

**CREATION DE LIAISON SIMPLE CC**

## 1 Généralités

Il faut un carbone nucléophile et 1 électrophile

Classiquement électrophile  $\Rightarrow$  il faut une inversion de polarité

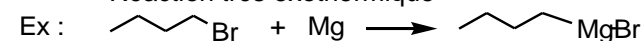
- Organométallique et plus précisément organomagnésiens mixtes  
 $\delta^- \quad \delta^+$   
 $\text{RMgX} : \text{C} \text{---} \text{M} \quad (\chi(\text{Mg})=1.3, \chi(\text{C})=2.5)$
- Les carbanions stabilisés : en alpha d'un groupe électroattracteur.

## 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' $\text{O}_2$ , de  $\text{CO}_2$  et d'  $\text{H}_2\text{O}$

Solutions :

- Travailler sous **atmosphère inerte**, cad sous un flux de  $\text{N}_2$  ou d'Ar
- Travailler sous **atmosphère réelle avec une garde à  $\text{CaCl}_2$** , alors une couche d'éther vaporisée protège partiellement de milieu de  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$  et d' $\text{H}_2\text{O}$ . Cependant il existe un risque de perte de rendement.  $\text{CaCl}_2$  est un desséchant et évite donc la présence de  $\text{H}_2\text{O}$ .
- Utiliser une verrerie séchée à l'étuve et un éther anhydre (sur tamis moléculaire) pour éviter encore  $\text{H}_2\text{O}$ .
  - 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)

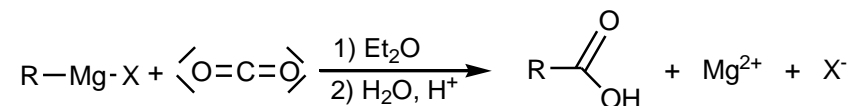
Solutions :

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

#### 3. Montage

### B. Réaction avec $\text{CO}_2$

#### 1. Bilan



## 2. Mécanisme

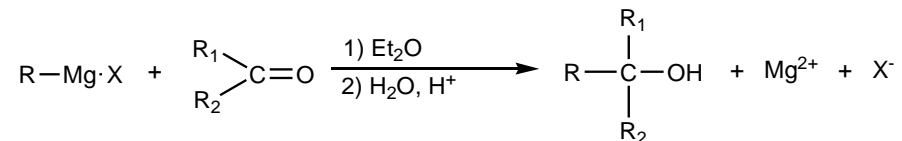
Indiquer la polarité des 2 réactifs

## 3. Intérêt

Formation d'un AC avec 1 C en plus

## C. Action sur un carbonyle (aldéhyde ou cétone)

### 1. Bilan

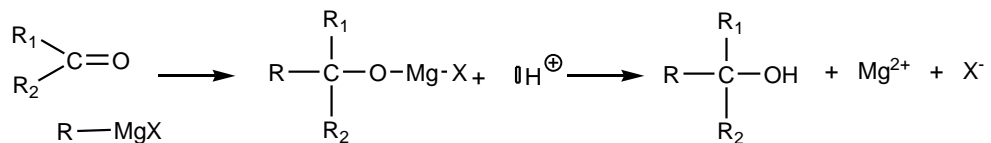


Réaction en 2 étapes :

- $A_N$  du RMgX
- Hydrolyse acide

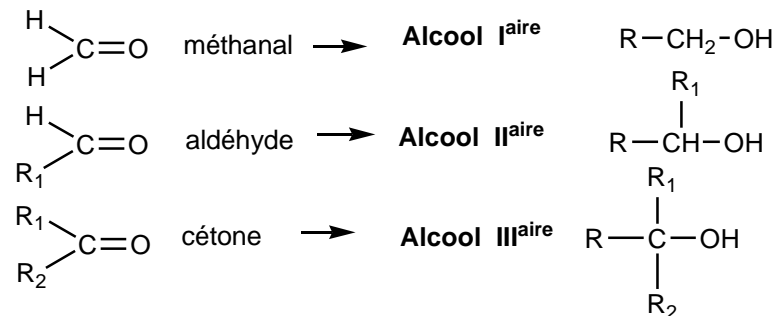
### 2. Mécanisme simplifié

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



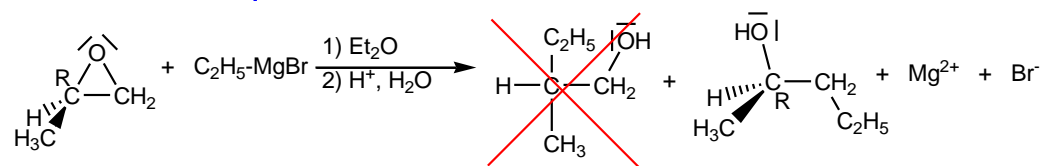
### 3. Intérêt

Formation d'alcool avec allongement de chaîne.



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

### 1. Résultats expérimentaux

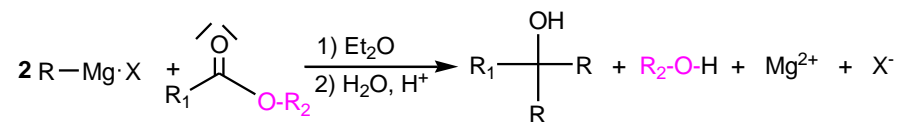


La réaction d'1 RMgX sur un époxyde dissymétrique est **régiosélective** et **stéréospécifique**.

### 2. Mécanisme

## E. Action sur un ester

### 1. Bilan



Mécanisme

### 2. Intérêt

- Formation d'alcools tertiaires très encombrés.

### 3. Chimiosélectivité

A<sub>N</sub> 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 2<sup>nd</sup>e A<sub>N</sub> est inévitable car la cétone est plus réactive que l'ester  
 ⇒ avec **un chlorure d'acyle**, on peut se limiter à 1 A<sub>N</sub> si on met 1 équivalent de RMgX et à basse T on forme alors un **carbonyle**

### 4. Remarque

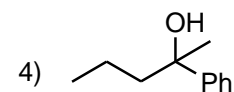
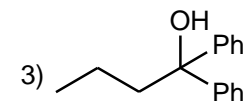
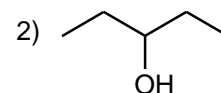
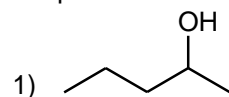
Pourquoi ne fait-on pas réagir CH<sub>3</sub>COOH avec RMgX ???

⇒ .....

## 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

