

ENOLS ET ENOLATES

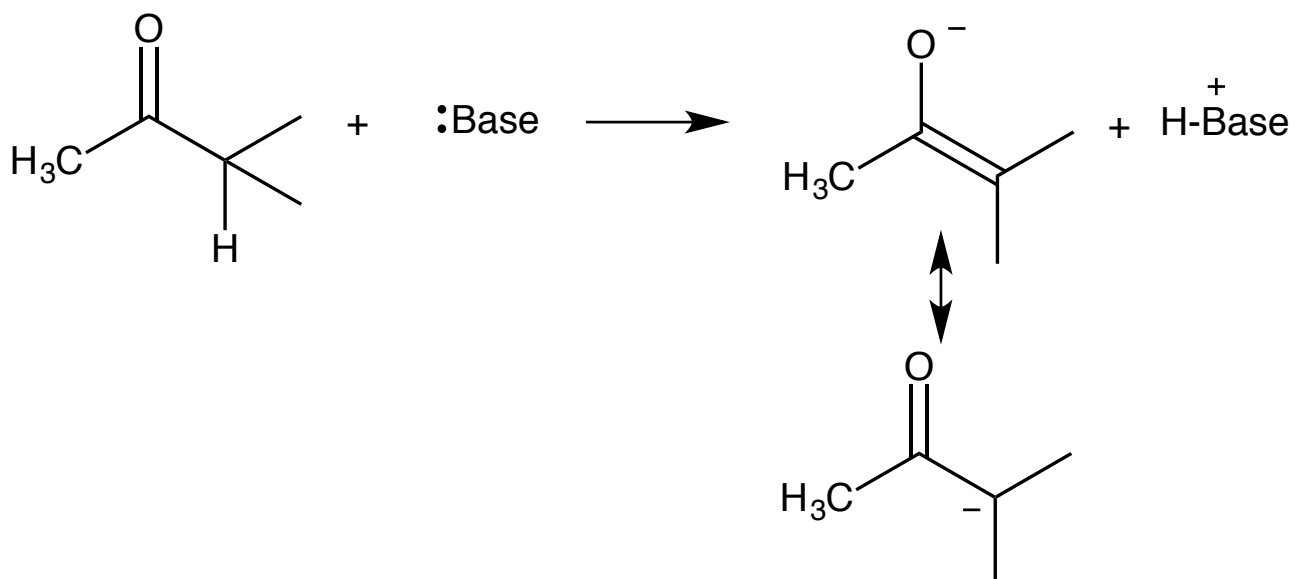
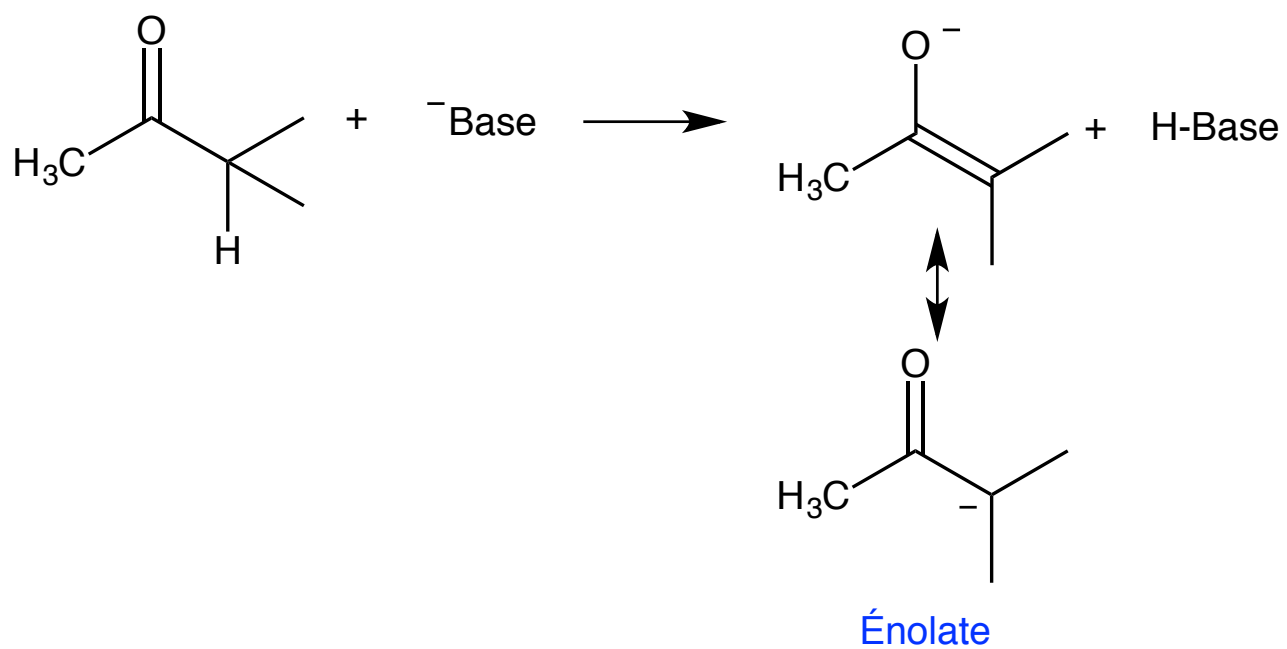
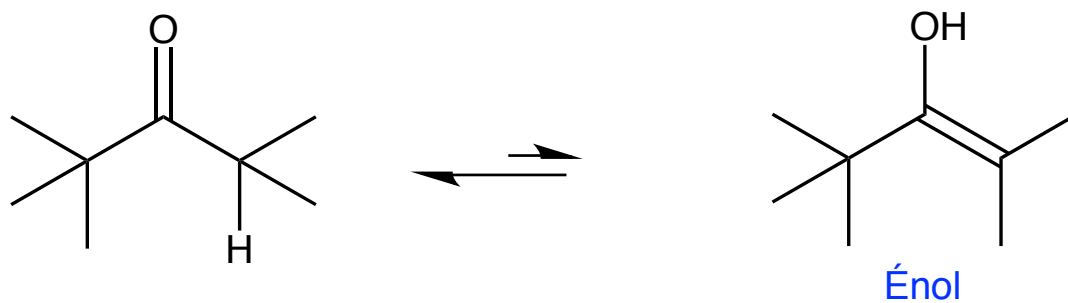
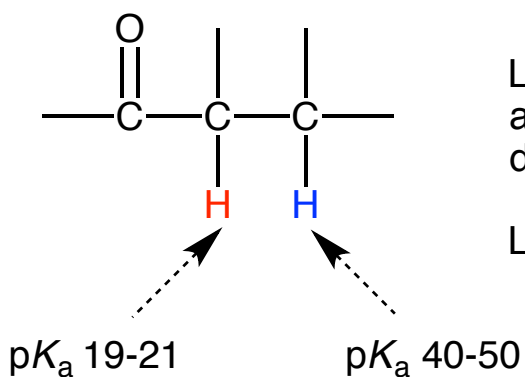
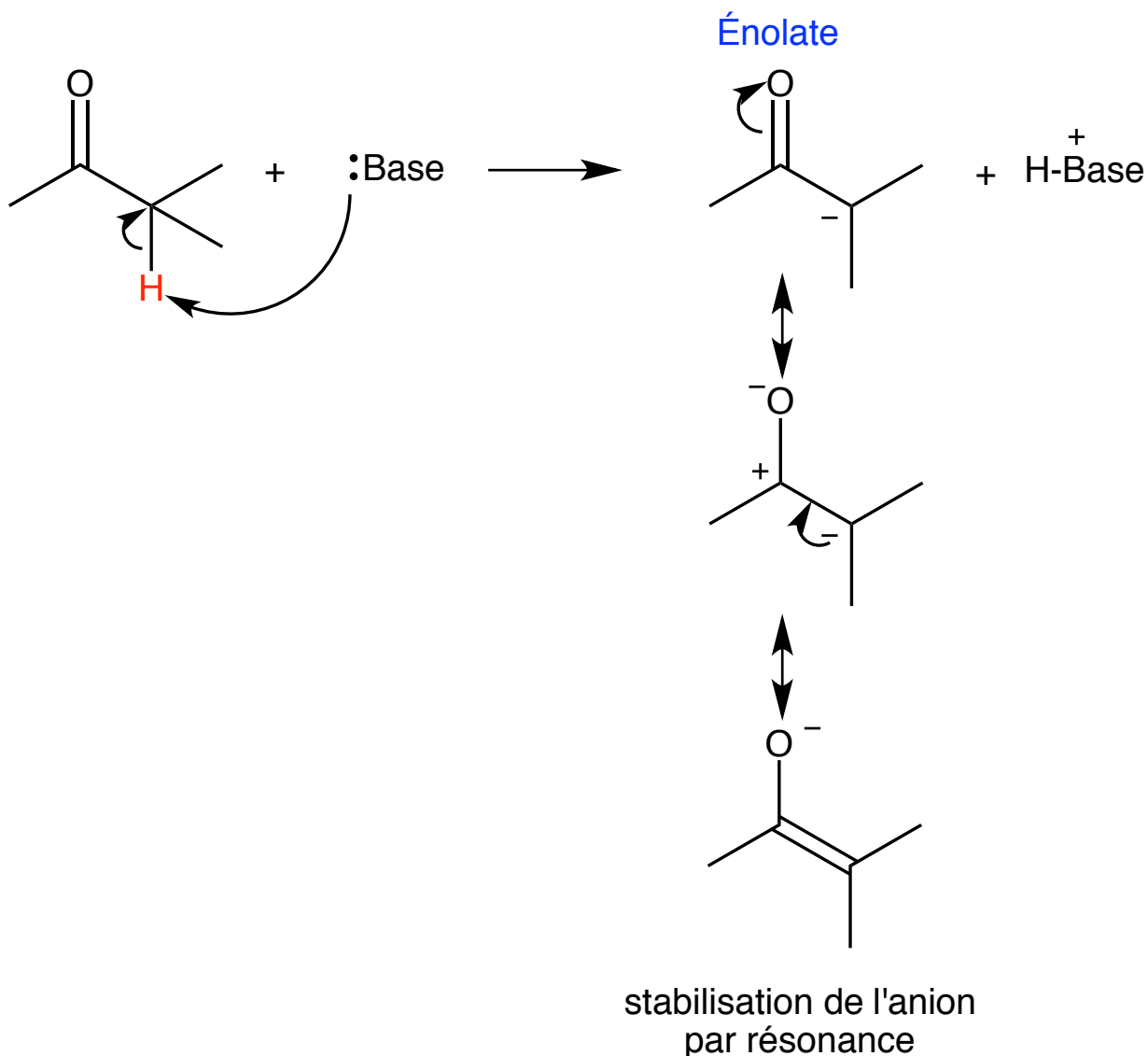
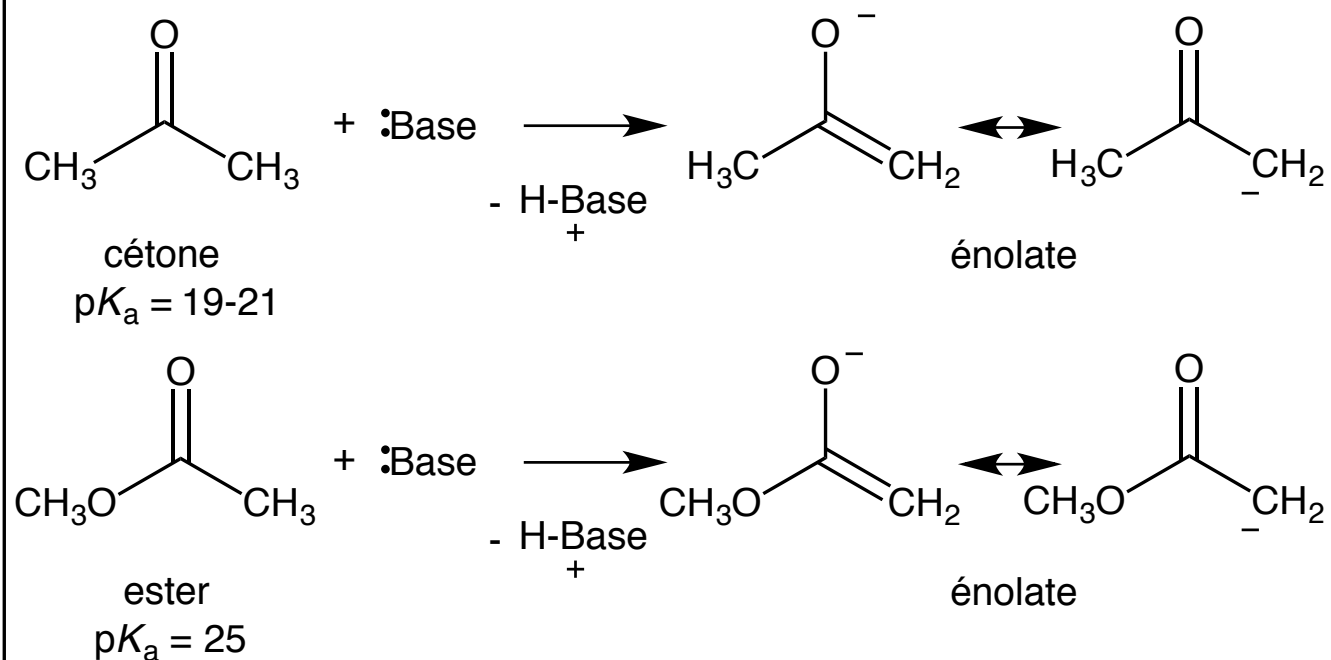


Schéma général de la déprotonation d'un composé carbonylé

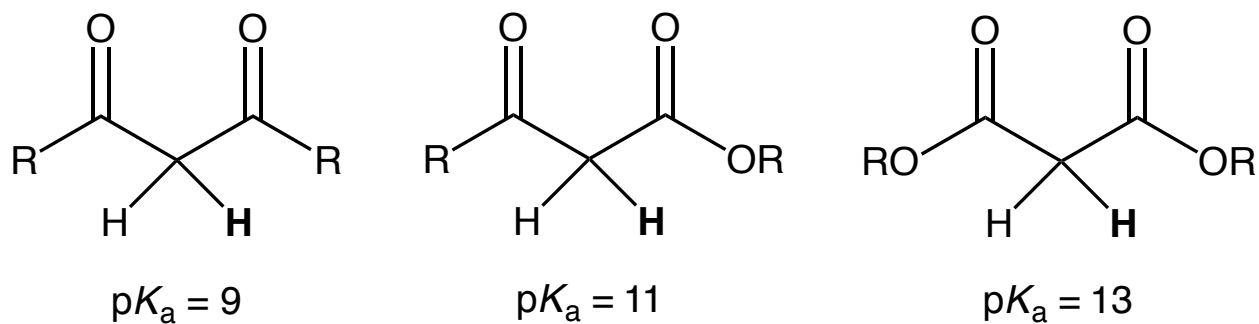
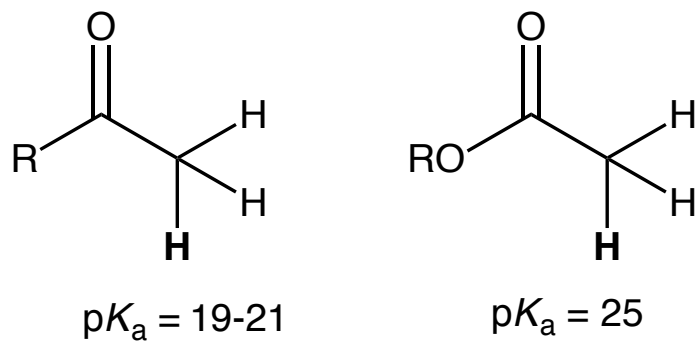


L'hydrogène en α (H) est anormalement acide car l'anion qui résulte de la déprotonation est très bien stabilisé !

L'hydrogène en β (H) n'est pas acide.

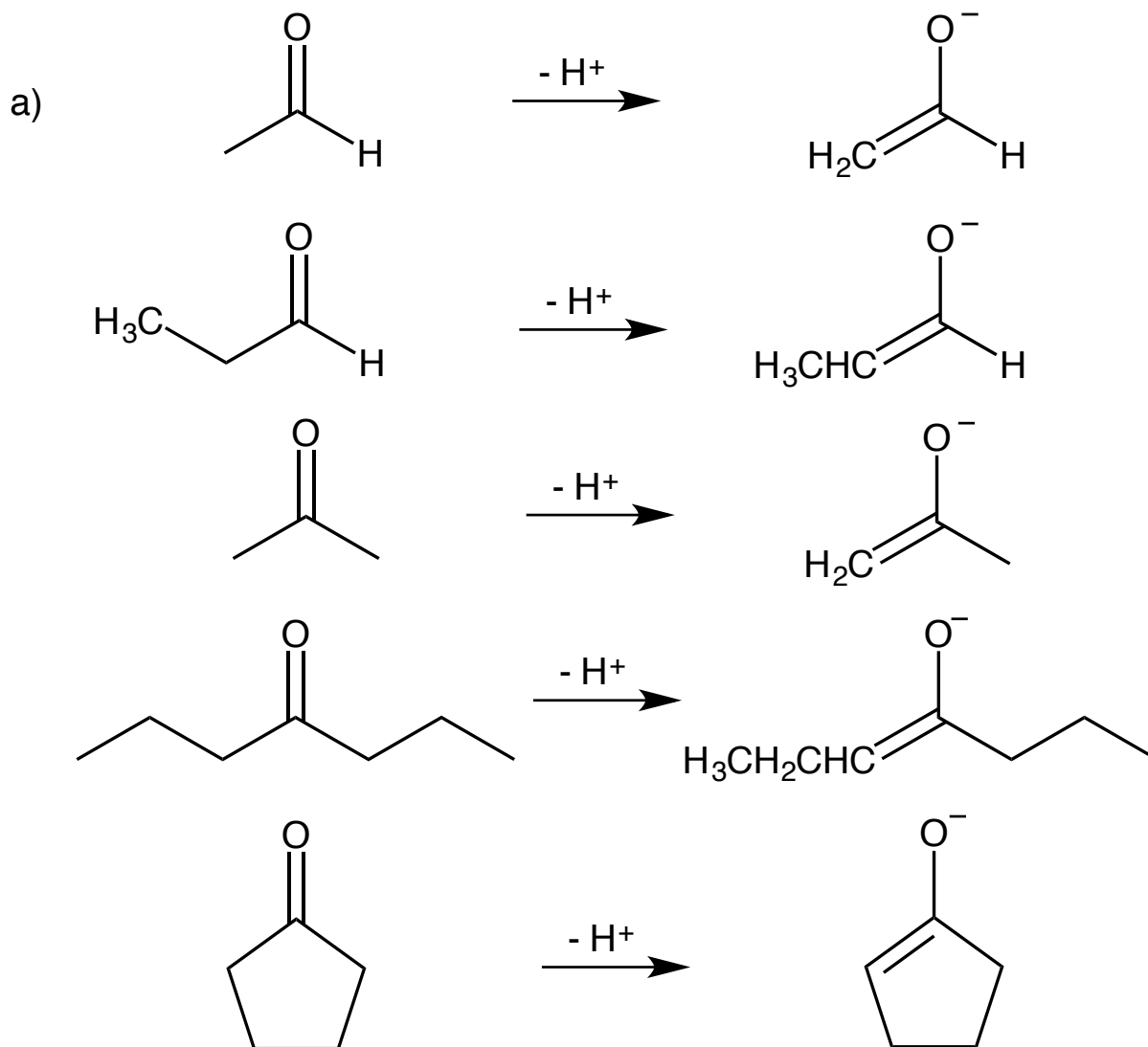


Les protons en position α du carbonyle sont "acides".



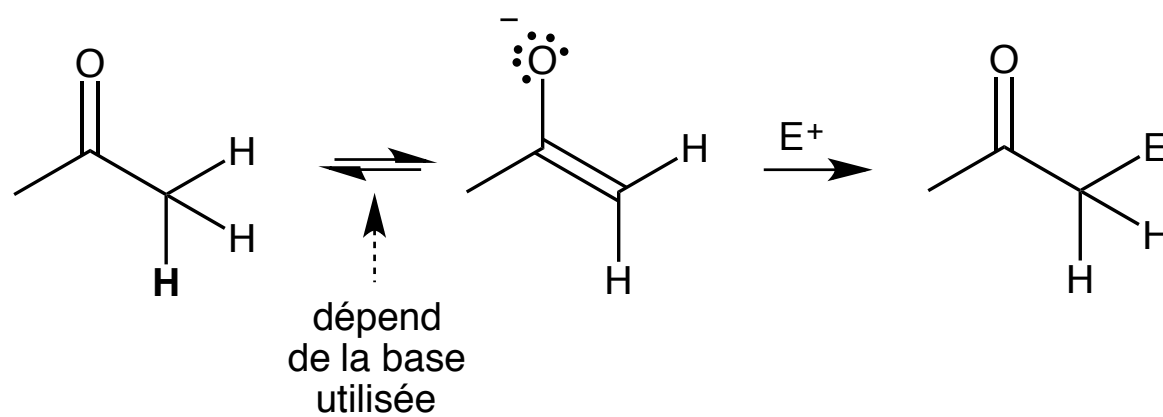
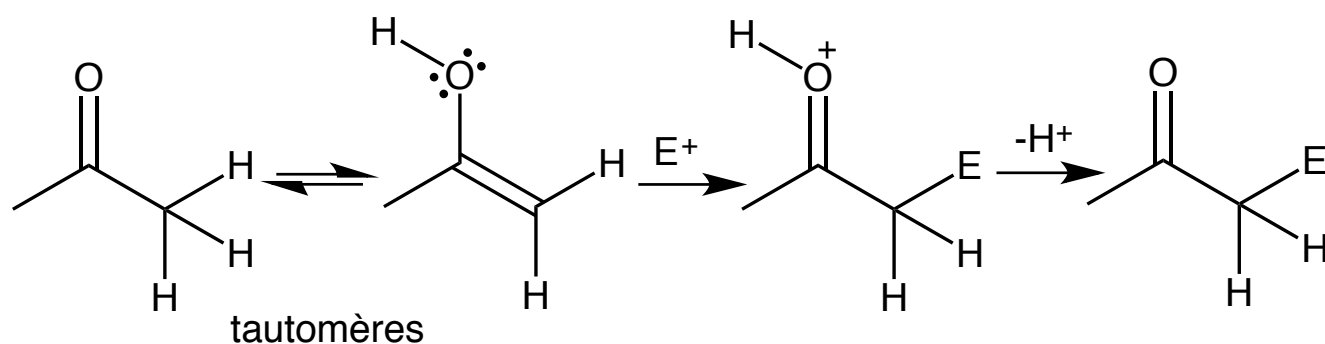
**Problème**

Identifiez les hydrogènes les plus acides dans chacune des molécules suivantes. Donnez la structure de l'ion énolate qui résulte de la déprotonation. a) acétaldéhyde, b) propanal, c) propanone, d) heptan-4-one, e) cyclopentanone.

Problème (solution)

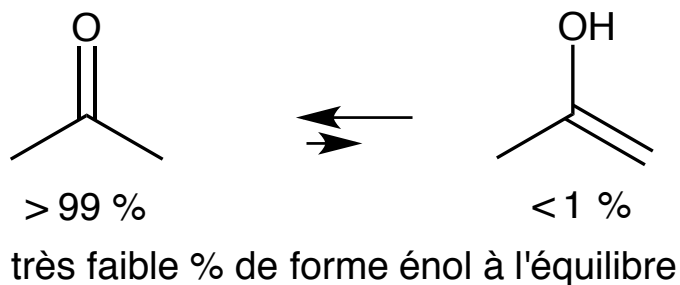
Les énols et les énolates sont des nucléophiles qui peuvent réagir avec des électrophiles.

Un énol est moins nucléophile qu'un énolate car il ne contient pas de charge négative :

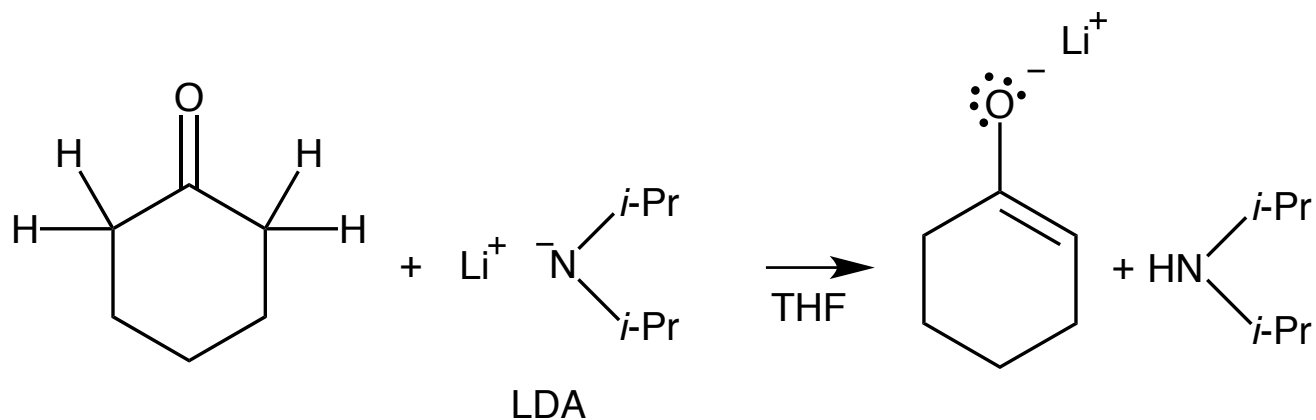


Les réactions en milieu acide se font via la forme énol alors que les réactions en milieu basique se passent via la forme énolate.

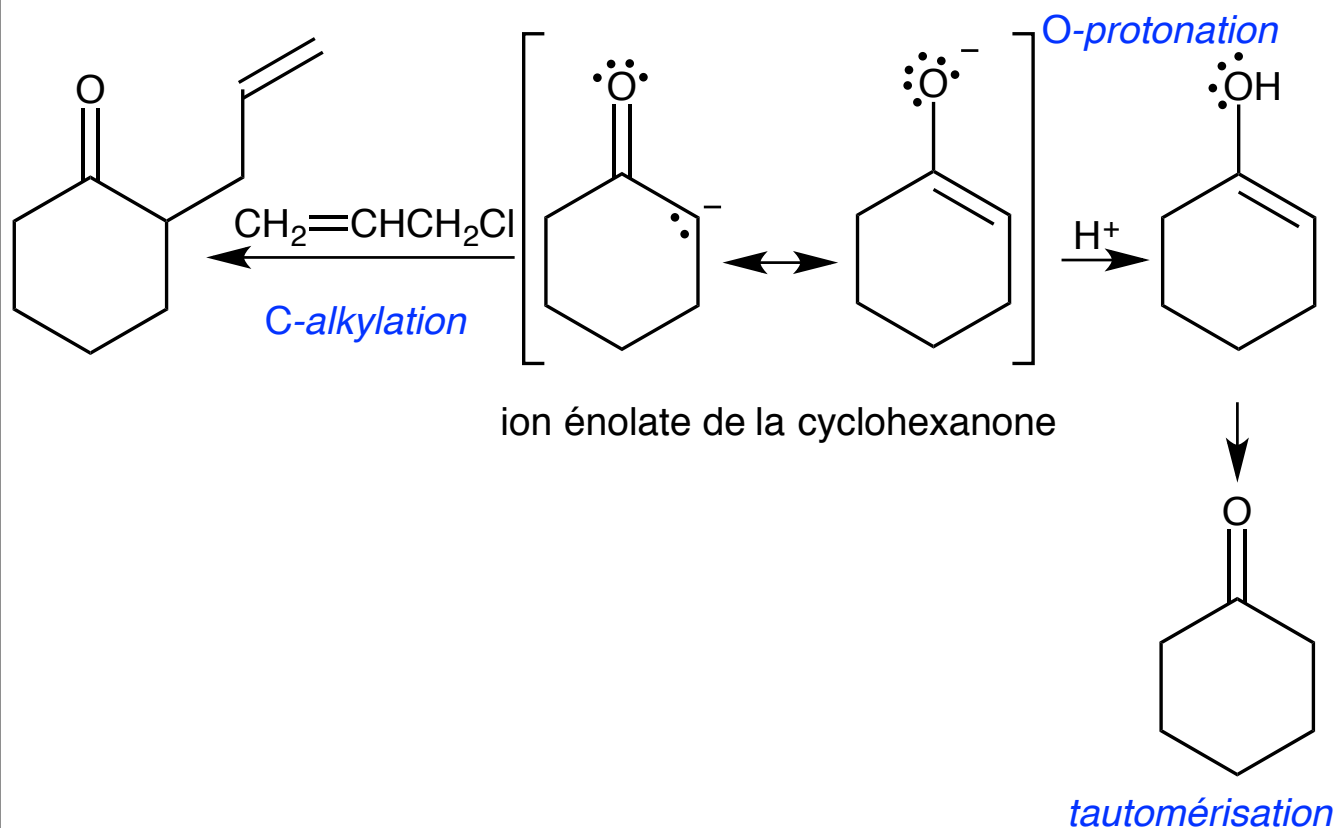
Tautomères céto et énol



Préparation d'un énolate

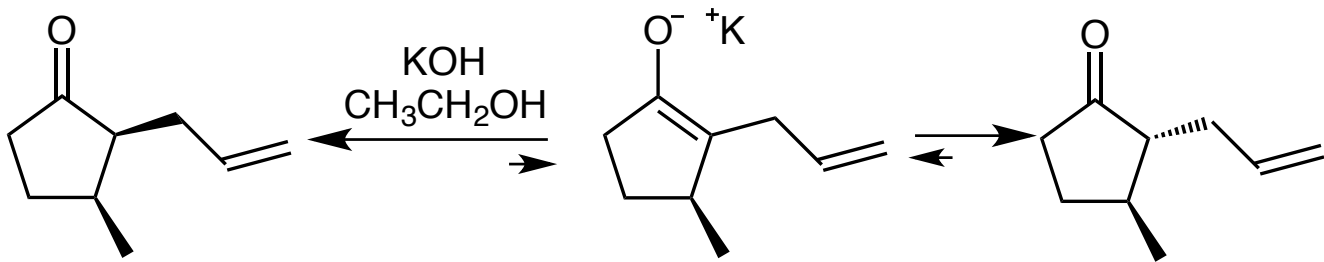


Comportement ambident de l'énolate



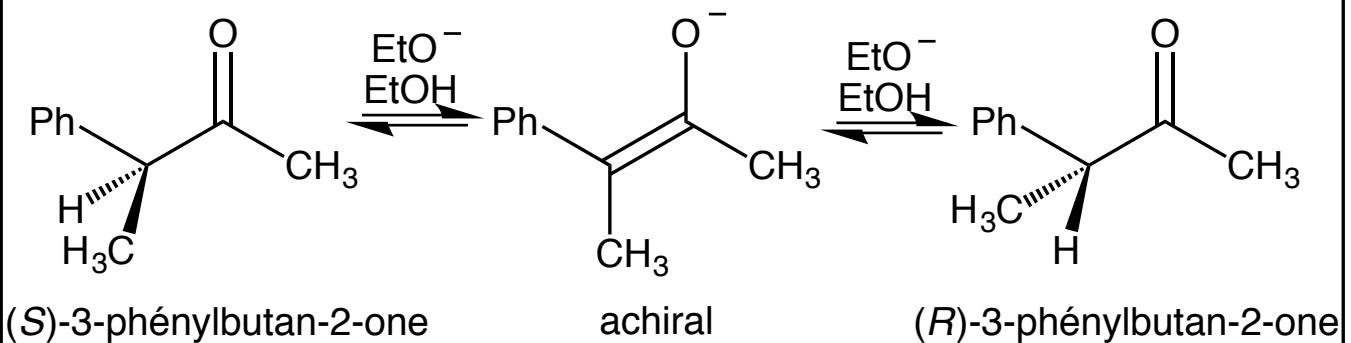
La nature de l'électrophile peut être très variable : un halogénure d'alkyle (C-alkylation), un proton (O-protonation).

Isomérisation

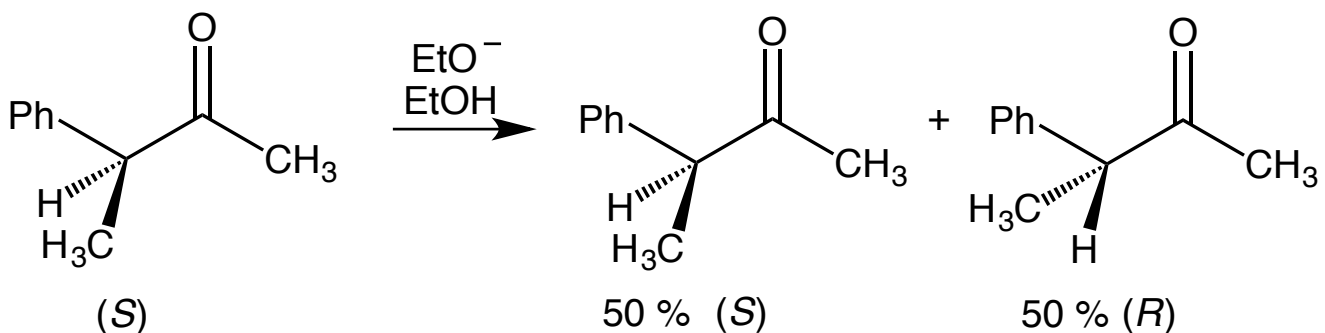


Isomérisation du dérivé *cis* en dérivé *trans* (plus stable) via la forme énolate.

Racémisation



conséquence : une solution d'un énantiomère pur (*R* ou *S*) dans un mélange EtO⁻/EtOH conduira au mélange racémique du composé

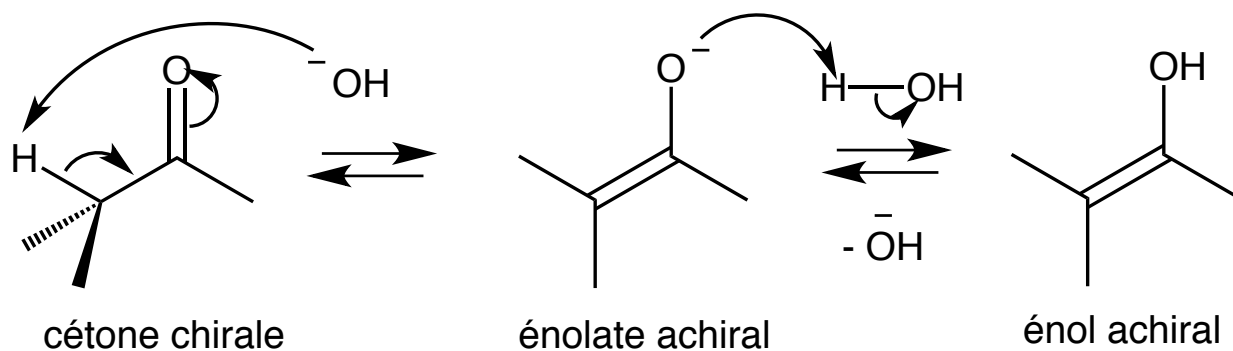


molécule chirale
sous forme d'un seul
énantiomère

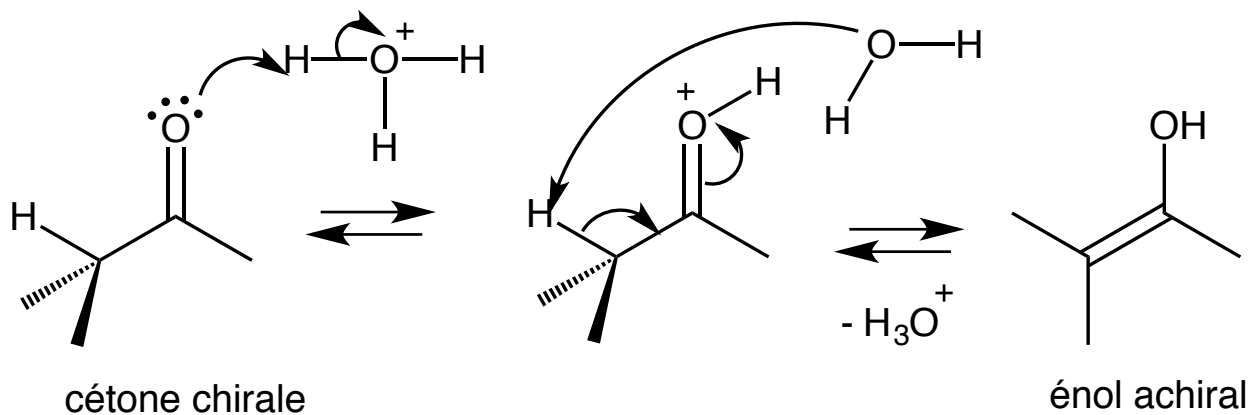
molécule chirale
en mélange racémique

Mécanisme de l'isomérisation

☒ Catalyse basique



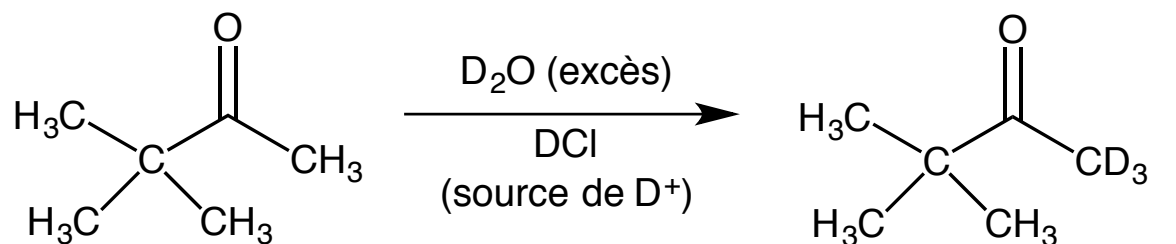
☒ Catalyse acide



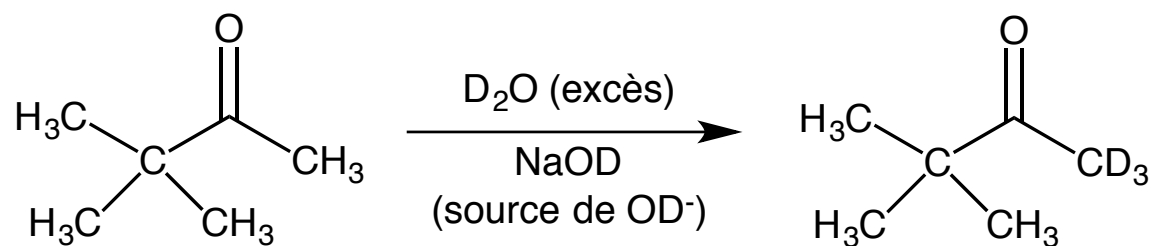
Principe de l'isomérisation : on perd la chiralité via la formation d'un énol ou d'un énolate.

Réactions des énols et des énolates

1) Échange des H acides par des D (deutérium)



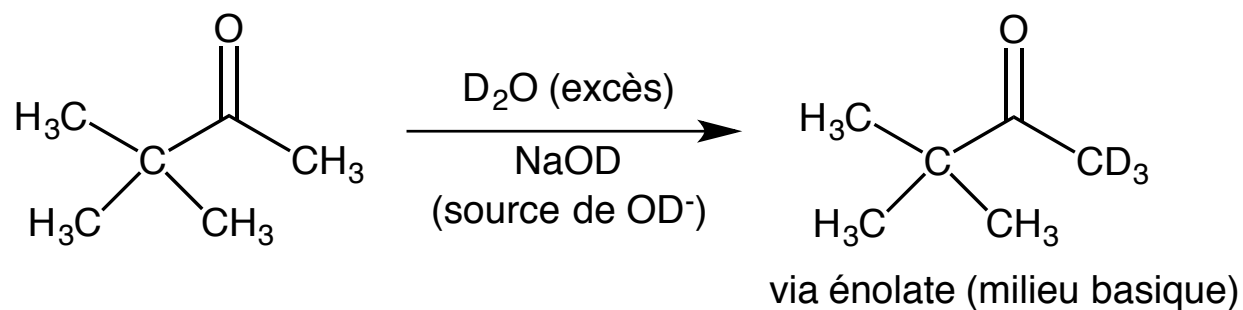
via énonl (milieu acide)



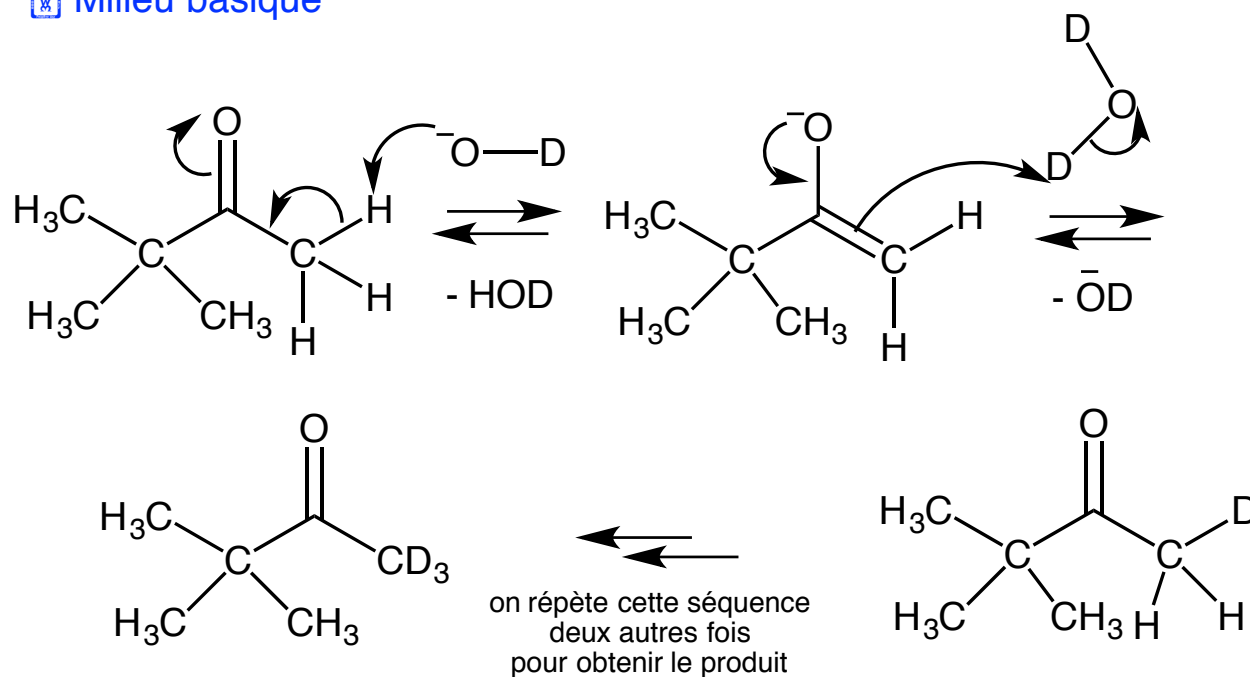
via énonlate (milieu basique)

Milieu acide

1) Échange des H acides par des D (deutérium) (suite)



☒ Milieu basique

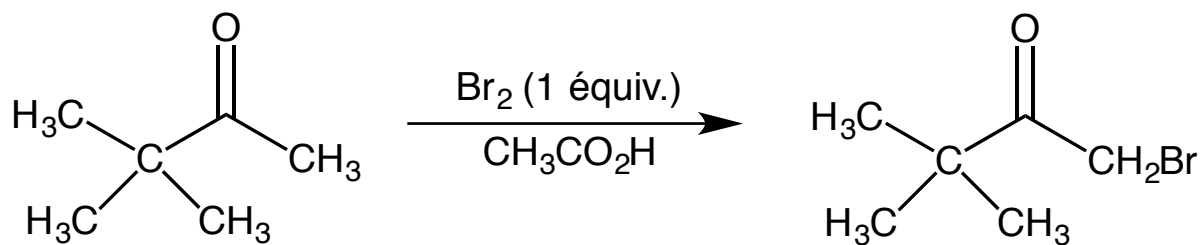


Problème 17.2 (S)



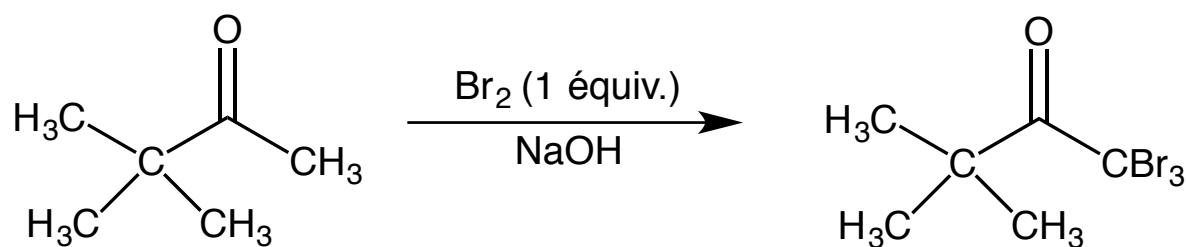
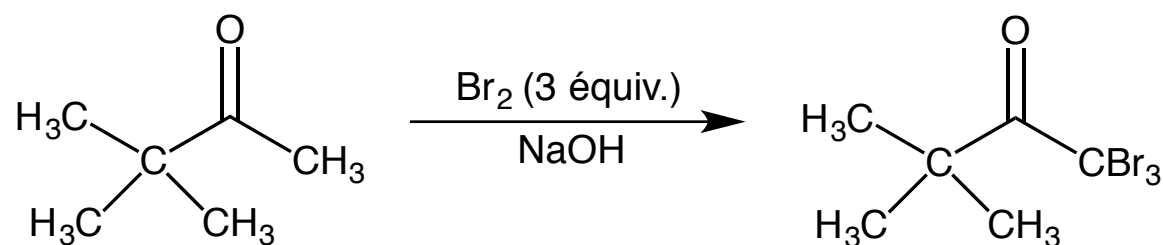
Problème 17.3 (S)

2) Halogénéation



via énol (milieu acide)

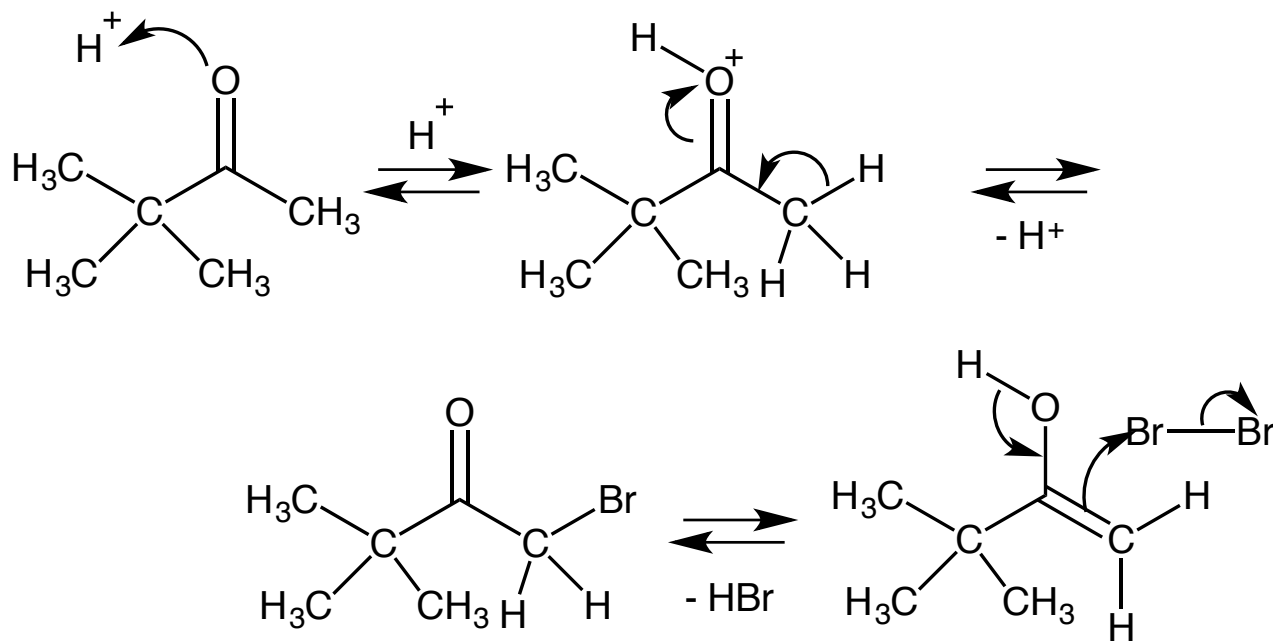
En milieu acide, la réaction s'arrête généralement à la mono-halogénéation.

33 % (+ 66 % de méthylcétone)
via énolate (milieu basique)100 %
via énolate (milieu basique)

En milieu basique, il est difficile de s'arrêter à la mono-halogénéation.

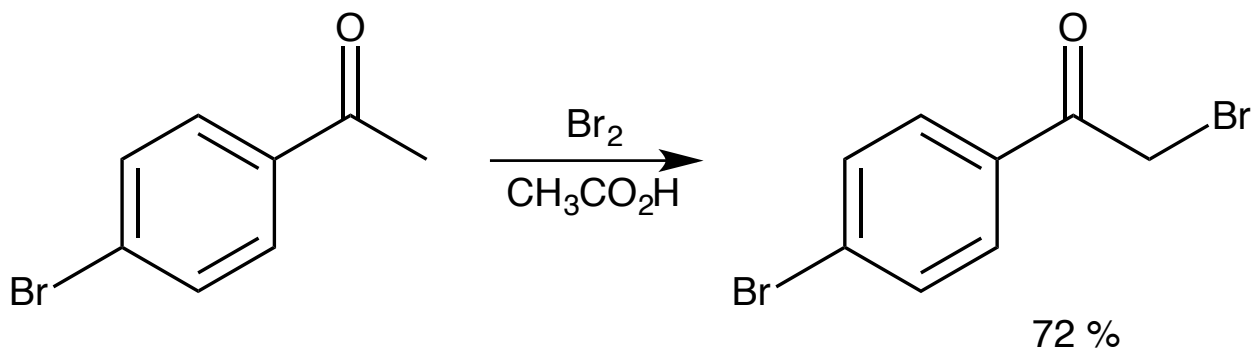
2) Halogénéation (suite)

☒ Milieu acide



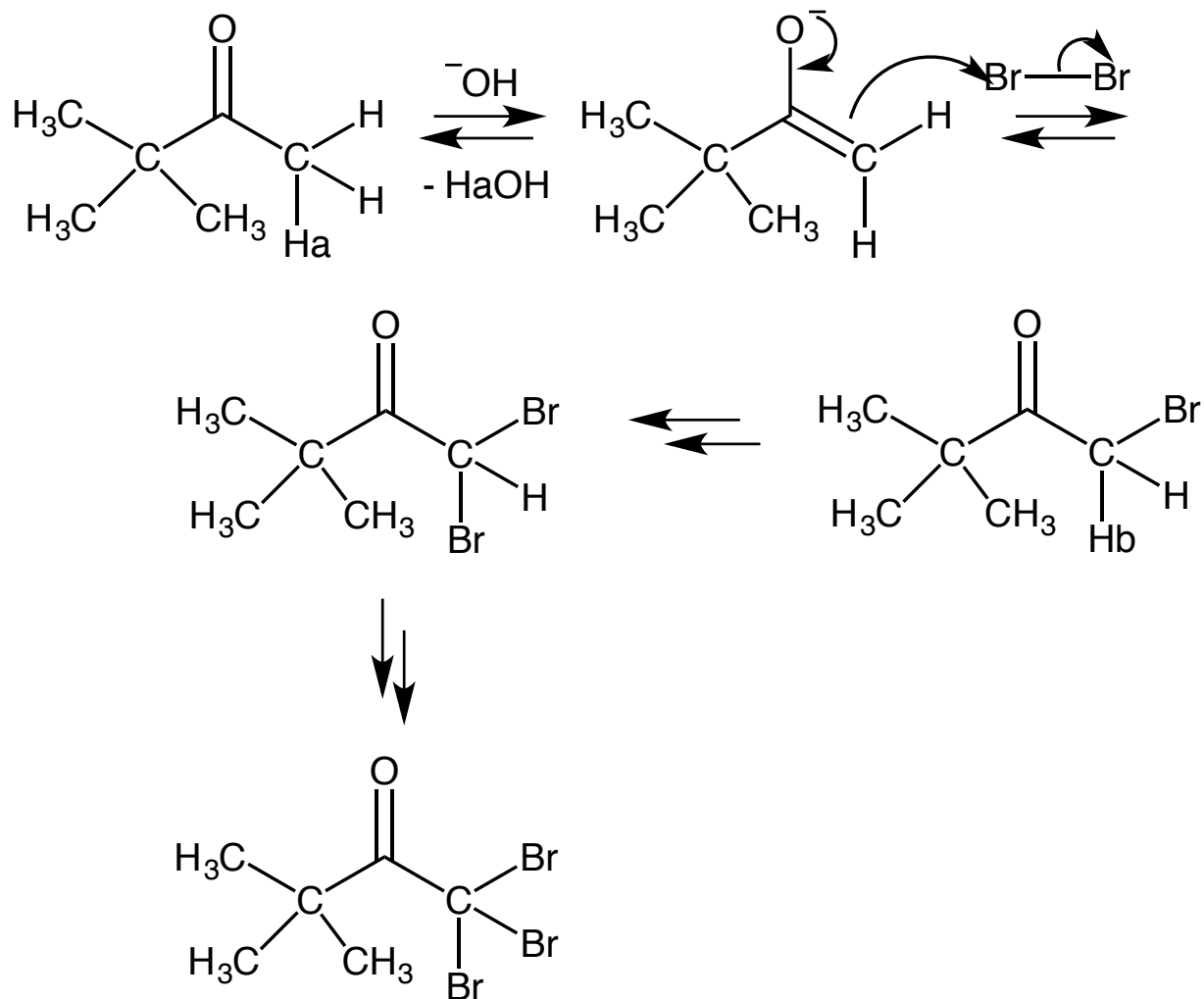
L'étape initiale de l'halogénéation en milieu acide est l'énolisation. L'énolisation du dérivé mono-bromé par protonation du carbonyle sera plus difficile (à cause de l'effet électroattracteur du brome) que l'énolisation du produit de départ non bromé. Il y a donc un ralentissement de l'halogénéation après que le premier halogène a été introduit. On s'arrête donc généralement à la mono-halogénéation.

Exemple



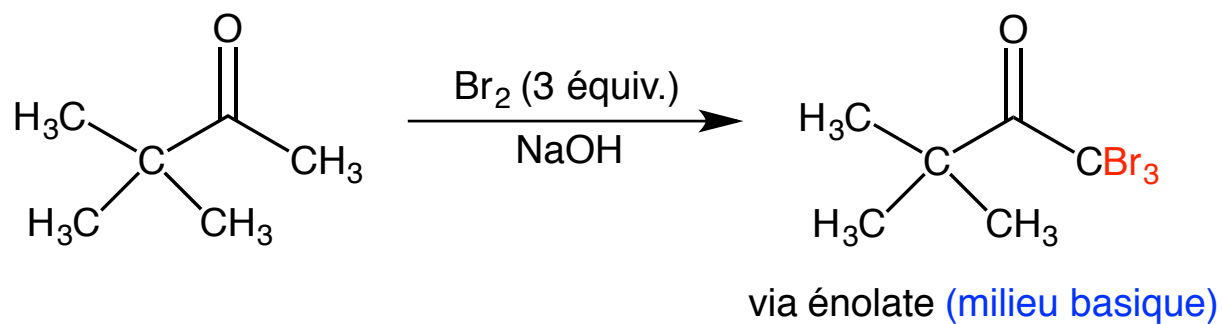
2) Halogénéation (suite)

☑ Milieu basique



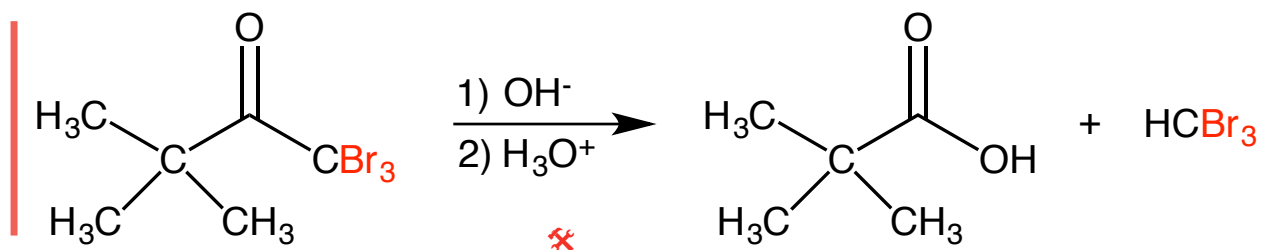
Hb est plus acide que Ha ; l'énolate du produit mono-bromé va donc se former plus facilement que l'énolate du produit non-bromé. La poly-bromation va donc se produire avant que toute la méthylcétone ne soit convertie en produit mono-bromé (voir pourcentages) !

2) Halogénéation (suite)

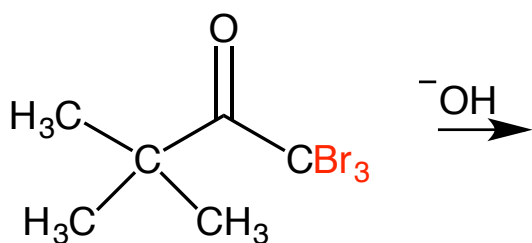


⇒ Intérêt de ces trihalogénocétone ?

Réaction à l'haloforme

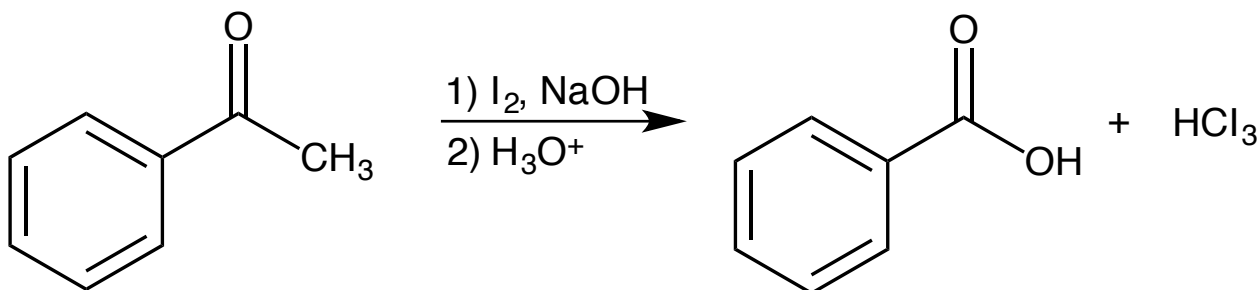


Mécanisme

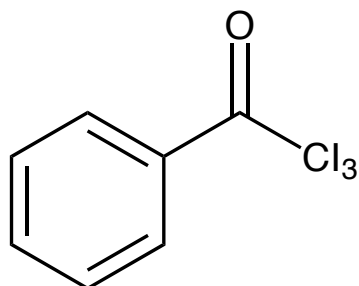
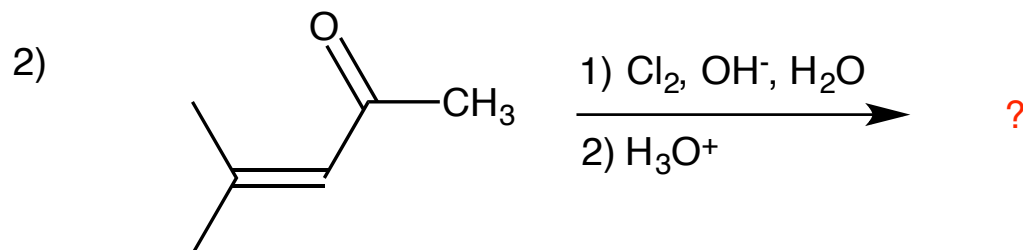
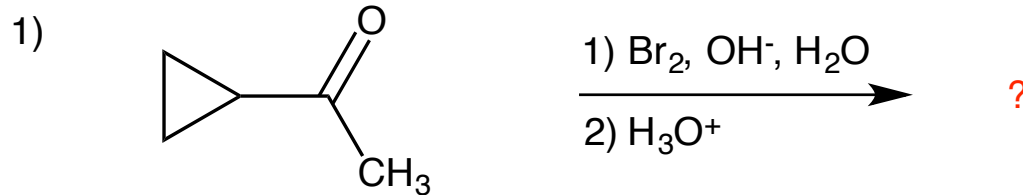


Réaction à l'haloforme (suite)

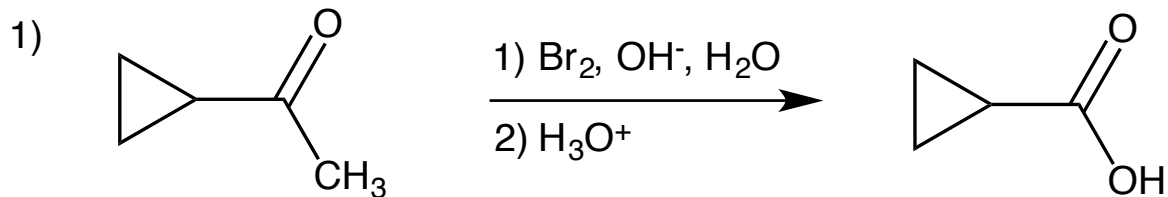
Illustration



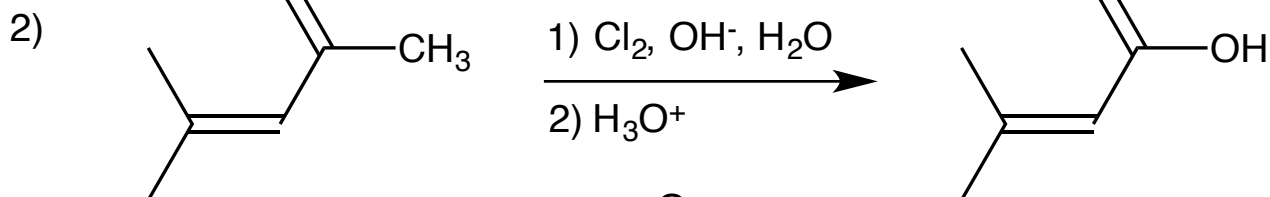
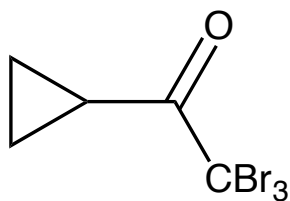
via

= Conversion d'une **méthylcétone** en acide carboxylique ($\Delta\text{C}=-1$).
[Problèmes complémentaires](#)


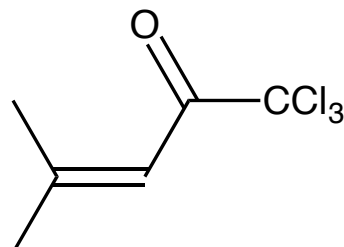
Réponses aux problèmes complémentaires



via



via



Problème 17.2 (S)



Problème 17.3 (S)



Problème 17.4 (S)



Problème 17.5 (S)

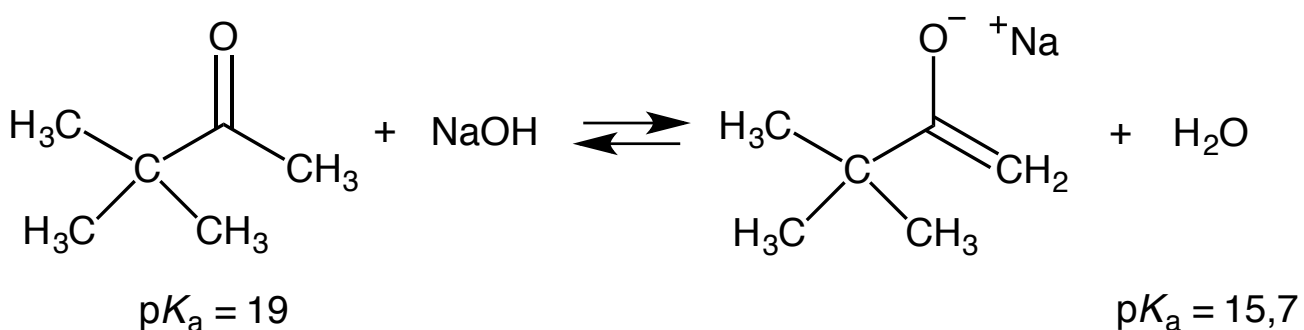
Réactions des énols et des énolates

3) Réactions d'alkylation des énolates

Électrophiles : halogénures d'alkyles primaires et secondaires (S_N2)
 Nucléophiles : énolates (énols pas assez nucléophiles)

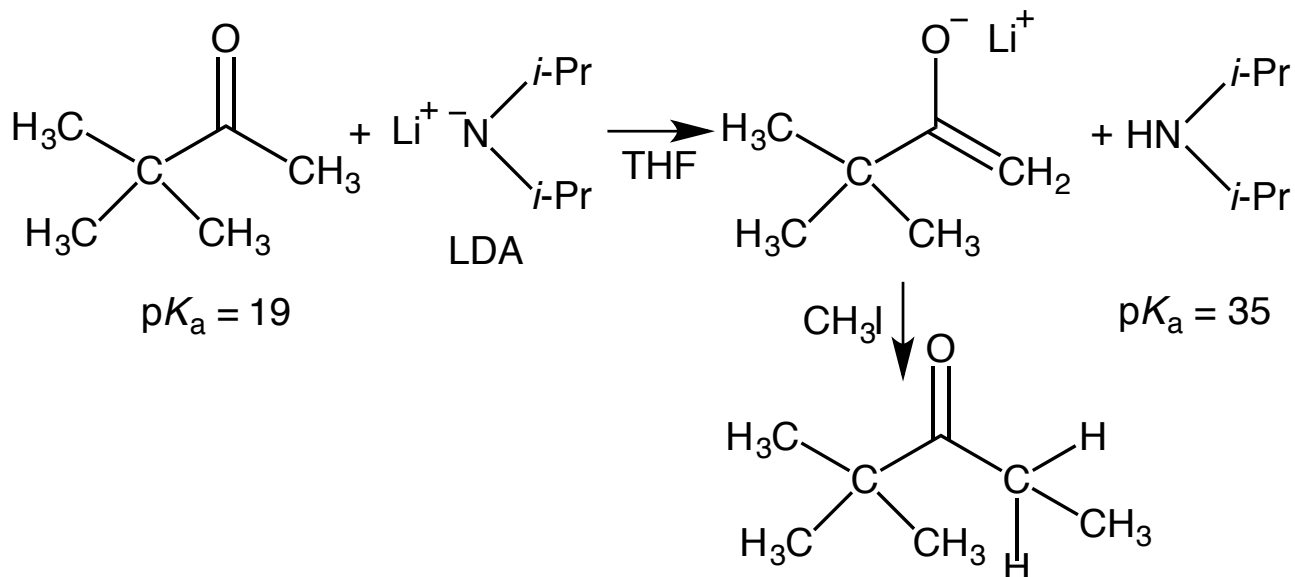
Les énolates doivent être préformés quantitativement avec une base forte.

Exemples

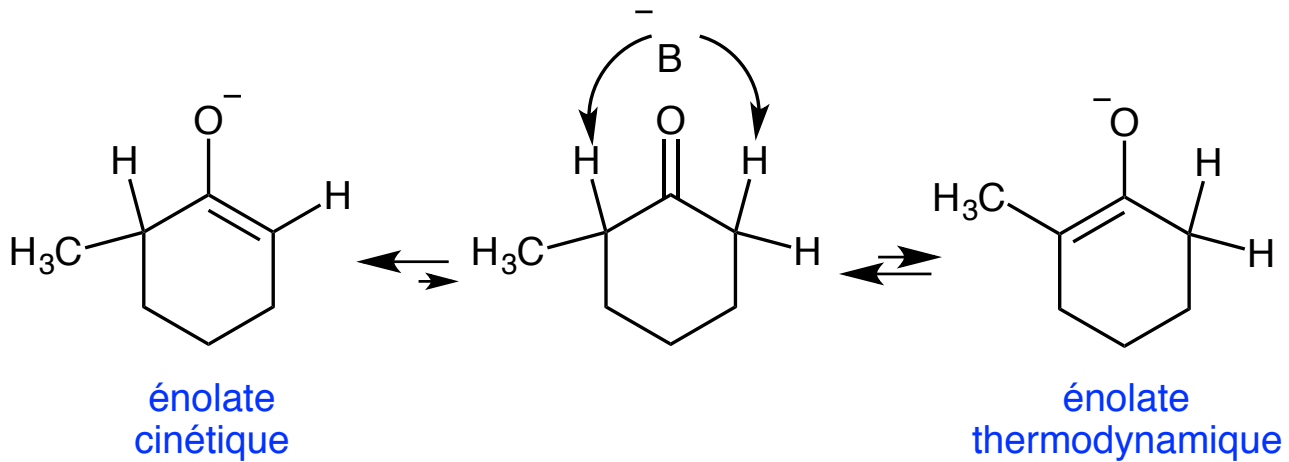


NaOH ne sera donc pas utilisé dans une réaction d'alkylation (NaOH n'est pas une base assez forte pour générer l'énolate quantitativement).
 NaOH peut en outre réagir avec l'halogénure d'alkyle !

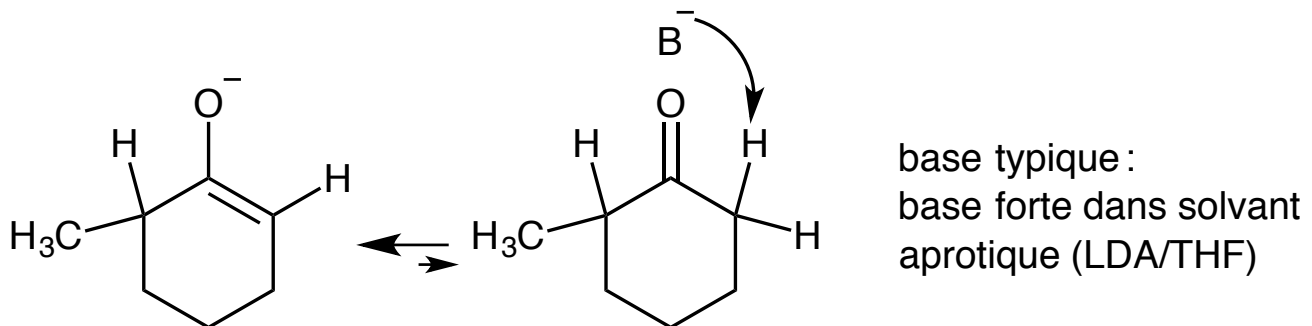
Solution



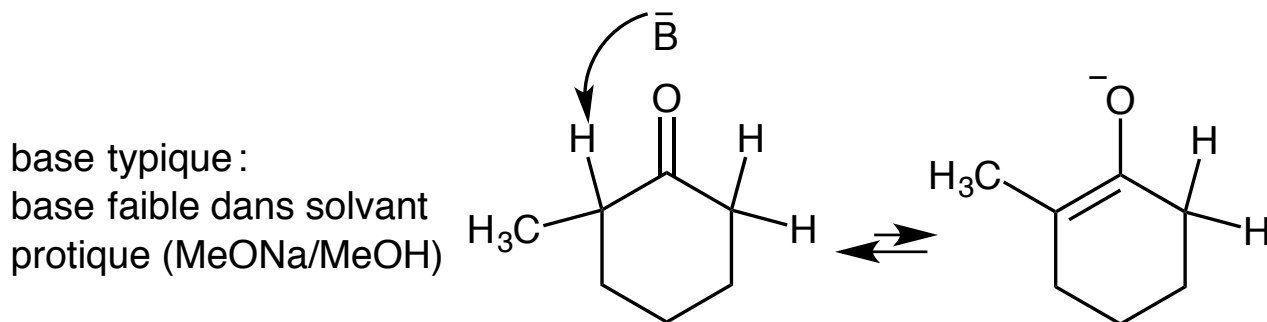
Formation régiosélective des énolates

énoate cinétique

- énoate le moins stable (double liaison la moins substituée)
- énoate formé en arrachant le proton le moins encombré (se forme généralement plus rapidement)

énoate thermodynamique

- énoate le plus stable (double liaison la plus substituée)
- énoate formé en arrachant le proton le plus encombré



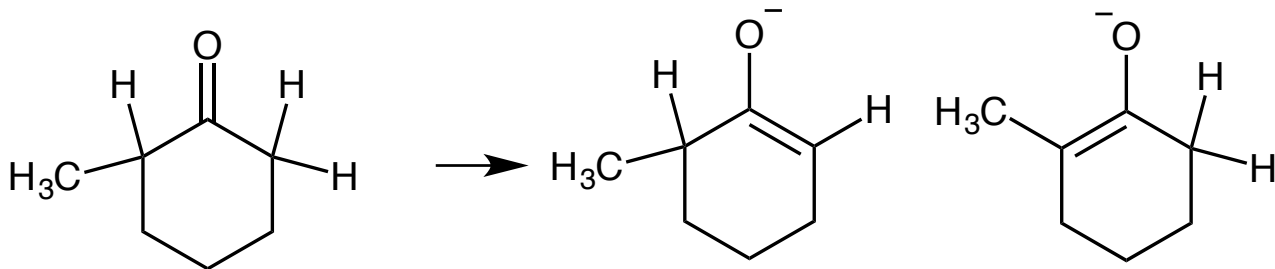
énolate cinétique

- l'hydrogène arraché est le moins encombré stériquement
- l'énolate cinétique sera formé majoritairement quand la réaction est "cinétiquement contrôlée"

énolate thermodynamique

- l'hydrogène arraché est le plus encombré stériquement
- l'énolate thermodynamique sera formé majoritairement quand les conditions équilibrantes conduisent à l'énolate le plus substitué

Exemples



LDA, 0°C (conditions cinétiques)

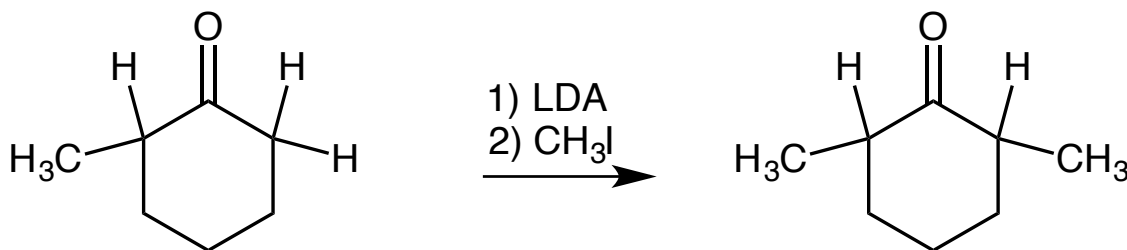
99 %

1 %

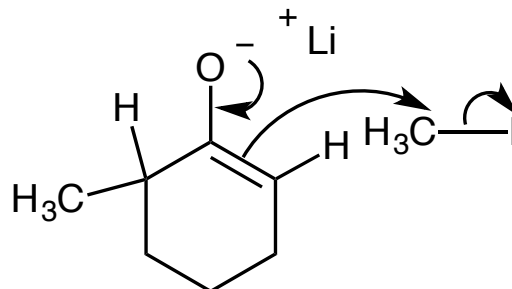
Et₃N (conditions thermodynamiques)

22 %

78 %



via



Exemples

