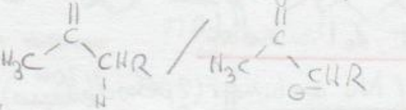
Partie 4 Chapitre 2 Création de C-C. - Réact. mque des énolates.

0/ Rappels de PCSI : synthèse de carbonyles

{ alcool I/II $\xrightarrow{ox}$ ald ou cétone $Cr_2O_7^{2-}$ / MnO_4^- / $HClO$ ~1,3V
alcool I $\xrightarrow{Swern}$ aldhyde
coupure ox / LI. (OsO_4 $NaIO_4$)

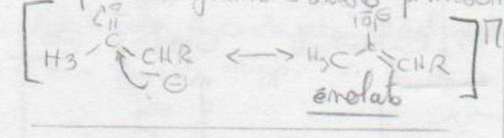
I / Acidité du H en α.

→ exp. et interp. de cette acidité :



pKa ~ 20. (DMSO) anormalement bas.

Interp : base formée ≡ stabil. p/ mésomérie

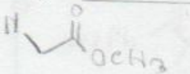


Rmq : H en α de 2 C=O
⊕ acide

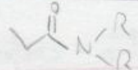
pKa ~ 9.
(NaOH suffit !)

choix de la base :
→ ⊕ forte NaH, LDA, $NaNH_2$ pKa ~35
déprot. quantit.
→ ⊖ forte | NaOH pKa = 14
| RONa pKa ~ 16-18
déprot ∅ quantit.

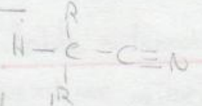
→ Extensions acidité de H en α de groupes attracteurs



pKa ~ 30



pKa ~ 35



$H-CR_2-C\equiv N$ pKa ~ 30

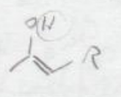
⊕ Même remarque. ↘ du pKa si H en α de 2 gpes attract.

→ Equilibres de Tautomérie céto-énolique

- Mise en évidence : spectro IR

Dosage RMN : intensité d'un signal
I = kn n nbre de proton résonant.

Tautom. ≡ équilibre K entre isomères



K°

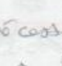
=> p/ un rapport, déterminer $\frac{n_e}{n_c}$ (⚠ "stoech" des H résonant p/ molécule).

- Cte d'équilibre : en faveur, en général, de la cétone cf chap 1
add 1,4 de RMgX sur α-énone → C=O.

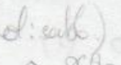
⚠ Il est nécessaire d'∃ un H en α ! (ex :

∅ énolisable)

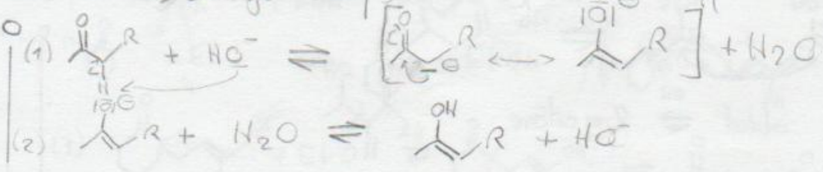
⊕ phénol :



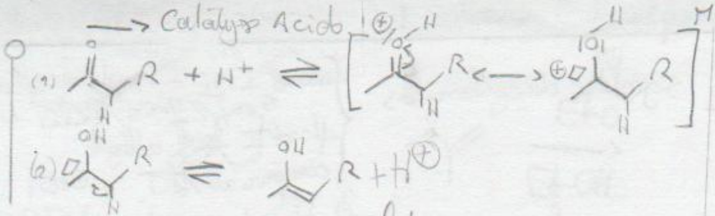
pKa ~10 ≪ 16-18 et protecto par $\xrightarrow[2)\ CH_3I]{1)\ NaOH}$



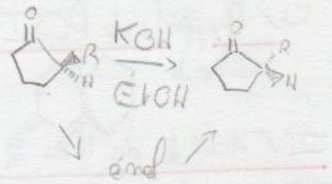
- Mécanisme → catalyse Basiq. :



→ Catalyse Acide



. conséquences : labilité en α



II Structure et réact. de l'ion énolate.

→ structure réactif Nu ambident (2 pôles d'attaque) :

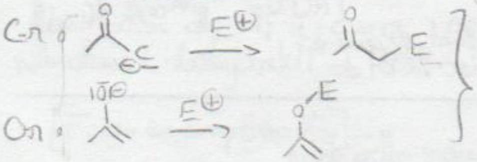
→ Contrôle cinétique . orbitalaire :
énolate nucléophile ⇝ HO | C-réactivité   O-réactivité (avec E^+)
développée sur C_1 (⊕ gros coeff)

. de charge :
charge ⊖ la ⊕ forte en O

→ Contrôle ΘΔ : Réaction catalysée .. CtΘΔ ⇝ stabilité des π.

C-r :

O-r :



C=O ⊕ fort C=C
⇒ π majo formé par C-r.

Bilan : CtCinét } C-réac   Ct⊕ O-r
CtΘΔ

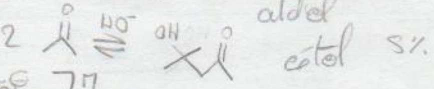
III / Condensation aldolique - aldolisation - crotonisation

→ Aldolisation non dirigée

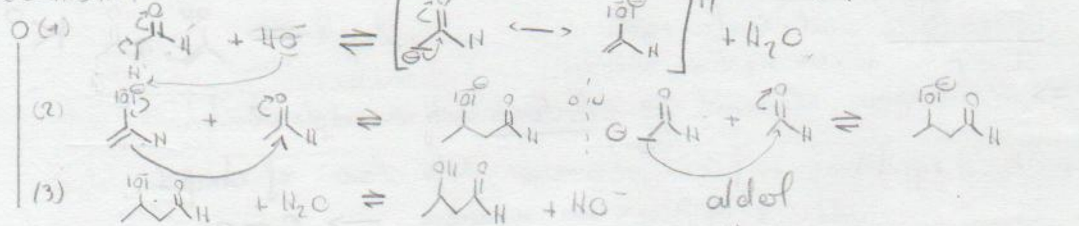
condition : , Catalyse (Basiq)
équilibre atteint rapidt ⇒ Ct ΘΔ

Bilan . aldéhyde

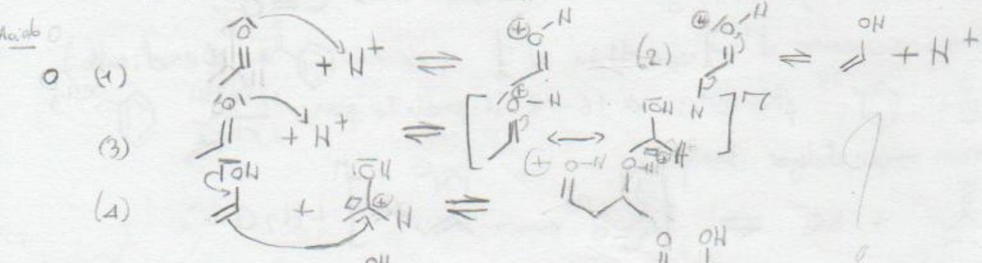
. cétone



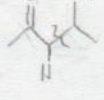
Mécanisme :



Acide



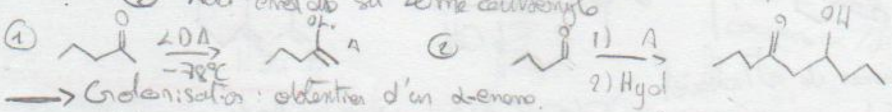
Rétroaldolisation   aldol ⇌ 2 eq cétone



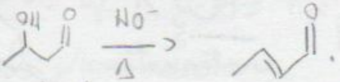
→ Addolisation dirigée.

↳ ① formation de l'énolate voulu, de manière quantitative (base forte, (énolate cinétique) cf ⊕ bas)

② Add énolate sur 2ème carbonyle

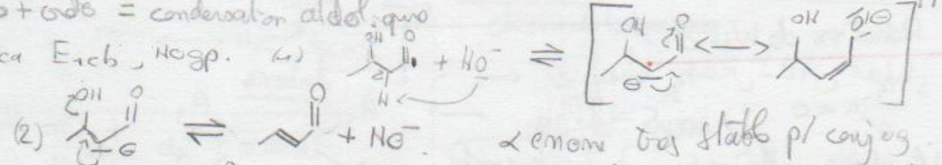


→ Crotonisation : obtention d'un α-énone. après aldolisation



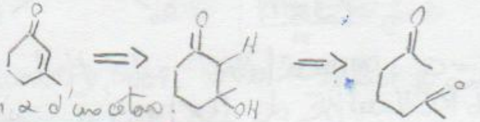
Aldo + croto = condensation aldolique

○ Méca E1cb, HO gp.



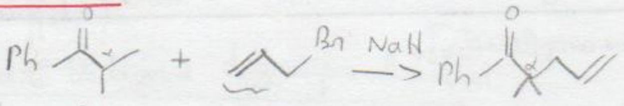
α énone très stable p/ conjug.

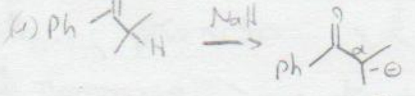
Rétrosynthèse



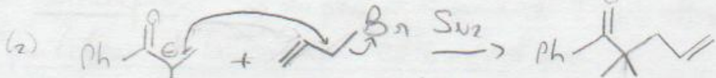
IV C-alkylation en α d'une cétone.

→ Bilan / Méca

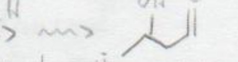




énolate



∅ aldéhyde : elle est très réactive p/r à AdN → aldolisation au lieu de SN.



au lieu de l'alkylation

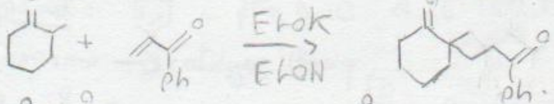
→ Régiosélectivité : Pb si plus H en α ⇝ avoir l'énolate p/ condit° exp.
- -78°C, base encombrée (LDA) = énolate cinétique ≡ H le plus accessible arraché.
- TA, NaOH = énolate ⊖Δ, C=C la ⊕ substituée / stable..

→ Polyalkylation : voir doc 9. Δ A/B → formation d'autres énolates.

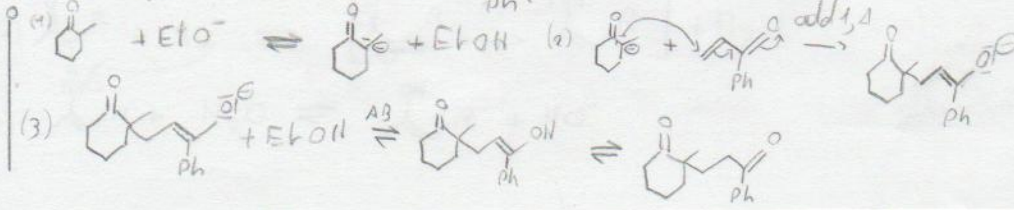
V Réaction de Michael.

donneur (ex énolate, N acide d'ester/dicétone) + accepteur (ex α énone, groupes attracteurs) → 1,5 dicétone.

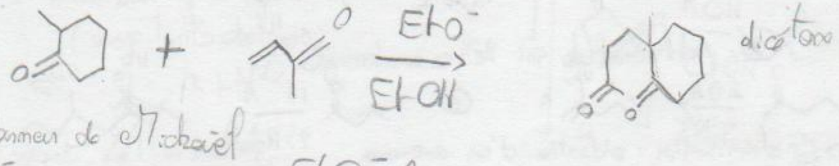
→ Réaction.

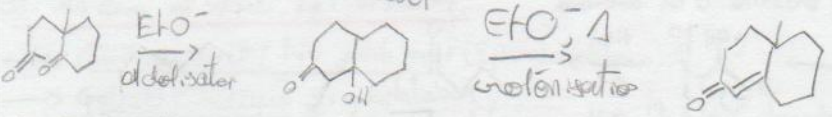


Méca

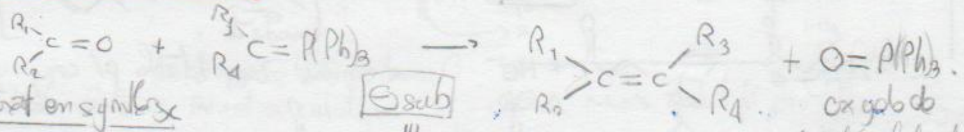


→ Annélation de Robinson ≡ addit° de Michaël ⊕ condensat° aldolique.
⇝ formation d'un cycle.

Ex 



VI Réaction de Wittig.



$$R_1R_2C=O + R_3R_4C=P(Ph)_3 \longrightarrow R_1R_2C=CR_3R_4 + O=P(Ph)_3$$

I Intérêt en synthèse

formation de π à C=C non maîtrisables selon d'autres réactions (déshydratat° de ROH ou βE de RX)

[Fiche les compléments.]