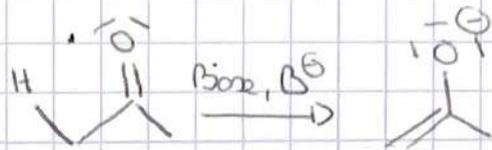


# Chimie des énolates

Formation de l'énolate:



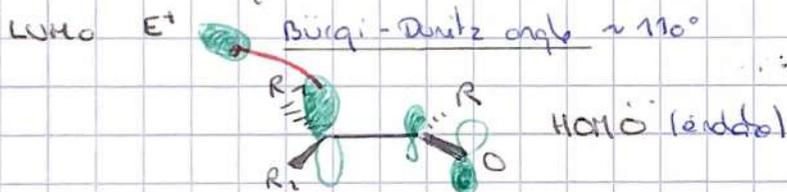
Ce sont des nucléophiles ambivalents :

→ ils peuvent réagir par l'atome de C ou O

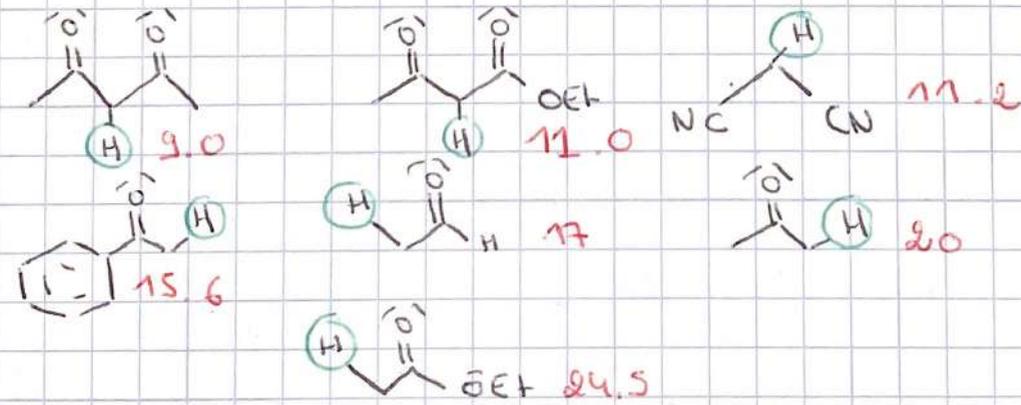
- Le C (contre mais) réagit plutôt avec les électrophiles mous

- Le O (contre dur) réagit plutôt avec les électrophiles durs

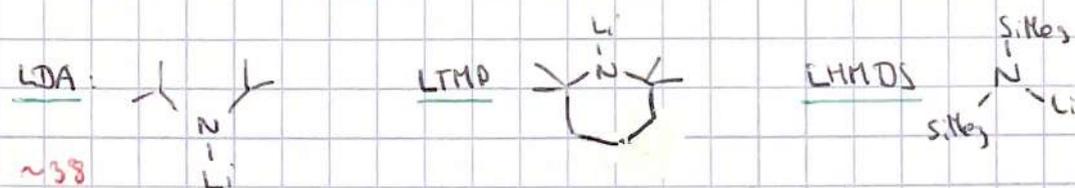
Théorie des orbitales frontières et interactions électrostatiques.



Quelques pKa remarquables



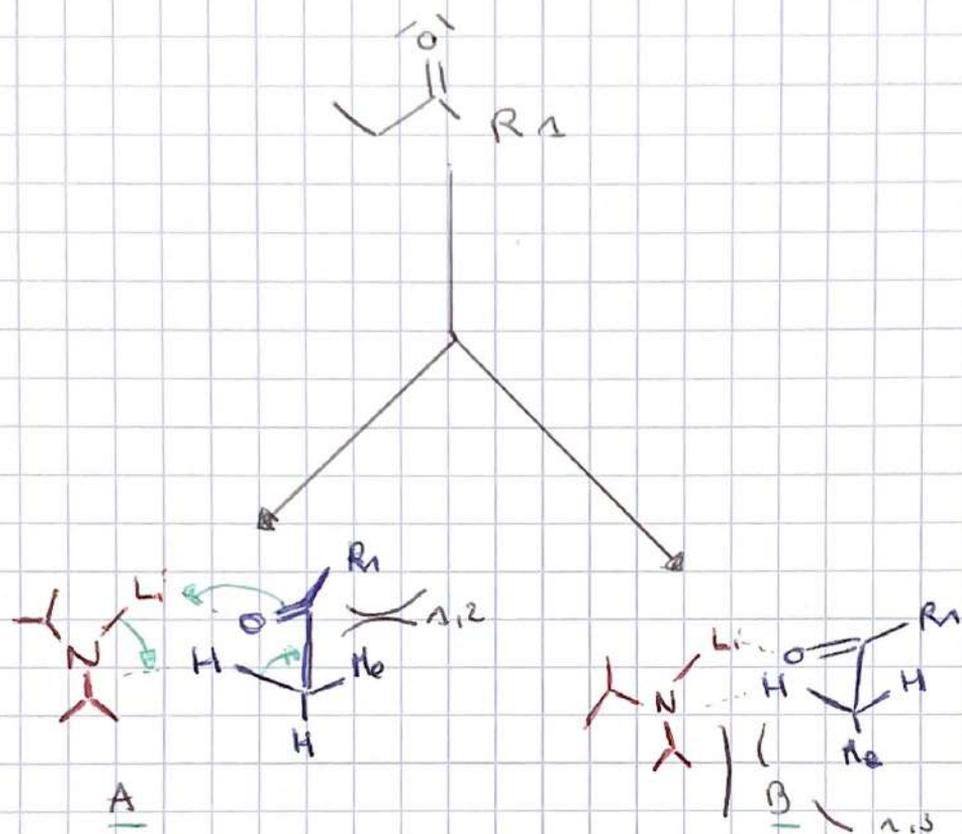
⚠ Choix de la base important pour éviter l'auto-condensation.



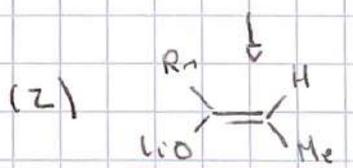
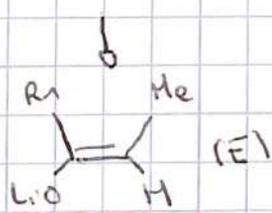
~38  
(Formé avec des BuLi)

# Modèle d'Ireland : Formation d'énoble

→ Etat de transition à six centres

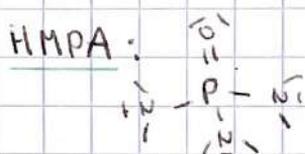


Compétitions entre interactions 1,2 et 1,3

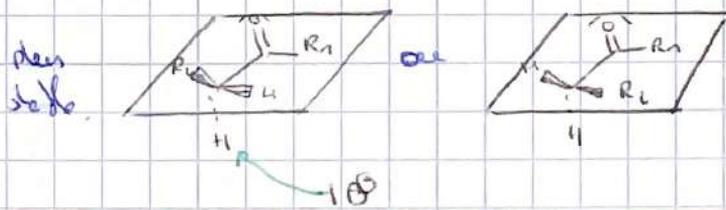


Si R1 encombrant, interactions 1,2 fortes

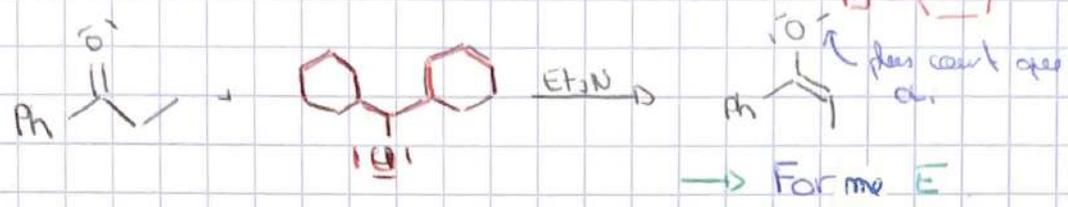
→ énoble Z (O-Me, Me peu encombrants, après mekte)



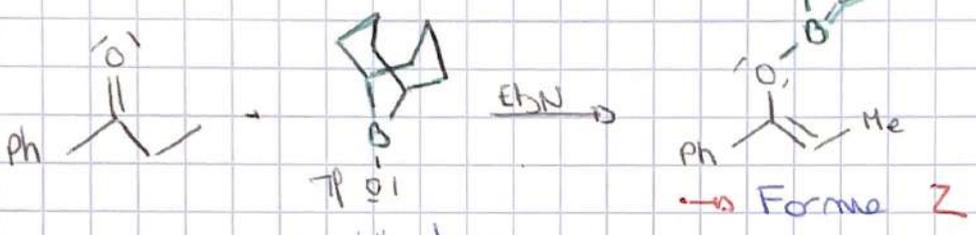
très dissolvant donc pas d'intermédiaires d'Ireland état de transition avant



# Endaltes de Bore



substituents  
encombrés



substituent peu  
encombrant

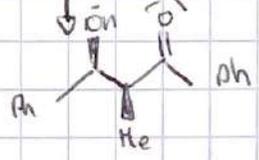
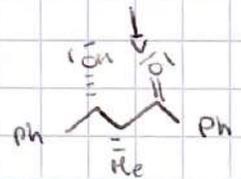
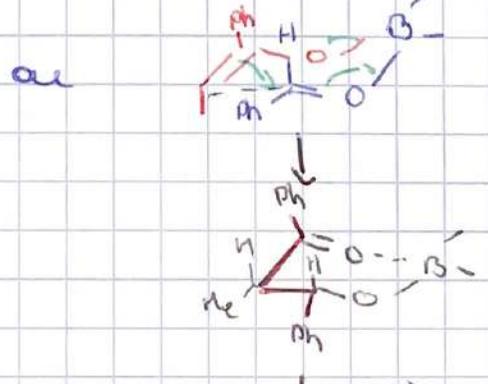
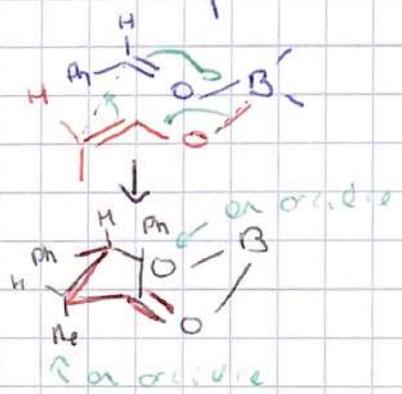
On a activation des carbonyle donc pas besoin d'une base forte.

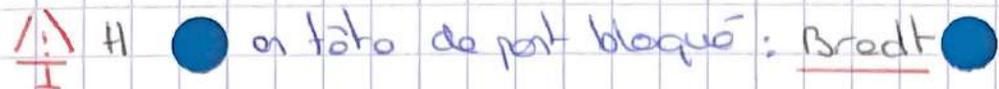
On ne passe pas par des états de transition courts.

Pour produire le produit final: Zimmerman-Traxler

• Z → syn

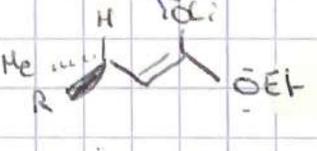
• E → anti

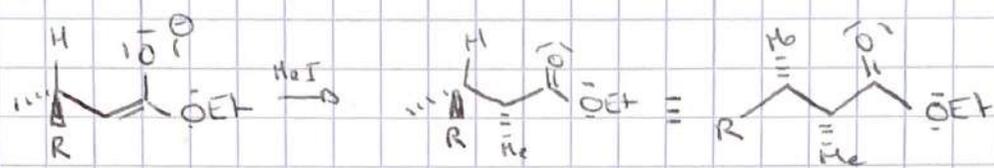


 H  on toto de pont bloqué : Bredt 

ofocile de Houk : Endo's acycliques

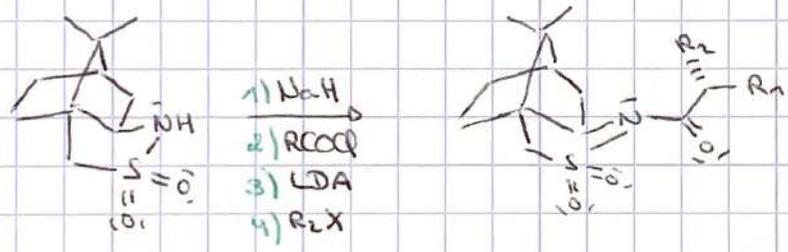
La conformation la plus réactive est celle où le H éclipse la double liaison.

 => Plus R est encombré plus l'approche de MeI se fait par la face arrière.



Pour la sélectivité :

- Oxazolidinone d'Evans (voir Fiche)
- sulfamide d'Oppolzer



La création du carbonyle et de l'oxygène du sulfonamide au H<sub>β</sub> bloque la possibilité de rotation de la partie acrylamide pour laquelle seule la conformation s-cis est énergétiquement favorable. L'addition conjuguée des dérivés organométalliques se fait alors avec une très bonne sélectivité par la face inférieure.