
QUESTIONS/RÉPONSES OR #3

Quelle est la différence entre aldolisation dirigée et non dirigée ?

La réaction d'aldolisation consiste en la réaction d'un nucléophile à partir d'un composé carbonyle - l'énol ou l'énolate - sur un composé carbonyle, électrophile. Sauf cas particuliers (réaction entre une cétone et un aldéhyde non énolesable), si deux composés carbonyles sont utilisés, plusieurs produits aux propriétés physico-chimiques proches, donc difficiles à séparer, seront formés.

Afin d'éviter la formation de ces produits multiples on peut « diriger » l'aldolisation. Dans ce cas on sépare expérimentalement l'étape de formation de l'énolate de celle d'addition nucléophile sur le composé carbonyle. Dans ce cas une quantité stœchiométrique de base est nécessaire pour la formation de l'énolate, puisque la base n'est pas régénérée à la fin de cette étape, contrairement à ce qui se produit pour l'aldolisation non dirigée.

Comment savoir si une molécule réagit comme électrophile ou comme nucléophile ?

En toute rigueur on ne peut s'intéresser au caractère nucléophile ou électrophile que lorsqu'on s'intéresse simultanément à deux molécules (c'est l'idée sous-jacente lors de la comparaison des écarts énergétiques sous contrôle frontalier, par exemple). Toutefois l'usage montre que les familles jouent toujours le même rôle. On peut donc par habitude savoir quel est le type de réactivité, et par quel site. Ainsi :

- les aldéhydes, cétones, esters, chlorures d'acyles, anhydrides d'acide, acides carboxyliques protonés, amides protonés sont électrophiles par l'atome de carbone portant la double liaison carbone-oxygène,
- les halogénoalcanes sont électrophiles par l'atome de carbone relié à l'halogène,
- les alcools protonés, les esters sulfoniques et les époxydes sont électrophiles par l'atome de carbone relié à l'oxygène (les deux pour les époxydes),
- l'eau, l'ion hydroxyde, les alcools, les alcools, les dérivés du phénol et du phénolate sont nucléophiles par un doublet non liant porté par l'atome d'oxygène,
- les amines sont nucléophiles par le doublet non liant de l'atome d'azote,
- les organomagnésiens sont nucléophiles par le doublet carbone-magnésium,
- les énolates sont nucléophiles par l'atome de carbone en α (doublet non liant sur la forme mésomère carbanion, double liaison sur la forme énolate),
- NaBH_4 et LiAlH_4 sont nucléophiles par un doublet métal-hydrogène.