

CQFR : RÉACTIVITÉ en α d'un GROUPE ÉLECTRO-ATTRACTEUR

Lorsque l'on parle de groupe électro-attracteur, il peut s'agir d'un groupe **mésomère** attracteur ou **inductif** attracteur, dans le cadre du programme on s'intéresse aux **groupes mésomères attracteurs**

Groupe électro-attracteur :

- Un **groupe mésomère attracteur confère une acidité aux protons en α** car cela permet de **stabiliser la base conjuguée**.
 - Réflexe : lorsque l'on demande de **justifier qu'un proton est acide** il faut étudier la **stabilité de la base conjuguée**, plus celle-ci est stable plus l'acide est fort. La justification se fait grâce à **l'écriture des formes mésomères** montrant la **délocalisation de la charge**.
- Cas des cétones et aldéhydes
 - Connaitre l'ordre de grandeur des pK_a en α d'une cétone, d'un aldéhyde, d'un ester (de 17 à 25)
 - Savoir donner les formes mésomères de l'ion énolate.
 - Savoir donner les deux réactivités de l'énolate :
 - Nucléophile : sous contrôle orbitalaire → site réactif = carbone α
 - A/B : sous contrôle de charge → site réactif = O^- .

Réactivité de l'ion énolate :

- L'ion énolate est un bon nucléophile et une base. Il est **essentiellement utilisé en tant que nucléophile**.
 - Donner les formes mésomères de l'ion énolate pour justifier la réactivité donnée ci-dessus.
 - Donner le bilan et le mécanisme des réactions suivantes avec énolate provenant de la propanone :
 - C-alkylation : (S_N2)
 - ◇ énolate + $Br-CH_3 \rightarrow$
 - ◇ énolate + $Br-CH(CH_3)_2 \rightarrow$
 - Aldolisation : donner la définition
 - ◇ énolate + acétone \rightarrow
 - ◇ énolate + propanal \rightarrow
 - ◇ énolate + benzaldéhyde \rightarrow
 - Addition de Michaël :
 - ◇ énolate + 2-cyclohexèn-1-one \rightarrow
 - Savoir justifier qu'**en contrôle orbitalaire le site nucléophile est le carbone α**
 - Connaitre l'**allure de la HO** de l'énolate (voir Orbimol) :
 - **HO = orbitale π délocalisée** sur les trois atomes $C_\alpha-C-O$, avec un plan nodal entre C et O. Le **plus gros coefficient se trouve sur C_α** .
 - Dans le cas où il y a deux carbones α et donc possibilité de former 2 énolates différents :
 - En **contrôle thermodynamique** :
 - ◇ Contrôle thermodynamique si **base très forte, peu encombrée, température relativement élevée** (de $-20^\circ C$ à T_{amb})
 - ◇ On forme l'**énolate le plus stable** i.e l'**énolate le + substitué** (analogue à Zaytsev)

→ En **contrôle cinétique** :

- ◇ Contrôle cinétique si **base relativement forte, très encombrée, température basse** (généralement LDA à -78°C) : on maximise l'importance des **effets stériques** pour observer une régiosélectivité dans la déprotonation.
- ◇ On forme l'**énolate cinétique** : celui qui provient du **carbone α le moins encombré**

Crotonisation :

- Donner le bilan d'une aldolisation-crotonisation
 - La crotonisation est une **réaction sous contrôle thermodynamique** : quand on chauffe en conditions basiques on veut généralement obtenir le produit de la crotonisation et non pas l'aldol (chauffage = indice dans les énoncés).
- Donner le mécanisme de la crotonisation en milieu acide
 - Justifier le rôle de l'acide
 - Expliquer la régiosélectivité de la formation de l'alcène observée
- Donner le mécanisme de la crotonisation en milieu basique
 - Expliquez le terme E_{1cb}
 - Justifier le rôle de la base

Equilibre céto-énolique :

- Définition
- Donner le mécanisme en **conditions acides**
- Donner le mécanisme en **conditions basiques**
- Définition **tautomères**
- Justifier le fait que pour la pentane-2,4-dione l'équilibre soit déplacé dans le sens de la formation de l'énol par rapport à l'équilibre observé pour la propanone.
- Donner la réactivité de l'énol

Réaction de Wittig :

- Ylures de phosphore :
 - Définition
 - Synthèse à partir d'un sel de phosphonium
 - Justifier l'acidité du proton de sel de phosphonium en écrivant les formes mésomères de l'ylure
 - Justifier la nucléophilie du carbone de l'ylure en écrivant les formes mésomères de l'ylure
 - Faire l'analogie réactivité avec l'ion énolate
- Donner le bilan de la réaction de Wittig