

CHM 2520

Chimie organique II

Énols et énolates

Université d'Ottawa | University of Ottawa



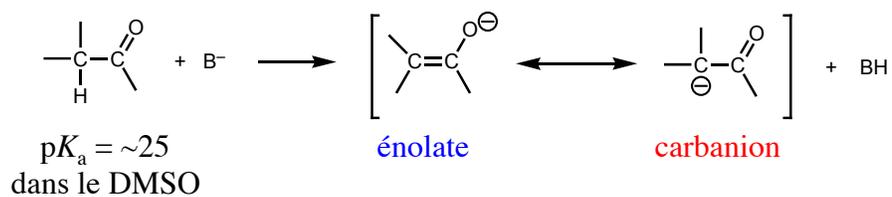
uOttawa
L'Université canadienne
Canada's university



www.uOttawa.ca

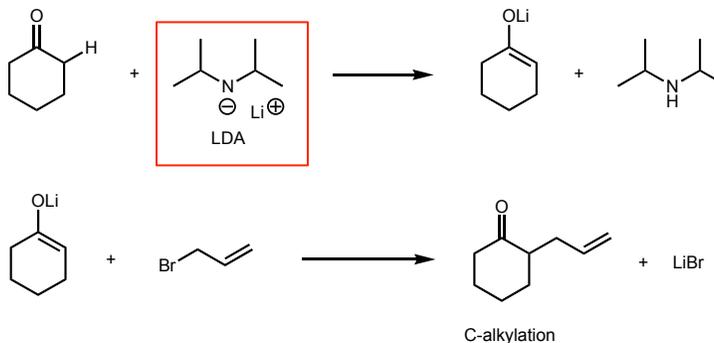
Acidité des aldéhydes et des cétones

- 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 :



Alkylation des énolates

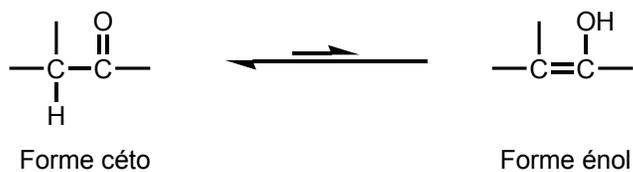
- on peut générer un énolate à l'aide d'une base forte
 - e.g. « **LDA** », *lithium diisopropyle amide*
- ensuite on peut effectuer la C-alkylation de la forme énolate
 - e.g.:



3

Tautomérie

- voir S&F 17.2

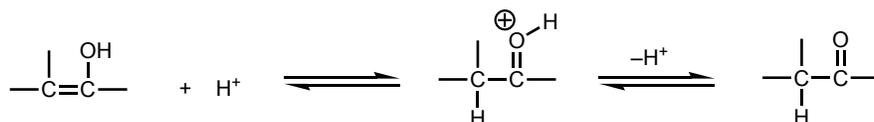


- la forme **céto** est 36.6 kJ/mol _____ que la forme **énol**

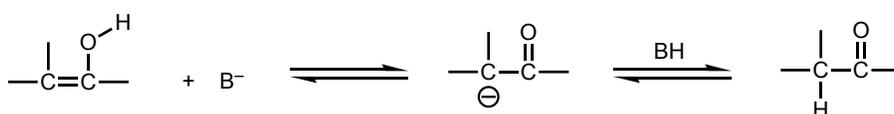
4

Tautomérie

- la tautomérie peut être catalysée en milieu acide :



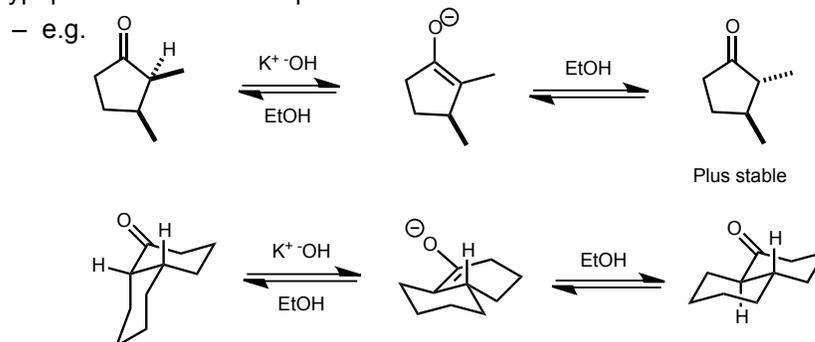
- ...ou en milieu basique :



5

Isomérisation

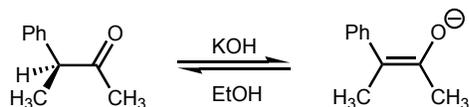
- la tautomérisation peut mener à l'épimérisation, soit le changement de configuration d'un stéréocentre
- ce processus thermodynamique, catalysée par une base, donne typiquement la cétone la plus stable



6

Racémisation

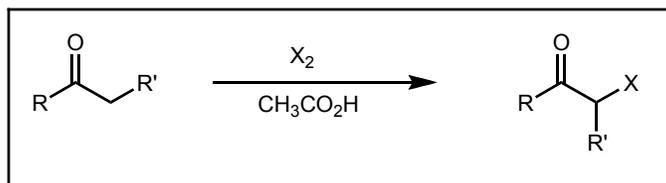
- voir S&F 17.3A
- si une molécule possède un _____ à côté du carbonyle, elle peut être racémisée par la tautomérisation
 - e.g. :



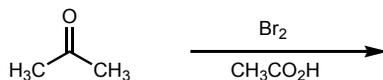
7

Halogénéation

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



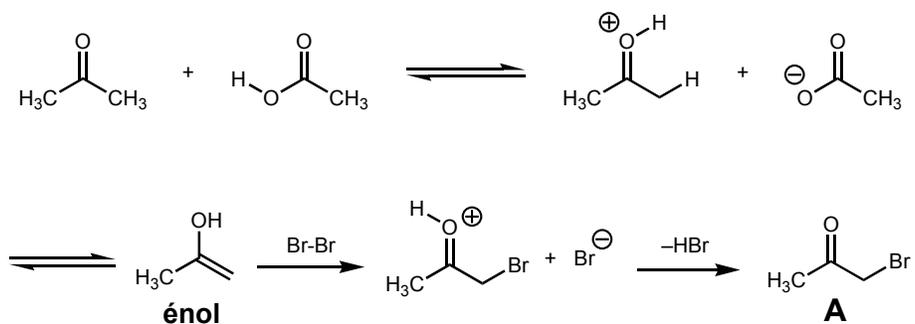
– e.g. :



8

Mécanisme de monoaddition

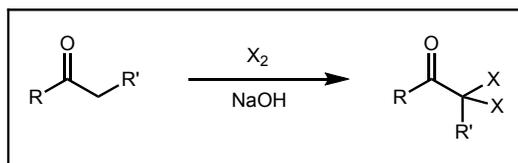
- le brome, étant électroattracteur, _____ de **A**, une étape nécessaire pour que la réaction continue selon le même mécanisme
- donc, on n'observe pas de deuxième halogénéation



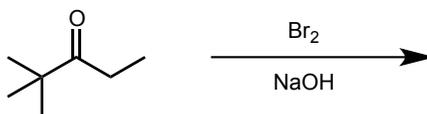
9

Halogénéation

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



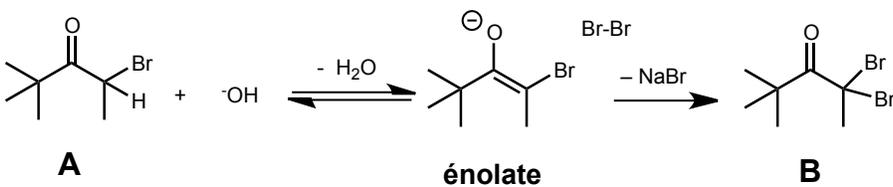
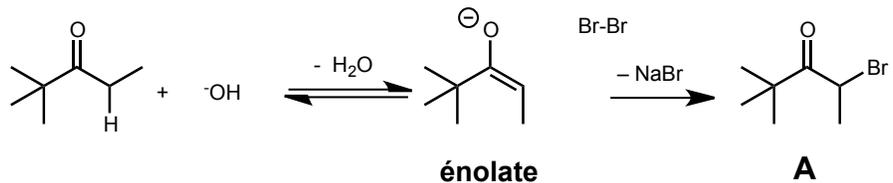
– e.g. :



10

Mécanisme de polyaddition

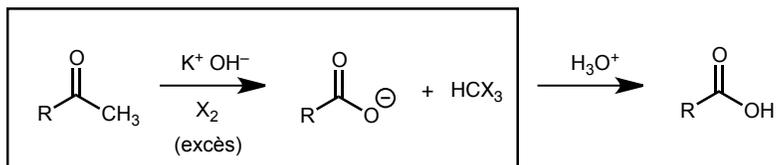
- ici le brome, étant électro attracteur, _____ de **A**, et accélère la deuxième halogénéation



11

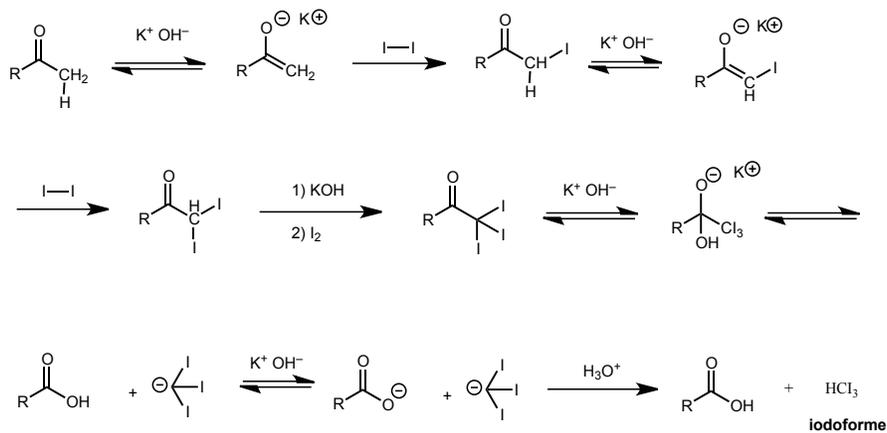
Réaction à l'haloforme

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



12

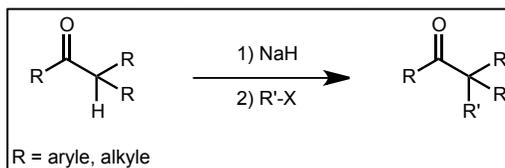
Mécanisme de la réaction à l'haloforme



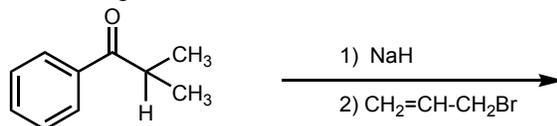
13

Alkylation (α) des aldéhydes et des cétones

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



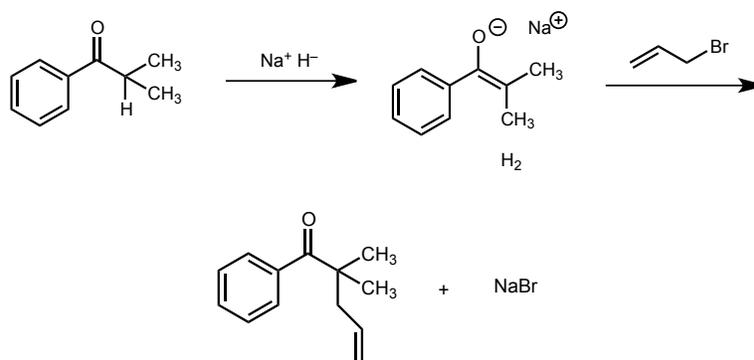
- e.g. :



14

Alkylation (α) des aldéhydes et des cétones

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



15

Alkylation (α) des aldéhydes et des cétones

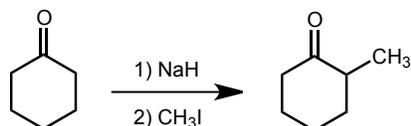
- d'autres exemples :



16

Poly α -alkylation

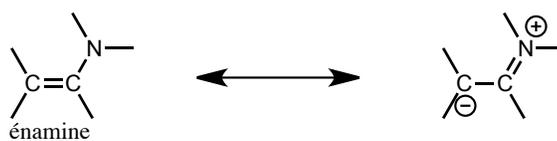
- la poly alpha-alkylation de cétones est un problème souvent rencontré en synthèse organique :



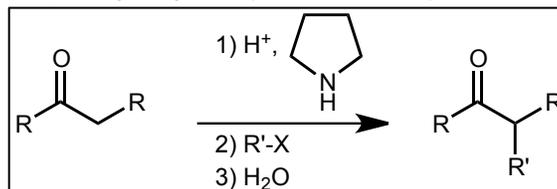
17

Énamine

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



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

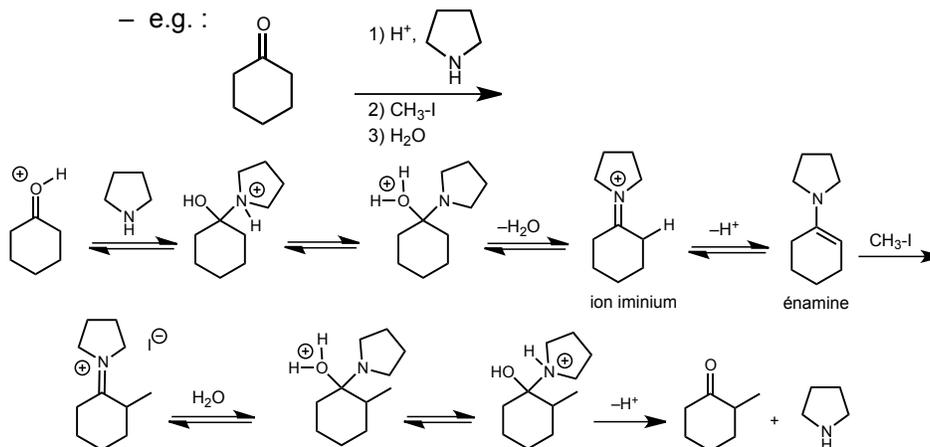


18

Monoaddition à l'énamine

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

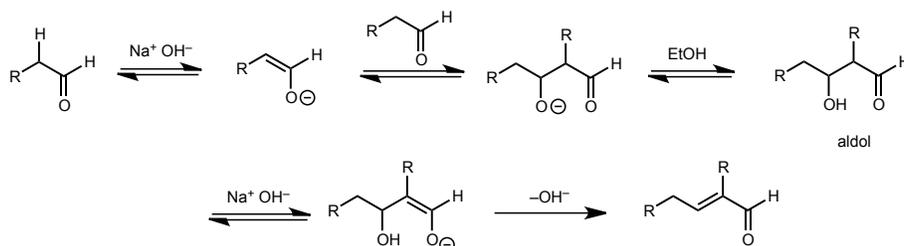
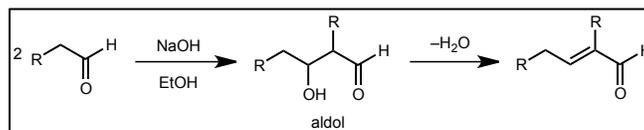
- e.g. :



19

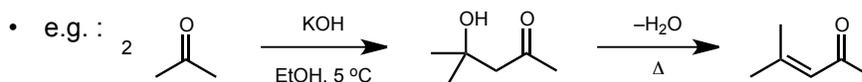
Condensation aldolique

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

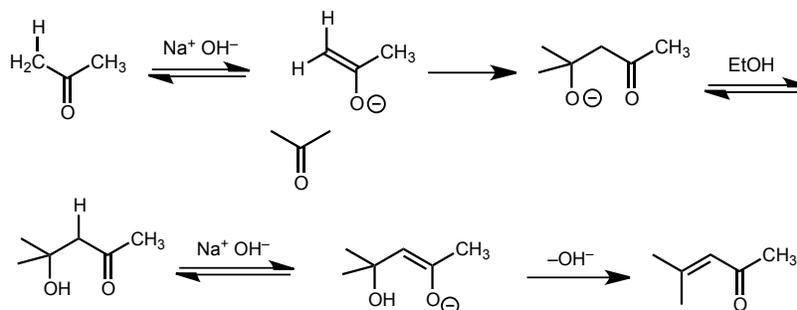


20

Condensation aldolique



• mécanisme :



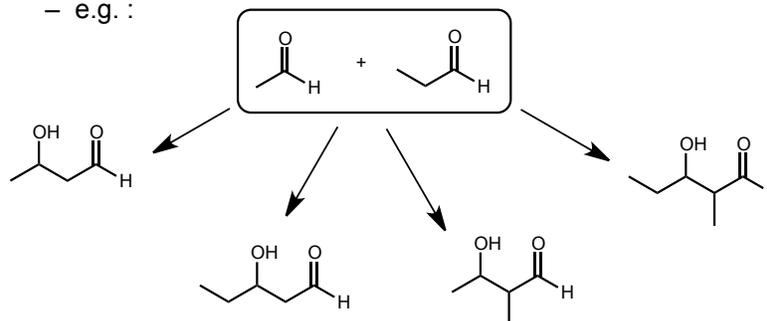
21



Condensation aldolique croisée

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

– e.g. :

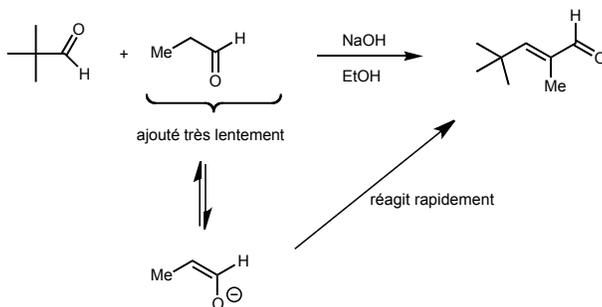


22



Condensation aldolique croisée

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

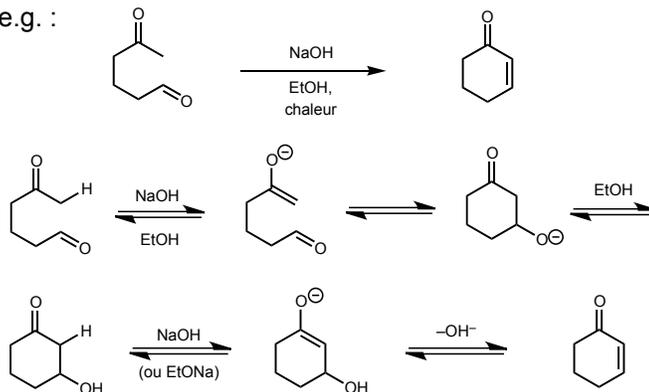


23

Condensation aldolique intramoléculaire

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

e.g. :



24

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,
 - 24, 25a-c, 37, 39, 42
- préparer des fiches des réactions :

