



Cours

Complément : Équivalent azoté des énolates

Filière PC

proposé sur [Tout pour CPGérer](#)

rédigé par A. Cornet

Version de octobre 2026

Table des matières

22	Équivalent azoté des énolates	3
I	Réactivité des énamines	3
I.1	Présentation	3
I.2	Formation	3
I.3	Utilité	4
II	Réactivité des imines	4
II.1	Présentation	4
II.2	Formation	4
II.3	Utilité	5
III	Sujet complet sur les énamines : Centrale PC 2013 (résumé)	5
III.1	Modélisation de structure	5
III.2	Application à l'étude de la réactivité nucléophile	5
III.3	Synthèse d'énamines	6
III.4	Intérêt des énamines en synthèse organique	8
IV	Sujet sur les imines : CAPES 2014 (Partie D : L'odorat)	9

Équivalent azoté des énolates

 Utilité de ce cours :

Ce chapitre, par la forte analogie avec les énolates, est susceptible d'être posé aux écrits, mais il tombe essentiellement à l'oral. Afin de ne pas perdre trop de points, il est préférable de bosser ce chapitre avant.

I Réactivité des énamines

I.1 Présentation

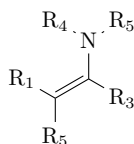


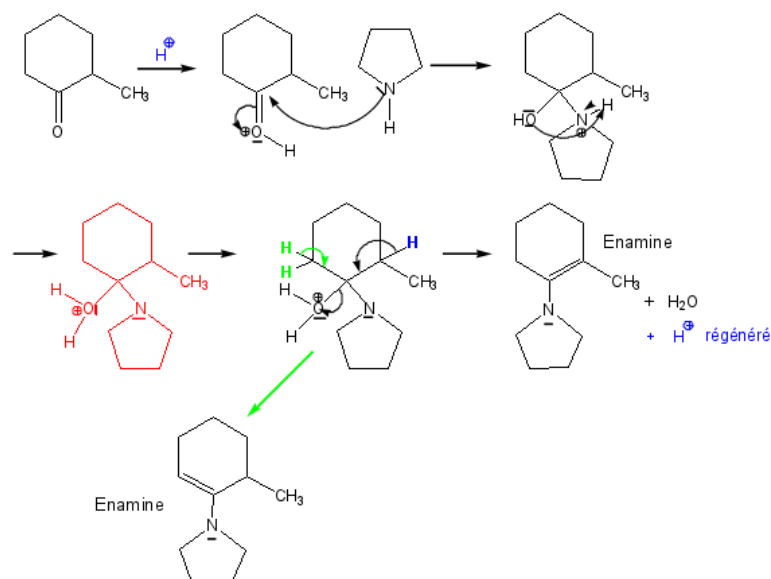
FIGURE 22.1 – Formule générale d'une énamine

C'est bien le mélange entre un alcène et une amine, et on trouve bien l'analogie avec l'énolate, sauf que là c'est pas chargé.

I.2 Formation

 Le mécanisme est le plus important.

Mécanisme :

FIGURE 22.2 – Mécanisme de formation d'une énamine, d'après [ce lien](#)*Remarques :*

- On retrouve bien un mécanisme proche de l'acétalisation, car on a un carbonyl et une catalyse acide.
- **Attention !** La régiosélectivité de la formation de la double liaison NE suit PAS la règle de Zaitsev. En effet, c'est encombrement stérique qui dicte la régiosélectivité (cf partie III).

I.3 Utilité

Son utilité est sa différence avec l'énolate. Un des gros soucis des énolates est la possibilité de C ou O-alkylation. Même si on arrive à privilégier l'un ou l'autre, on a toujours un peu de produit indésirable.

Le côté ambident des énolates est beaucoup plus fort que le côté ambident des énamines. Ceci sera démontré dans la partie III. Mais pour comprendre cela qualitativement, on peut dire que :

- L'azote dans l'énamine participe à la délocalisation (effet mésomère donneur), ce qui diminue grandement sa nucléophilie.
- L'azote en faisant 3 liaisons est plus encombré que l'oxygène dans l'énolate qui n'en fait qu'un.

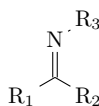
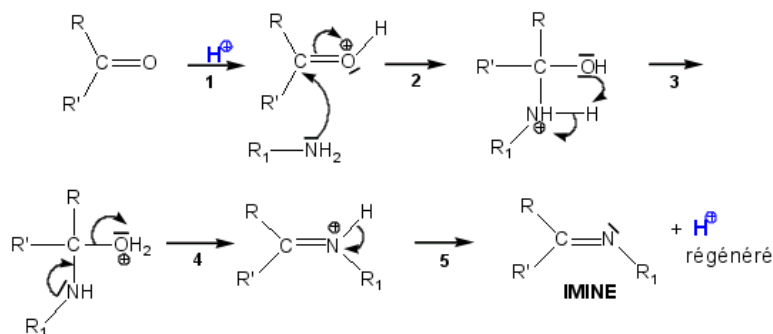
II Réactivité des imines**II.1 Présentation**

FIGURE 22.3 – Formule générale d'une imine

II.2 Formation

- ⑥ Le mécanisme est le plus important.

Mécanisme :

FIGURE 22.4 – Mécanisme de formation d'une imine, d'après [ce lien](#)

Remarque :

- C'est le même mécanisme que pour l'énamine, sauf qu'ici c'est le H de l'azote qui forme la double liaison.
- La formation de l'imine n'est possible que s'il y a au départ deux H sur l'amine, donc que l'on a une amine primaire.

II.3 Utilité

α) Passage d'un carbonyle à une amine

Cela sert principalement à passer en deux étapes seulement d'un carbonyle à une amine. On a juste à former l'imine puis la réduire en amine (avec NaBH_4 ou NaBH_3CN).

Si on essaie d'une autre manière, c'est plus long : réduction du carbonyle en alcool ; activation de l'alcool avec un tosylate ; substitution grâce à l'ammoniac.

β) Augmentation de la réactivité en milieu acide

La protonation, donc l'activation, d'une imine est plus simple que celle d'un carbonyle.

pK_a de protonation : Imine 7 ; Carbonyle : -7 .

III Sujet complet sur les énamines : Centrale PC 2013 (résumé)

III.1 Modélisation de structure

L'exemple le plus simple d'énamine correspond à l'éthénamine, molécule dont la structure est $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{NH}_2$.

Question : Justifier qualitativement les propriétés nucléophiles d'une énamine. Pourquoi peut-on qualifier une énamine de nucléophile « ambident » ?

Réponse : L'azote est nucléophile par son doublet non liant, mais par son effet mésomère donneur, cela rend le carbone terminal aussi nucléophile.

III.2 Application à l'étude de la réactivité nucléophile

L'étude de la réactivité nucléophile des énamines est modélisée par l'étude de l'éthénamine. Les résultats obtenus seront généralisés dans la suite du problème à l'ensemble des énamines.

Les calculs en théorie de Hückel simple appliqués à la structure précédente conduisent aux résultats suivants ($\alpha < 0$ et $\beta < 0$) :

- énergie des orbitales moléculaires (OM) π de l'éthène : $E_1 = \alpha + \beta$ et $E_2 = \alpha - \beta$;
- énergie des OM π de l'éthénamine : $E_A = \alpha + 1.9\beta$, $E_B = \alpha + 0.7\beta$ et $E_C = \alpha - 1.1\beta$;
- expression ψ_i des OM π de l'éthénamine :

$$\psi_1 = 0.24\phi_1 + 0.47\phi_2 + 0.85\phi_3$$

$$\psi_2 = 0.72\phi_1 + 0.49\phi_2 - 0.48\phi_3$$

$$\psi_3 = 0.65\phi_1 - 0.73\phi_2 + 0.22\phi_3$$

où ϕ_i représente l'orbitale atomique centrée sur l'atome i en utilisant la numérotation suivante : 1 pour le carbone terminal, 2 pour le carbone central et 3 pour l'azote. Le système modélisé comporte quatre électrons.

Question : Attribuer à chaque OM ψ_i l'énergie E_X qui lui correspond, en justifiant simplement la réponse.

Réponse : Vu que $\alpha < 0$ et $\beta < 0$, on a le classement suivant en énergie : $E_A < E_B < E_C$. Pour les orbitales, il suffit de regarder le nombre de plans nodaux, c'est-à-dire de changement de signe : on a $E(\psi_1) < E(\psi_2) < E(\psi_3)$.

Question : Quelles sont les orbitales HO et BV de l'éthénamine ?

Réponse : Il y a 4 électrons π dans la molécule, donc ψ_2 est la HO et ψ_3 la BV.

Question : Quel est, sous contrôle orbitalaire, le site de fixation préférentiel d'un réactif électrophile sur l'éthénamine ?

Réponse : L'énamine réagit alors en tant que nucléophile, donc le site de fixation d'un électrophile est (par la règle des gros lobes) le plus gros lobe de la HO, c'est-à-dire le carbone 1.

A partir des OM, il est possible de déterminer d_j la densité électronique π (exprimée en nombre d'électrons) de chaque atome j en utilisant l'expression $d_j = \sum_i n_i c_{ij}^2$, où n_i représente le nombre d'électrons situés dans l'OM i et c_{ij} le coefficient de l'OA de l'atome j dans l'OM i (en effectuant la somme sur l'ensemble des OM occupées).

La charge nette q_j d'un atome j représente la différence entre le nombre d'électrons π apportés par cet atome dans la délocalisation (1 pour chaque carbone, et 2 pour l'azote pour cette méthode) et d_j la densité électronique π de cet atome engagé dans la molécule.

Question : Déterminer la charge nette des atomes de carbone et d'azote dans l'éthénamine.

Réponse : Dans ce cours, la méthode du calcul n'est pas importante, c'est le résultat qui compte. On obtient $q_1 = -0.15$, $q_2 = 0.08$, $q_3 = 0.09$.

Remarque

A cause des erreurs d'arrondis des coefficients des orbitales, on obtient pas une charge totale nulle ...

Question : En déduire le site de fixation préférentiel d'un réactif électrophile sur l'éthénamine lorsque la réaction est sous contrôle de charge. Comparer le résultat à celui qui est obtenu lors d'un contrôle orbitalaire.

Réponse : Sous contrôle de charge, le site préférentiel de fixation est celui avec la plus grande charge négative, c'est le carbone 1.



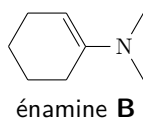
On a montré que dans le cas des énamines, le contrôle de charge et frontalier donnaient tout deux que le carbone 1 était le plus réactif vis-à-vis d'un électrophile.

Pour l'énolate, ce n'est pas le cas : sous contrôle frontalier ce serait bien le carbone 1, mais sous contrôle de charge, ce serait l'oxygène (car plus électronégatif).

III.3 Synthèse d'énamines

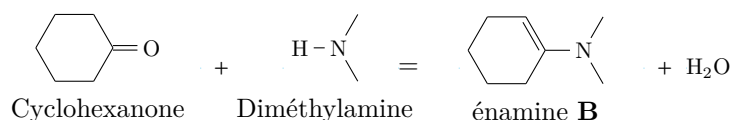
Les énamines sont obtenues par condensation d'une amine secondaire sur un groupe carbonyle (aldéhyde ou cétone).

L'énamine **B** est obtenue par réaction entre la diméthylamine (ou N-méthylméthanamine) et la cyclohexanone ; sa formule topologique est représentée ci-dessous.



Question : Écrire l'équation de la réaction de synthèse de l'énamine **B**.

Réponse :



⚠ On demande une équation, donc on veut une signe égal et une équation équilibrée : il ne fallait donc pas oublier l'eau.

Remarque

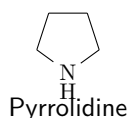
On forme de l'eau, donc l'équilibre se déplace facilement en utilisant un Dean-Stark (développé dans le sujet mais pas ici).

Pour l'hydrolyse, comme pour l'acétalisation, on met un excès d'eau et une catalyse acide.

Question : Sachant que la réaction précédente est catalysée par les acides de Brönsted, proposer un mécanisme pour la réaction de formation de l'énamine **B** dans ces conditions.

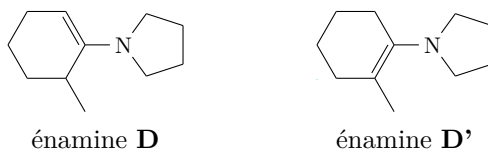
Réponse : Entraînez-vous !

Si on fait réagir la 2-méthylcyclohexanone et la pyrrolidine (cf ci-dessous) en catalyse acide, deux énamines **D** et **D'** sont a priori susceptibles de se former. Expérimentalement, on constate que seule l'énamine **D** présentant la double liaison la moins substituée se forme.



Question : Donner les structures topologiques des énamines **D** et **D'**, commenter le résultat obtenu et proposer une interprétation.

Réponse :



On se retrouve dans le cas de la figure 22.2. Et contrairement à ce que l'on peut parfois trouver, on observe ici que la régiosélectivité ne suit pas celle de Zaitsev.

Dans l'énamine **D'** les deux substituants (l'azote et le méthyle) sont coplanaires à cause de la double liaison, ce qui entraîne une forte gêne stérique.

Dans l'énamine **D**, l'azote est dans le plan (en équatorial), mais le méthyle peut se mettre en axial afin d'éviter la gêne stérique, ce qui rend cette molécule plus stable, donc majoritaire.

III.4 Intérêt des énamines en synthèse organique

III.4.a Alkylation des composés carbonylés

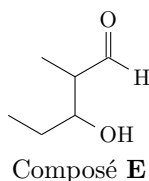
On souhaite préparer le 2-méthylpropanal à partir du propanal.

Première méthode : Le propanal est placé en milieu basique, puis on ajoute un équivalent de bromométhane. Malheureusement, on n'obtient pas le 2-méthylpropanal attendu mais un composé **E** de formule brute $C_6H_{12}O_2$.

Ce produit **E** est d'ailleurs aussi obtenu sans addition de bromométhane.

Question : Donner le mécanisme de la formation et la structure du produit **E**, ainsi que son nom en nomenclature officielle.

Réponse : On obtient le produit d'aldolisation.

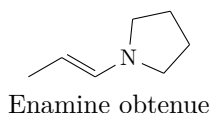


Le composé **E** est le 3-hydroxy-2-méthylpentanal.

Seconde méthode : On fait d'abord réagir le propanal en présence de pyrrolidine en catalyse acide. L'énamine obtenue est alors opposée à un équivalent de bromométhane. On obtient alors un composé ionisé **F** (il s'agit d'un bromure d'iminium) dont l'hydrolyse en milieu acide conduit au 2-méthylpropanal.

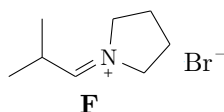
Question : Donner la structure de l'énamine formée par action de la pyrrolidine sur le propanal.

Réponse : On a majoritairement l'énamine **E** plutôt que **Z**.



Question : En prenant en compte la réactivité des énamines, proposer une structure pour le bromure d'iminium **F**. Quelle est la nature de la réaction se produisant sur le bromométhane ?

Réponse : On fait une S_N2 et on forme l'iminium.



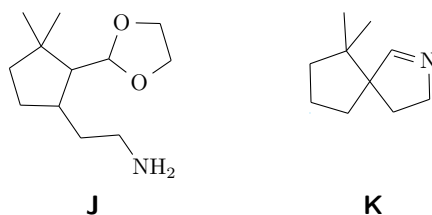
Ici, on a aucun risque d'équivalent d'aldolisation, car le carbone relié au N (anciennement celui de l'aldéhyde) n'est quasiment plus électrophile.

Question : Montrer, à l'aide d'un mécanisme, que l'hydrolyse de **F** conduit bien au 2-méthylpropanal.

Réponse : Entraînez-vous à faire le mécanisme dans l'autre sens !

III.4.b Synthèse d'une allomone

On hydrolyse **J** en milieu acide, ce qui permet de régénérer le groupe carbonyle et de réaliser une réaction intramoléculaire conduisant à l'allomone recherchée **K**, représentée ci-dessous.



Question : Expliquer la nature des réactions ayant lieu après la déprotection et proposer un mécanisme réactionnel.

Réponse : Entraînez-vous à faire le mécanisme de formation de l'imine.

IV Sujet sur les imines : CAPES 2014 (Partie D : L'odorat)

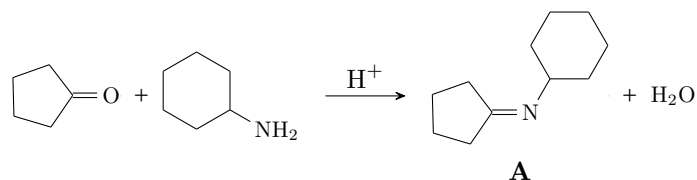


FIGURE 22.5 – Étape n°1

Question : Proposer un mécanisme pour la formation de **A** et interpréter le fait, observé expérimentalement, que la vitesse de cette réaction est faible en milieu basique mais aussi en milieu très acide.

Réponse : Mécanisme à écrire.

En milieu basique la concentration des protons (catalyseur) nécessaire à l'activation du carbonyle (et au départ de l'eau) est faible.

En milieu très acide, dans l'étape 2 (attaque de l'amine sur le carbonyle activé), c'est la forme ammonium qui prédominera largement sur la forme amine ($pK_a \sim 11$). Or la forme ammonium n'est pas nucléophile car ne possède pas de doublet non liant sur l'azote.

Dans les deux cas, la réaction est ralentie.

Les atomes d'hydrogène portés par les atomes de carbone en α du groupe caractéristique de l'imine **A** présentent une certaine acidité. Ce phénomène est exploité pour créer une nouvelle liaison C–C. Le produit **A1** ainsi obtenu est ensuite hydrolysé selon une réaction inverse de l'étape n°1 pour conduire à la cétone **B**, comme indiqué figure 22.6.

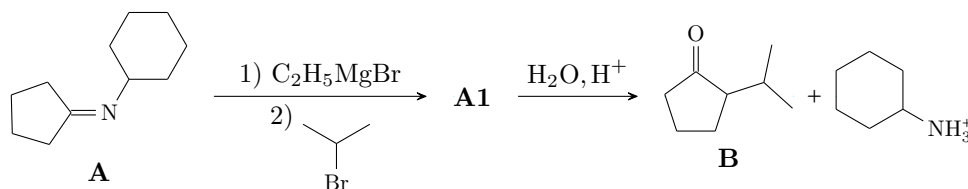
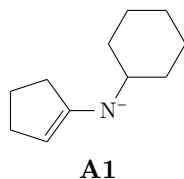


FIGURE 22.6 – Étape n°2

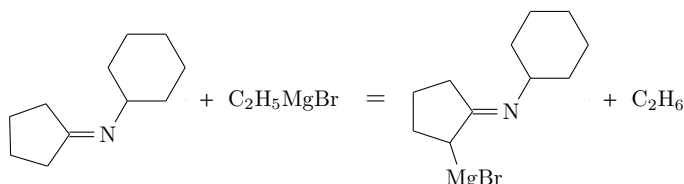
Question : Écrire la formule de la base conjuguée de **A** et, par analogue avec une situation connue, justifier l'acidité de **A**.

Réponse : C'est comme pour un énolate.



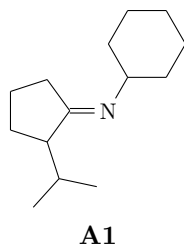
Question : Quel est le rôle joué ici par l'organomagnésien ? Écrire l'équation de la réaction correspondante.

Réponse : L'organomagnésien joue le rôle de base forte qui vient déprotoner l'imine.



Question : Nommer le type de réaction mise en jeu quand on introduit le 2-bromopropane et représenter la formule du produit **A1** de cette réaction.

Réponse : C'est une alkylation. Le mécanisme est une substitution nucléophile.



Question : Expliquer pourquoi l'action successive du bromure d'éthylmagnésium puis du 2-bromopropane sur la cyclopentanone n'aurait pas conduit au produit désiré.

Réponse : L'organomagnésien aurait réagi sur la cétone pour former un alcool tertiaire.



La vraie question est : Pourquoi la déprotonation en α est favorisée pour une imine alors que l'addition nucléophile est favorisée pour un carbonyle ?

A propos de la déprotonation :

Vu que l'azote est moins électronégatif que l'oxygène, le carbanion formé en α est moins stabilisé. On trouve peu de valeurs sur Internet, mais un énolate est typiquement avec un pK_a de 20, alors que l'imine a un pK_a de 25.

Cependant, vu que l'organomagnésien a un pK_a de 50, il n'y a pas réellement de différence.

A propos de l'électrophilie du carbone :

L'électrophilie de l'atome de carbone de l'imine est beaucoup plus faible que celle de la cétone car :

- L'azote est moins électronégatif que l'oxygène (argument principal).
- Ainsi, il y a moins de pourcentage de la forme mésomère $C^+ - N^-$ par rapport à $C=N$, contrairement au ratio entre $C^+ - O^-$ et $C=O$.
- L'azote est aussi relié à une autre chaîne carbonée (ici le cyclohexane), qui fait un effet inductif donneur, ce qui déstabilise le N^- donc continue de diminuer la forme $C^+ - N^-$.

Cette réponse n'est pas sourcée, il n'y a rien sur Internet, mais elle paraît cohérente.