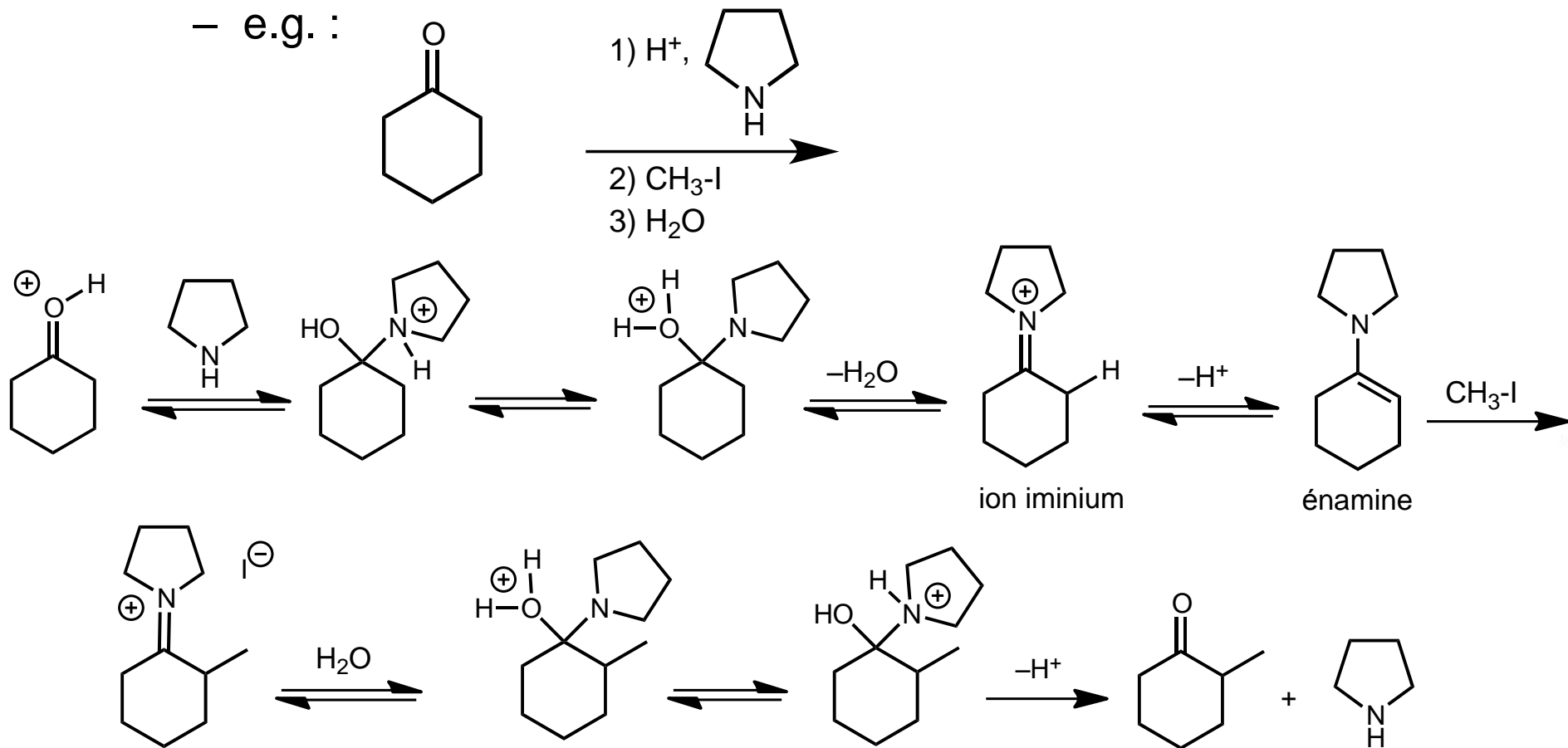
- ensuite, on la traite avec l'électrophile désiré
- finalement, on hydrolyse le produit obtenu pour obtenir la cétone



Monoaddition à l'énamine

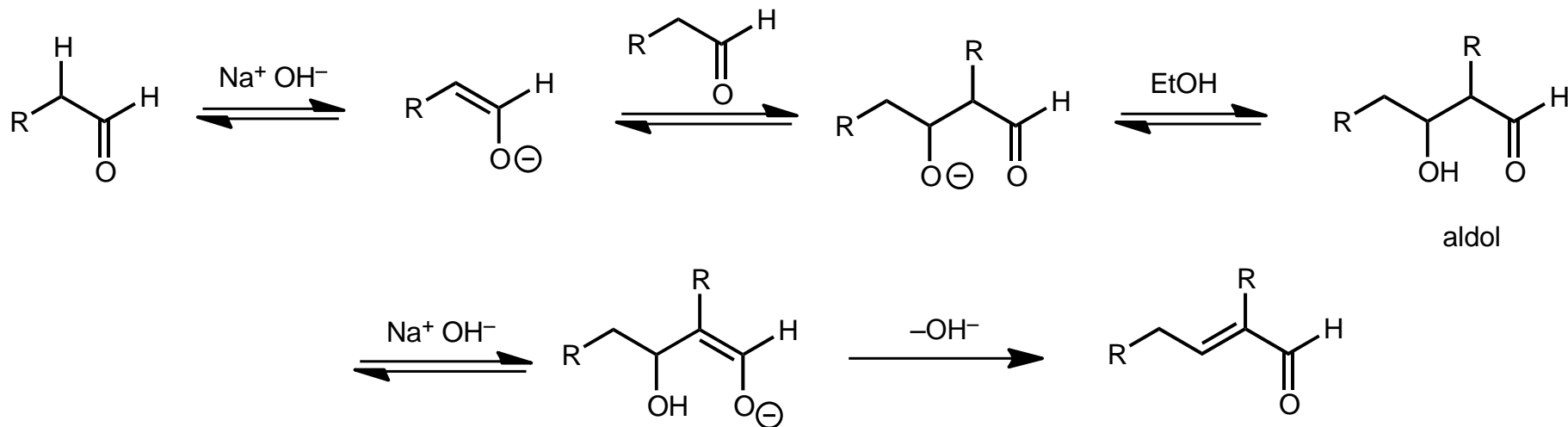
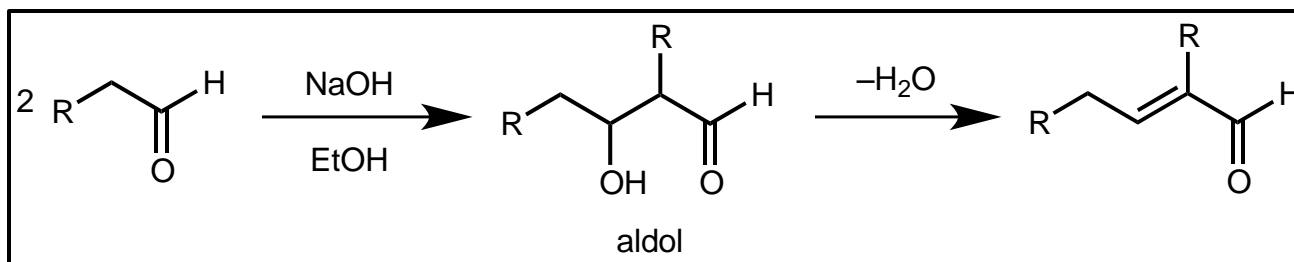
- l'énamine intermédiaire subit une *mono*-addition

– e.g. :

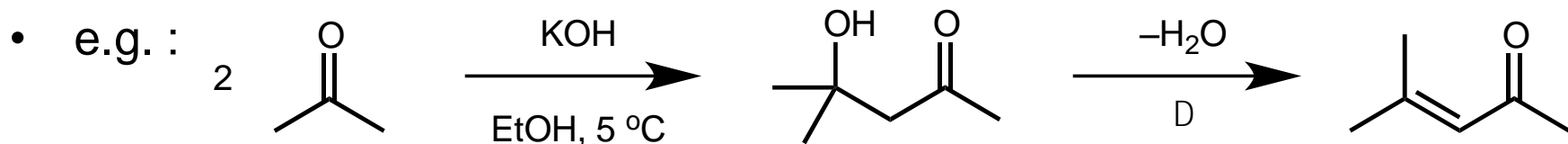


Condensation aldolique

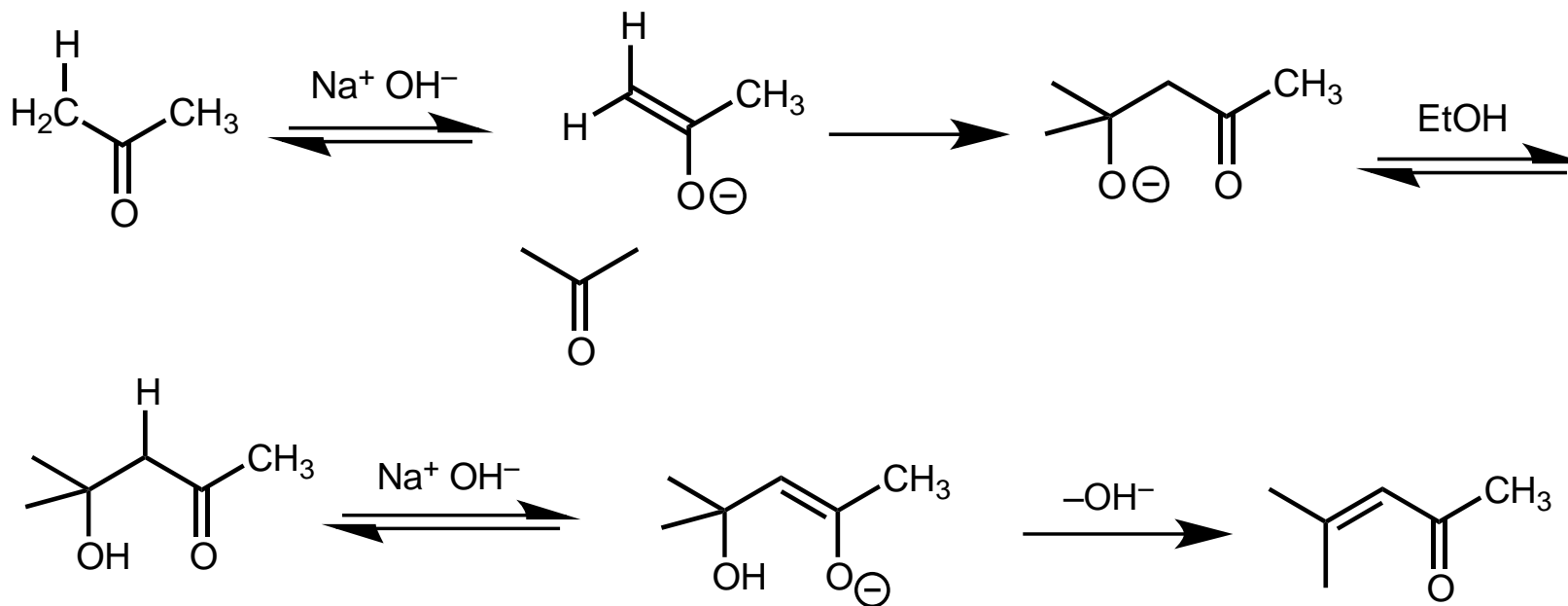
- voir S&F 17.4
- les aldéhydes et les cétones se condensent en milieu basique :



Condensation aldolique



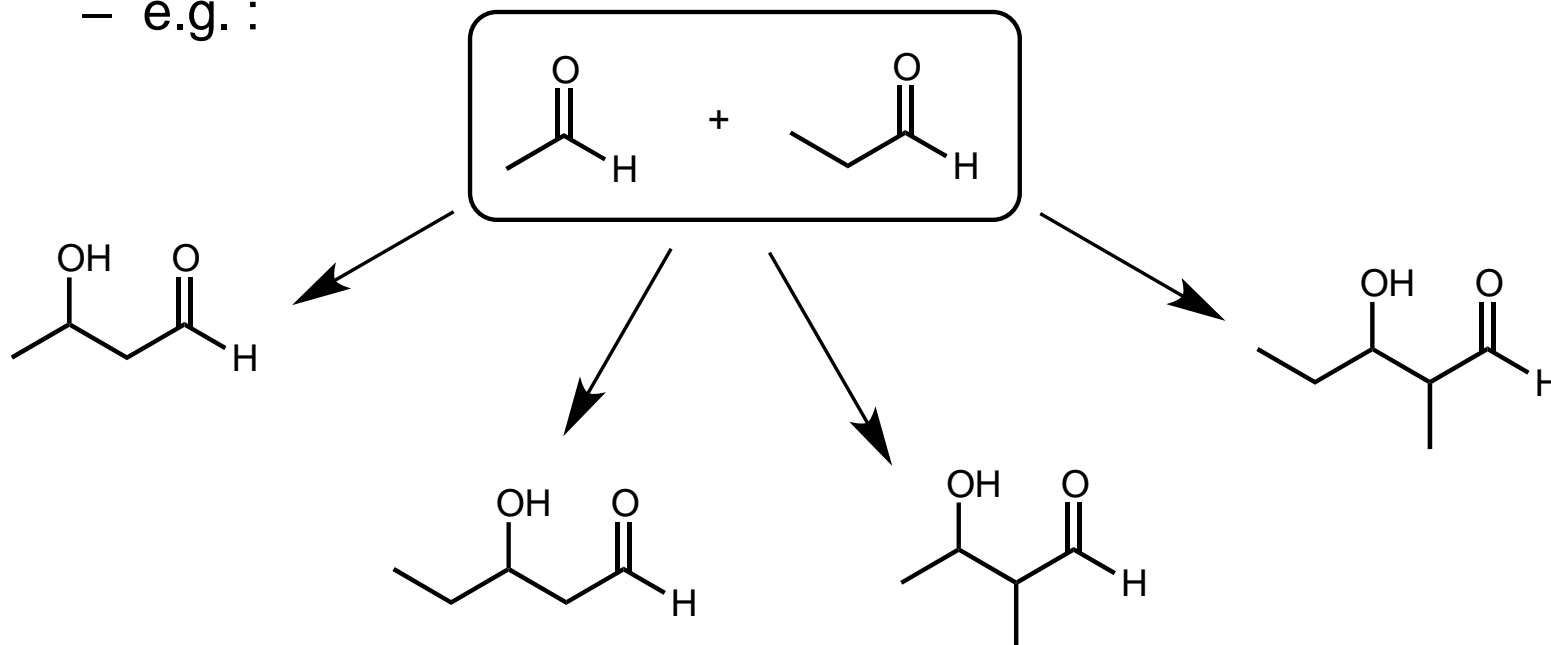
• mécanisme :



Condensation aldolique croisée

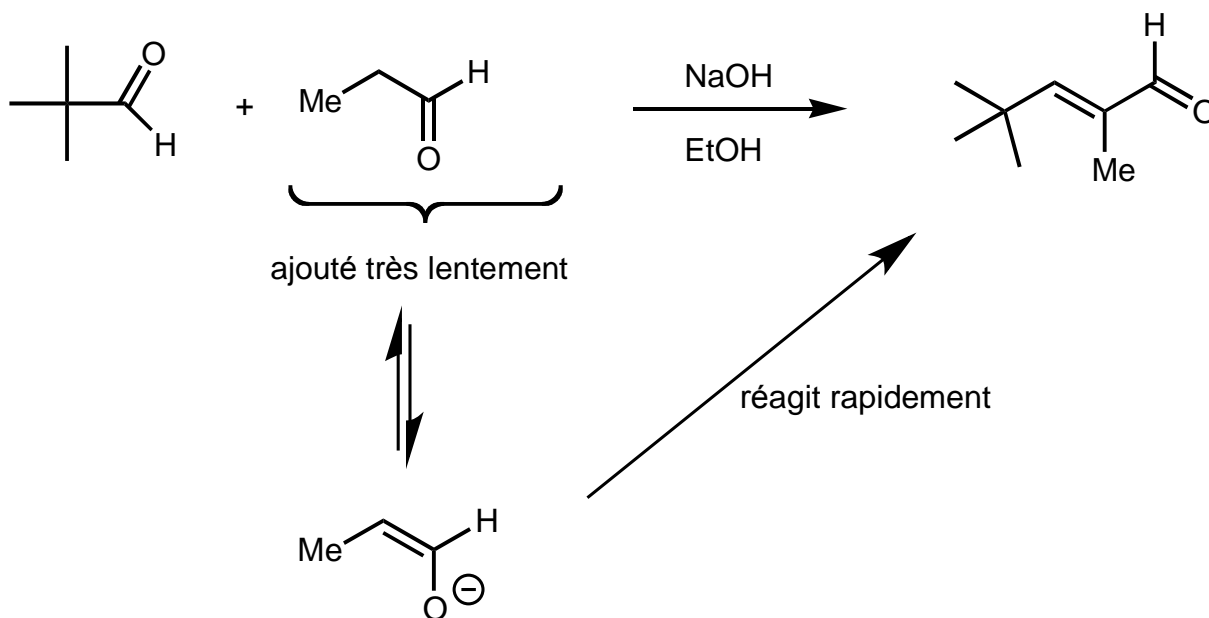
- à partir de deux aldéhydes (ou cétones) distincts, la condensation aldolique donne un mélange de quatre produits différents

– e.g. :



Condensation aldolique croisée

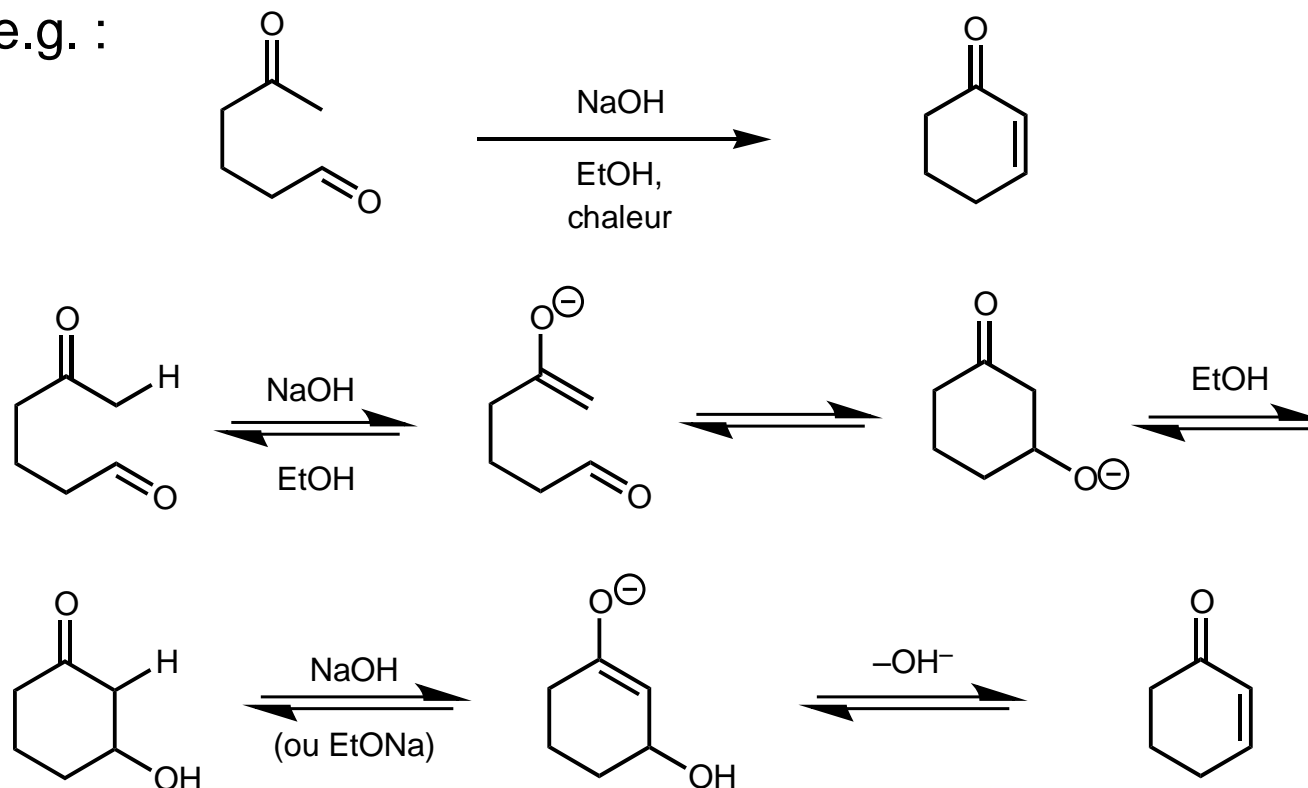
- on peut contrôler la sélectivité si on utilise un aldéhyde qui n'a pas de proton acide
 - e.g. :



Condensation aldolique intramoléculaire

- si une molécule contient deux carbonyles où au moins un carbonyle peut former un énolate, une condensation aldolique peut avoir lieu de manière intramoléculaire (voir S&F 17.6)

– e.g. :



Exercices recommandés

- Problèmes dans S&F, Chapitre 17:
 - 1-14, 18-20, 28 et 29 a,b,d,e,g,i,j,k,l,
 - 30a-c,f,g, 31a,b,d,f,
 - 34, 35a-c, 37, 39, 42
- préparer des fiches des réactions :

