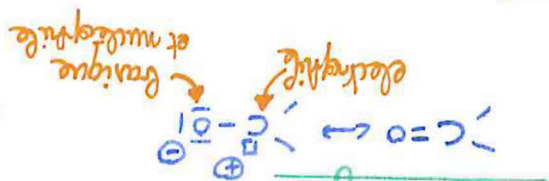


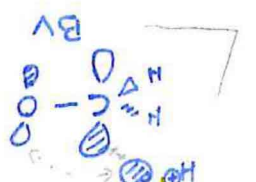
Chimie des énolates

Généralités

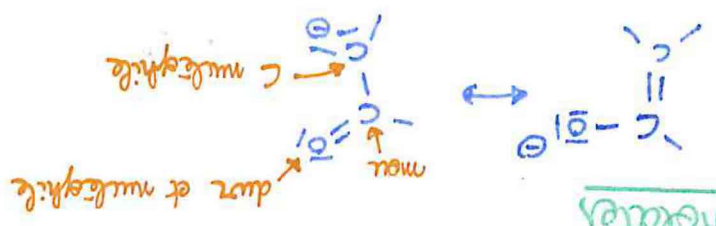
Carbonyles



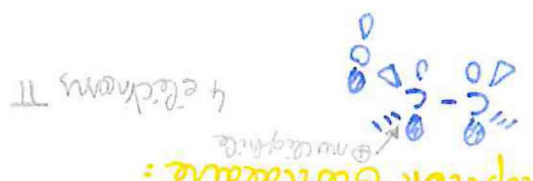
Description orbitalaire:



Enolates



Description orbitalaire:



Contrôle de charge: \ominus nucléophile (charge fa) \oplus forte)

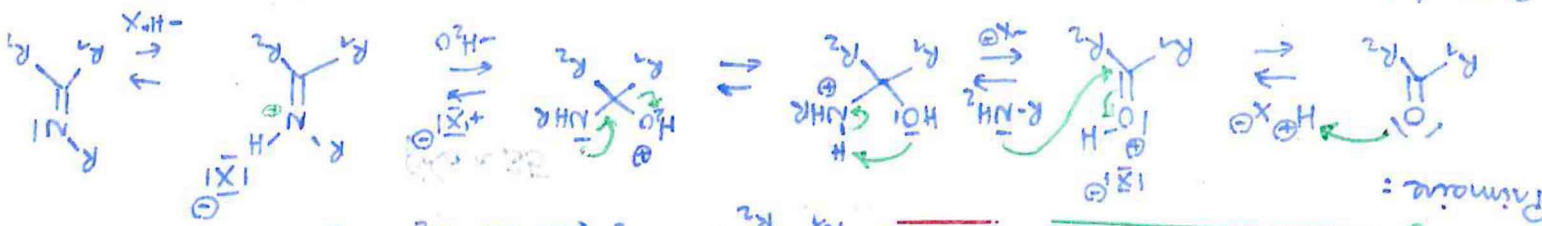
$pK_a \left\{ \begin{array}{l} -\text{C}^{\ominus}=\text{C}-\text{O}^{\ominus} \\ -\text{C}=\text{O} \end{array} \right\} = 21$

Contrôle cinétique

(sauf réaction avec H_2O)

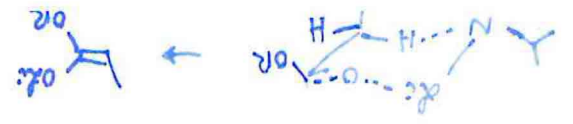
Fournit à partir d'aldéhydes, de cétones, d'acides, d'acides carboxyliques.

Passeage aux amines



Secondaire:





état de transition cyclique :

Régiosélectivité :

LDA

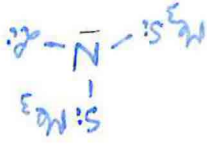


pKa ~ 35

THP



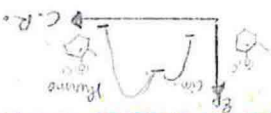
LHMDS



Basés peiviles :

Le site α -carbonyle est plus réactif que celui de β (à cause de la formation d'énolate et α -carbone) \rightarrow en pratique des bases nucléophiles \rightarrow en pratique des bases nucléophiles (LDA, LHMDS, THP, LHMDS).

Conditions = Basés fortes en quantité stœchiométrique



Avec une base encombrée, le H_α le moins encombré, le plus réactif, est formé.

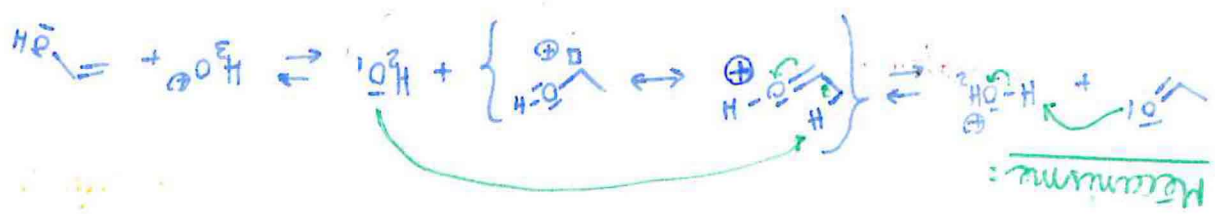
en contrôle cinétique :

l'énolate le plus stable est le plus réactif. (AT, T⁺, base faible peu encombrée en défaut ou ajout de THP / HMPA (solvant) \rightarrow E1 par réaction).

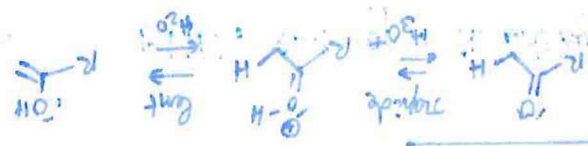
en contrôle thermodynamique :

conditions qui favorise les équilibres.

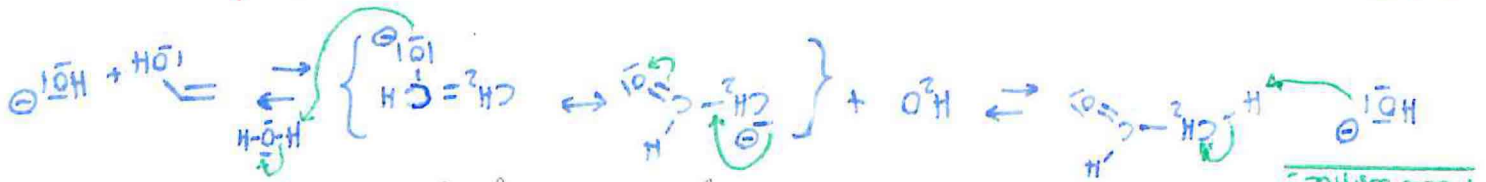
Formation des énolates



Catalyse acide :

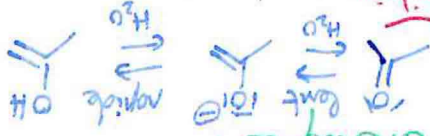


Mécanisme :



réaction : l'union de cycle et réaction hydrogène

Catalyse basique :



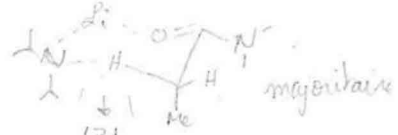
: B:am

Tautomérie cété-énolique :

Remarque: Si on chauffe et qu'il reste du produit cinétique on forme le produit thermo.

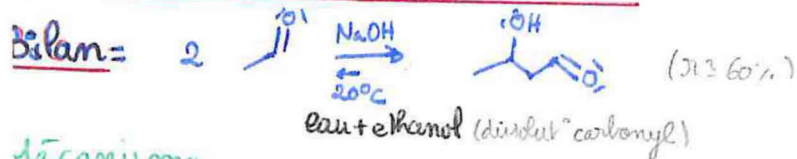
Modèle d'Ireland:

On forme l'énolate qui limite les interactions 1-3 diaxiales.

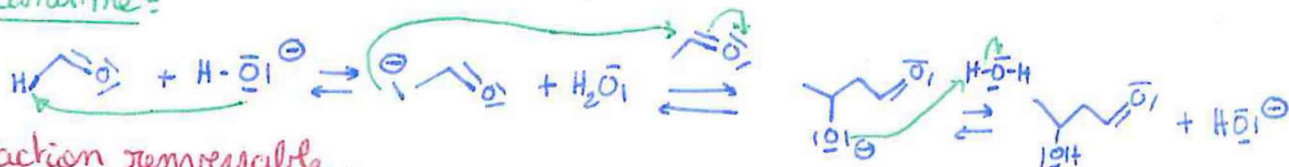
⚠ l'interaction 1,3 diaxiale majoritaire n'est pas forcément celle du cycle. ex: 

aldéhyde ↑ cétone $\pi \sim 5\%$ ⇒ utilisation d'un extracteur de Soxhlet

Aldolisation, cétoalimination:



Mécanisme:

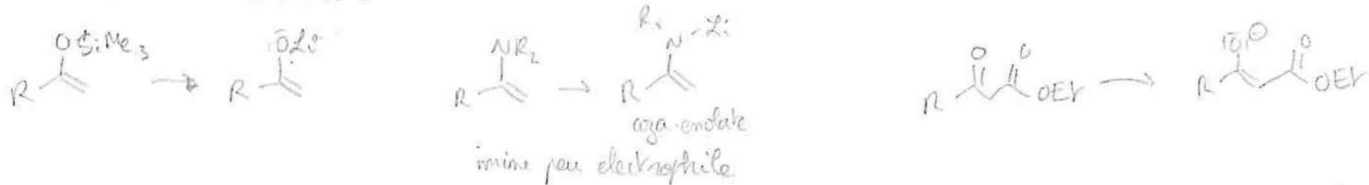


Réaction réversible.

Aldolisation croisée:

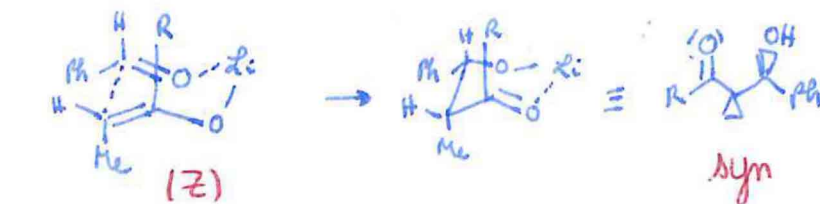
intérêt: création de carbone asymétrique.

Équivalents d'énolates utilisés:

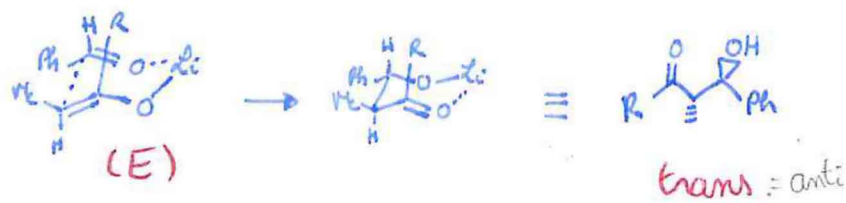


Mécanisme:

Modèle de Zimmerman-Transter: Ph-C(=O)Me + Me-C(=O)R <=> Ph-C(OH)(Me)-C(OH)(R)-Ph



Z → syn avec zozokem



→ Stéréosélectivité inversée avec le TMS

Réaction de Mukaiyama: → Meubom → Meuh (SiMe₃)

Utilisation d'éther silylé énolique stable, moins réactif que les énols. Besoin d'un acide de Lewis pour catalyser la formation de l'aldol. État de transition linéaire

Moteur = création de liaison Si-O

Pour le Z, si R très encombrant: interaction R1-Ph défavorables peuvent l'emporter ⇒ syn. défavorisé ⇒ anti.

HSAB

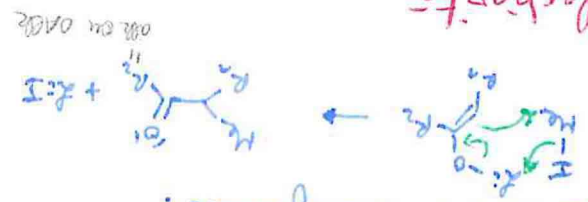
- Electrophiles forts
- Groupes portants durs (OTs, etc)
- Etat de transition précise

- Electrophiles mous
- Groupes portants mous (I, ...)
- Etat de transition tardif.

O-allylation

C-allylation

Régiosélectivité =



2) SN2 sur R-Kala genete:
 1) Formation du carbanion:

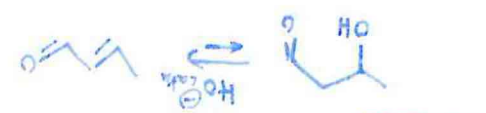
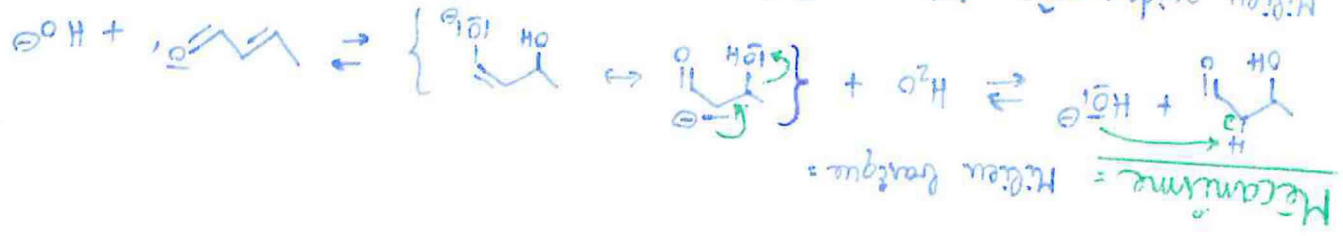


Mécanisme =

Pas possible pour les aldéhydes (concurrente aldolisation).

Aldéhyde =

Milieu acide: même chose avec H3O+ à la place de HO- et protonation de OH préalable.

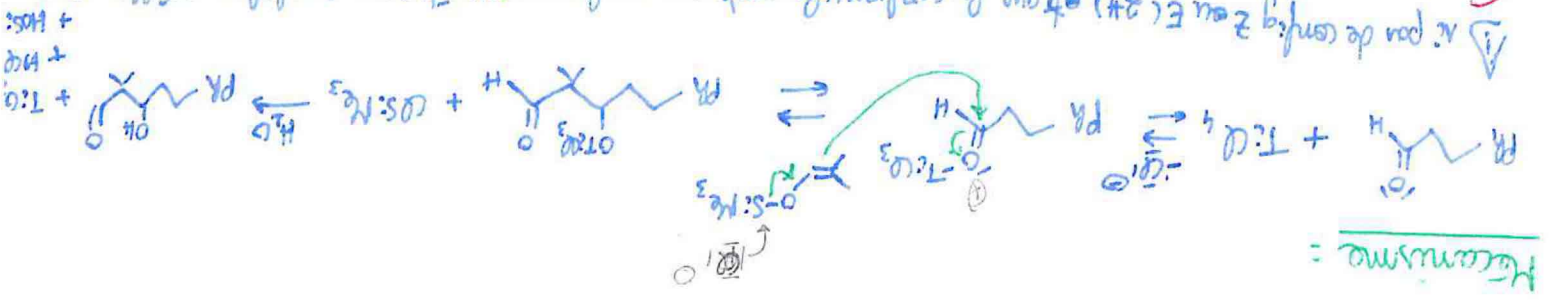


Bilom =

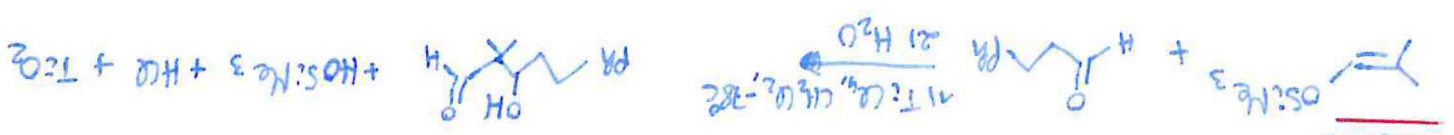
Dehydratation en milieu basique: rendue possible par la présence de C=O attracteur

Carbonation =

ΔK pas de config Z ou E (2°) et que le carbanyle porte un carbone asymétrique en alpha ⇒ Réaction-MA.



Bilom =



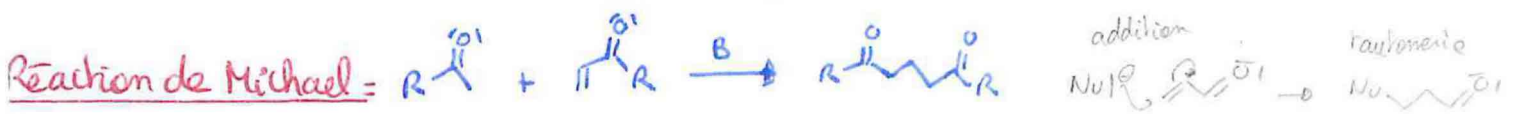
O-alkylation

Rôle du solvant

- Endolate dissocié
- Solvant polaire aprotique dissociant (HMPT)
 $\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{N} \\ | \\ \text{P} \\ | \\ \text{NMe}_2 \\ | \\ \text{NMe}_2 \end{matrix}$
- chélatants sont des additifs efficaces
(HMPA, EDTA, acide aminé, éthylène diamine, éther couronne)
- Cations mous (K^+)

C-alkylation

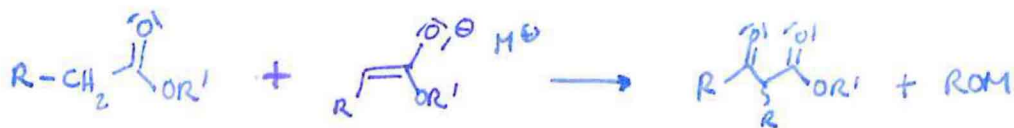
- Endolate agrégé
- Solvant protique apolaire peu dissociant (liaison hydrogène) (Et_2O , EtOH)
 $\begin{matrix} \text{H} \\ | \\ \text{H} \end{matrix}$
- Cations petits et forts (coordination forte) (Li^+)



Acylation = substitution d'un H par un radical acyle $\text{R}-\text{CO}-$
par réaction de 2 molec. avec élimination d'une petite

Condensation de Claisen =

Bilan :



Mécanisme =

