

CREATION DE LIAISON SIMPLE CC

1 Généralités

Il faut un carbone nucléophile et 1 électrophile

Classiquement électrophile \Rightarrow il faut une inversion de polarité

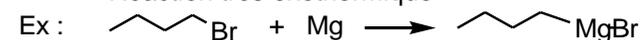
- Organométallique et plus précisément organomagnésiens mixtes
 $\delta^- \quad \delta^+$
 $\text{RMgX} : \text{C} \text{---} \text{M} \quad (\chi(\text{Mg})=1.3, \chi(\text{C})=2.5)$
- Les carbanions stabilisés : en alpha d'un groupe électroattracteur.

2 Les organomagnésiens mixtes

A. Synthèse

1. Bilan

- $\rho=95\%$
- Réaction très exothermique



Rmq : PAS de MECA à connaître car radicalaire

Exception : les alcynures magnésiens $\text{RC}\equiv\text{C-MgX}$ par réaction

2. Précautions opératoires

- Absence d' O_2 , de CO_2 et d' H_2O

Solutions :

- Travailler sous **atmosphère inerte**, cad sous un flux de N_2 ou d'Ar
- Travailler sous **atmosphère réelle avec une garde à CaCl_2** , alors une couche d'éther vaporisée protège partiellement de milieu de O_2 , CO_2 et d' H_2O . Cependant il existe un risque de perte de rendement. CaCl_2 est un desséchant et évite donc la présence de H_2O .
- Utiliser une verrerie séchée à l'étuve et un éther anhydre (sur tamis moléculaire) pour éviter encore H_2O .
 - Eviter la duplication de Wurtz : $\text{RMgX} + \text{RX} \rightarrow \text{RR} + \text{XMgX}$

Solutions :

- Ajouter RX goutte à goutte
- Introduire Mg en excès.
 - Eviter que la réaction ne s'emballé (à cause de l'exothermicité)

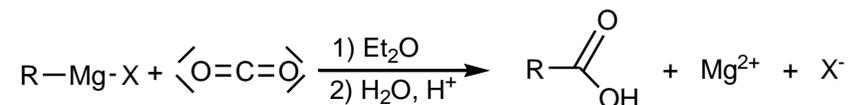
Solutions :

- Ajouter RX goutte à goutte
- Disposer une bain d'eau glacée pour ralentir ou bloquer la réaction si besoin

3. Montage

B. Réaction avec CO_2

1. Bilan



2. Mécanisme

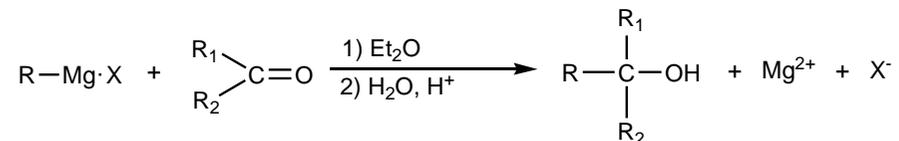
Indiquer la polarité des 2 réactifs

3. Intérêt

Formation d'un AC avec 1 C en plus

C. Action sur un carbonyle (aldéhyde ou cétone)

1. Bilan

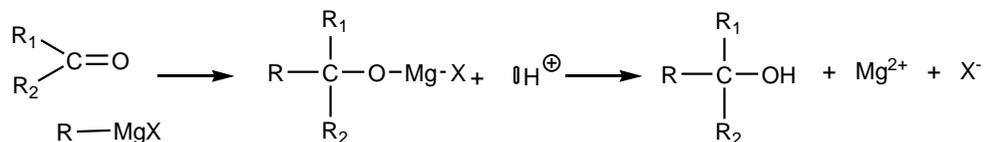


Réaction en 2 étapes :

- A_N du RMgX
- Hydrolyse acide

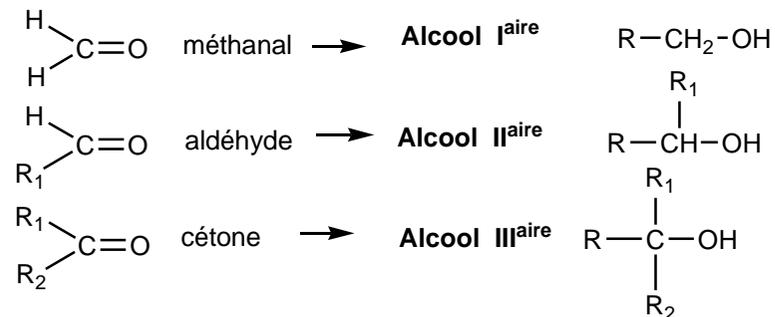
2. Mécanisme simplifié

Indiquer la polarité des réactifs. Compléter le mécanisme en plaçant les doublets non liants manquants et les flèches de mouvement des électrons.



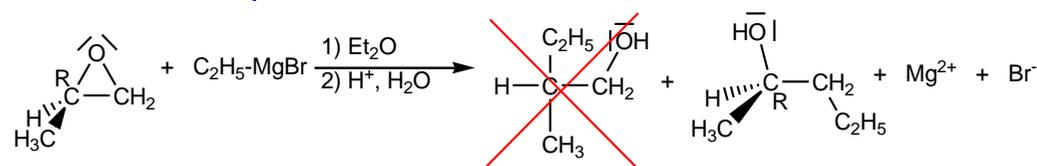
3. Intérêt

Formation d'alcool avec allongement de chaîne.



D. Action sur un époxyde : formation d'un alcool

1. Résultats expérimentaux

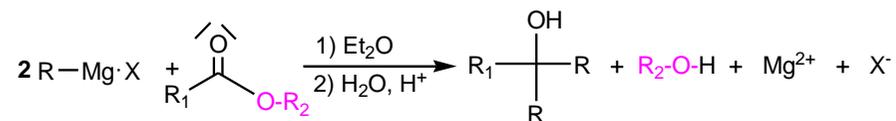


La réaction d'1 RMgX sur un époxyde dissymétrique est **régiosélective** et **stéréospécifique**.

2. Mécanisme

E. Action sur un ester

1. Bilan



Mécanisme

2. Intérêt

- Formation d'alcools tertiaires très encombrés.

3. Chimiosélectivité

A_N sur la C=O (cf. chap A-3 et sera vu O-5)

Amide < ester < AC < cétone < aldéhyde < anhydride < chlorure d'acyle
 Car
 ⇒ avec **un ester** la 2nde A_N est inévitable car la cétone est plus réactive que l'ester
 ⇒ avec **un chlorure d'acyle**, on peut se limiter à 1 A_N si on met 1 équivalent de RMgX et à basse T on forme alors un **carbonyle**

4. Remarque

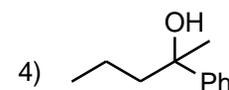
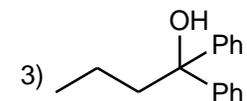
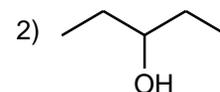
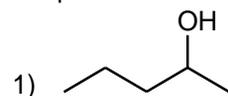
Pourquoi ne fait-on pas réagir CH₃COOH avec RMgX ???

⇒

F. Action sur les alcools, amines, AC, l'eau...

G. Rétrosynthèse

Proposer des réactifs faisant intervenir un organomagnésien pour la synthèse des produits suivants :



Les produits représentés sont obtenus après hydrolyse

