

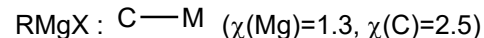
CREATION DE LIAISON SIMPLE CC

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
 $\delta^- \quad \delta^+$



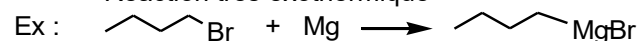
- Les carbanions stabilisés : en alpha d'un groupe électroattracteur.

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

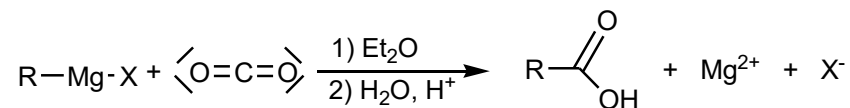
Problèmes et réactions parasites	Précautions associées
Éviter l'hydrolyse de RMgX : $\text{RMgX} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{RH} + \frac{1}{2} \text{Mg}(\text{OH})_2(\text{s}) + \frac{1}{2} \text{MgX}_2(\text{s})$	Verrerie sèche Solvant anhydre Garde à CaCl_2
Éviter la réaction avec CO_2 et O_2 : $\text{RMgX} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{R-COOMgX}$ $\text{RMgX} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{RO-MgX}$	Travailler sous atmosphère inerte Au pire, sous atmosphère réelle avec une couche d'éther vaporisé
Éviter la duplication de Wurtz : $\text{RMgX} + \text{RX} \rightarrow \text{R-R} + \text{MgX}_2$	Mg en excès RX ajouté au goutte à goutte
Emballlement de la réaction	RX ajouté au goutte à goutte Bain d'eau glacée à proximité

3. Quel solvant choisir :

4. Montage

B. Réaction avec CO_2

1. Bilan



2. Mécanisme

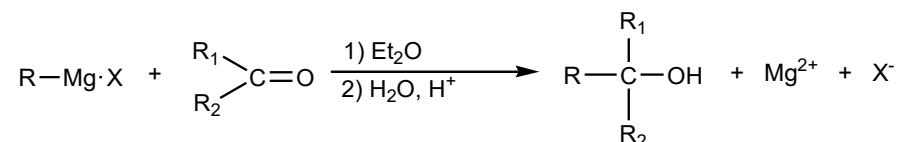
Indiquer la polarité des 2 réactifs

3. Intérêt

Formation d'un AC avec 1 C en plus

C. Action sur un carbonyle (aldéhyde ou cétone)

1. Bilan

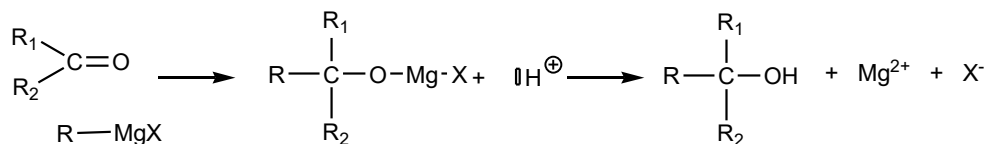


Réaction en 2 étapes :

- A_N du RMgX
- Hydrolyse acide

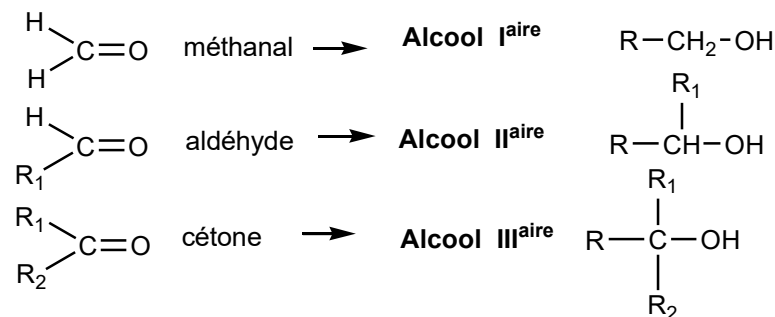
2. Mécanisme simplifié

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



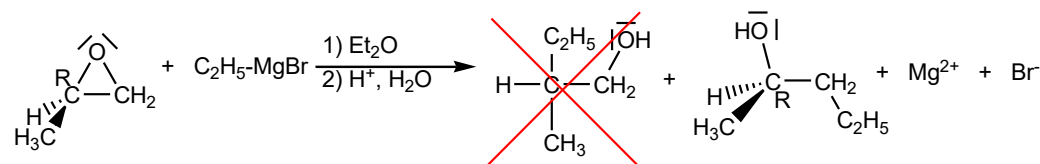
3. Intérêt

Formation d'alcool avec allongement de chaîne.



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

1. Résultats expérimentaux

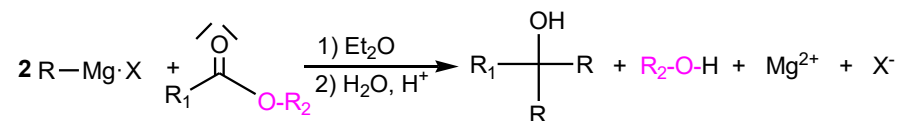


La réaction d'1 RMgX sur un époxyde dissymétrique est **régiosélective** et **stéréospécifique**.

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 2^{de} 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 ???

⇒

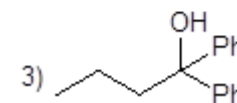
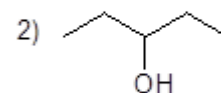
F. Action sur les alcools, amines, AC, l'eau...

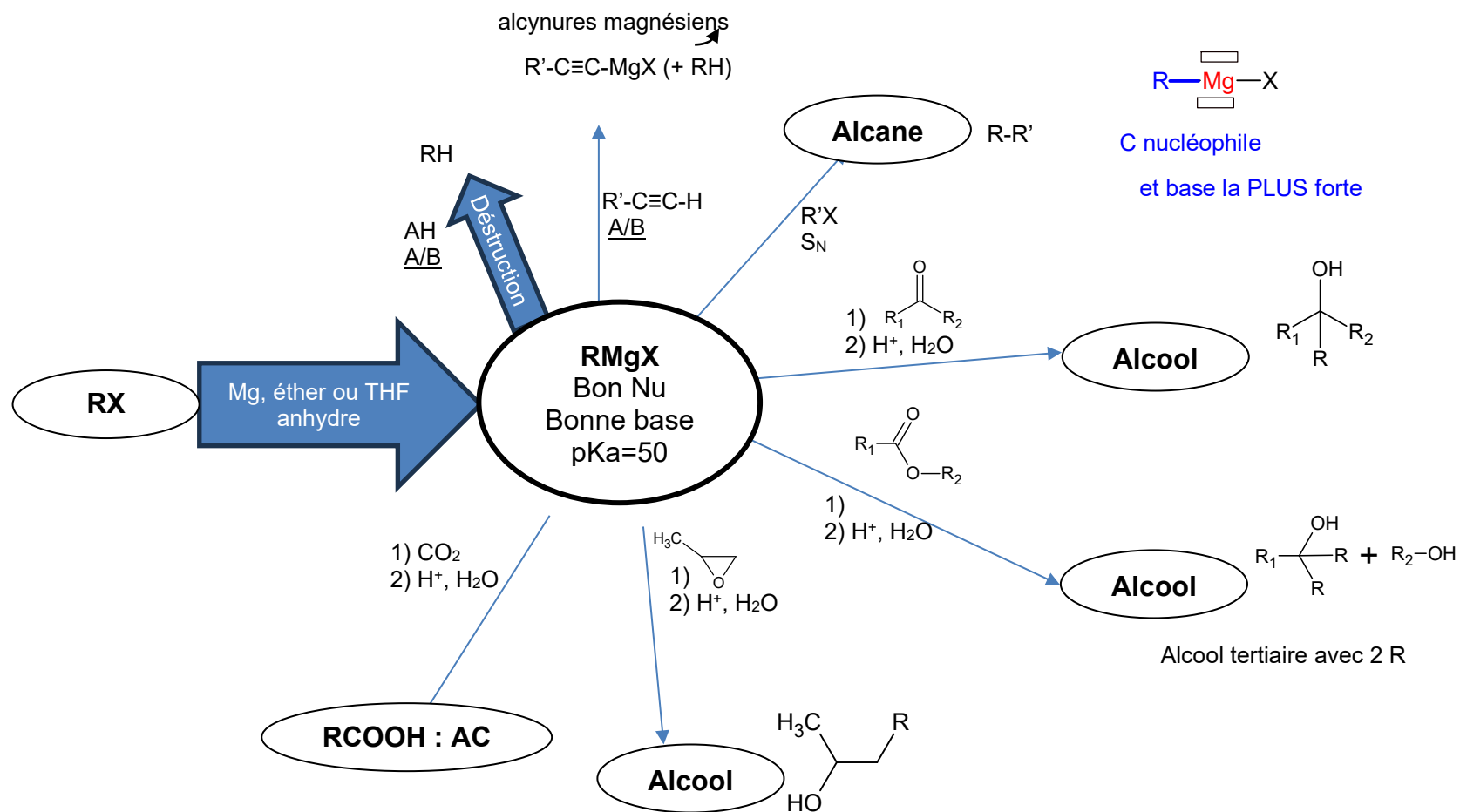
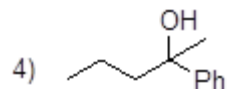
G. Quel acide choisir pour l'hydrolyse ?

- ☐ H₂O ?
- ☐ H₂SO₄ ? HCl ?
- ☐ NH₄⁺

H. Rétrosynthèse

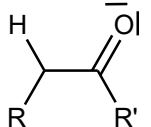
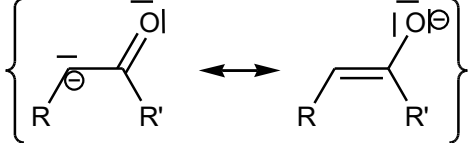
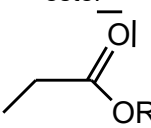
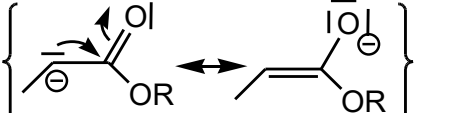
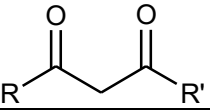
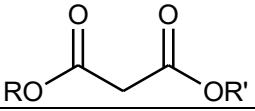
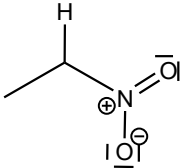
Proposer des réactifs faisant intervenir un organomagnésien pour la synthèse des produits suivants :





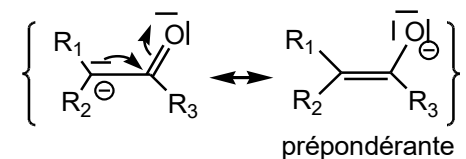
3 Les carbanions stabilisés

pKa des couples dont la base carbanion est stabilisée

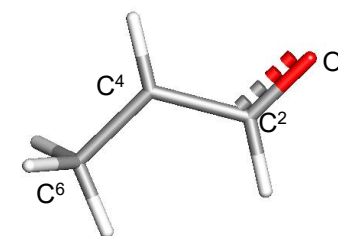
Acide	Base	pKa
Cétone/ Aldéhyde 		≈20
ester 		≈25
Chlorure d'acyle		≈16
Amide tertiaire		≈30
β-dicétones 		≈9
β-diester 		≈13
Nitroalcanes 		≈10

Structure électronique de l'énolate

Par mésomérie



⇒ caractère **très** Nucléophile de

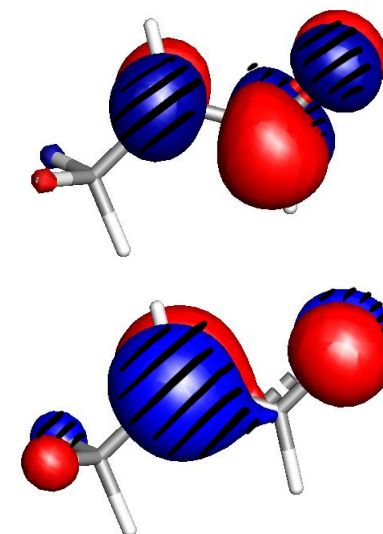


Par les OF

E(eV)

+12.74

-1.37



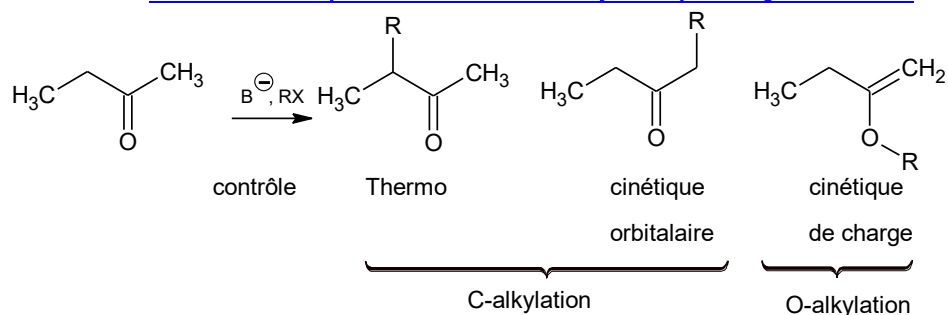
Sous contrôle orbitalaire, le site le plus nucléophile est :

Charges de Mulliken

1 O	2 C	3 H	4 C	5 H	6 C	7 H	8 H	9 H
-0.697	0.441	-0.143	-0.561	0.032	0.066	-0.039	-0.049	-0.049

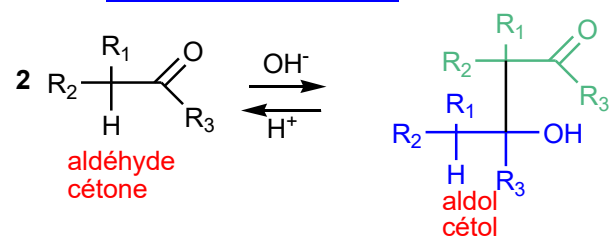
Sous contrôle de charge, le site le plus nucléophile est :

Contrôle cinétique – Contrôle thermodynamique : régiosélectivité



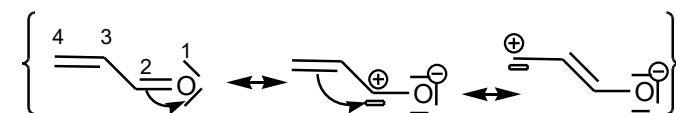
Contrôle	Thermodynamique	Cinétique orbitaire	Cinétique de charge
Base	Peu encombrée H^-	Très encombrée : LDA	
T	haute	basse	
t	long	court	
RX		$\text{H}_3\text{C}-\text{I}$ $\delta^+ \quad \delta^-$	$\text{H}_3\text{C}-\text{O}-\text{S}(=\text{O})_2-\text{O}-\text{CH}_3$ $\delta^+ \quad \delta^- \quad \delta^- \quad \delta^+$
Solvant		Polaire/ Non dissociant : Ether/THF	Polaire / dissociant : DMSO

Aldolisation / cétoalysation

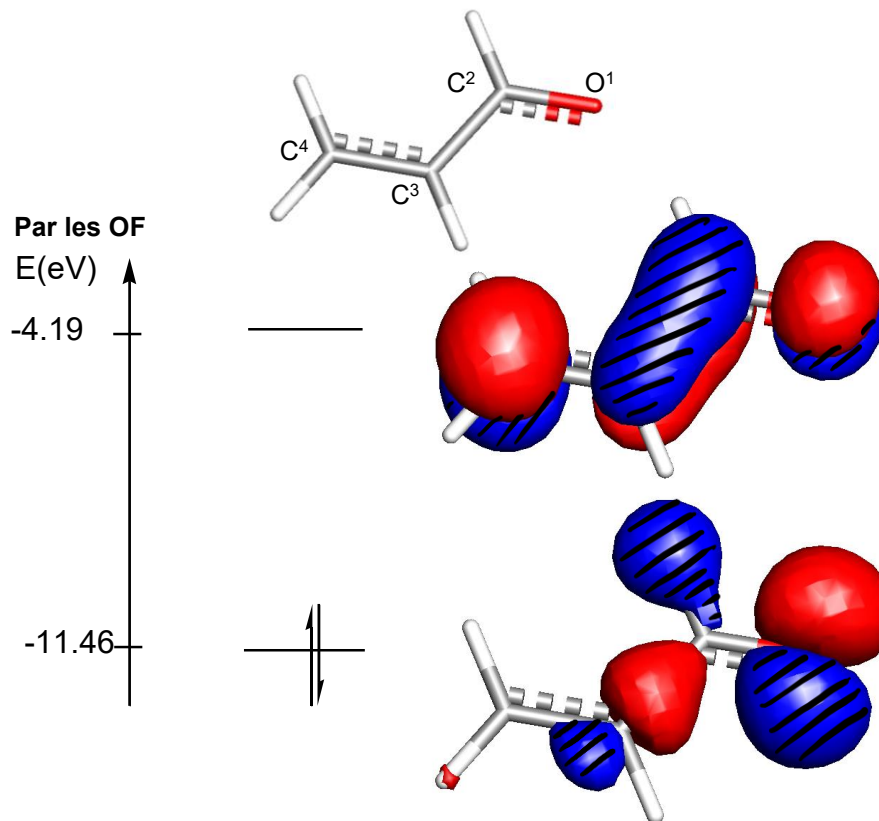


Structure électronique des α -étones : Par la théorie des OF

Par mésomérie



$\Rightarrow$ caractère **très** électrophile de



Sous contrôle orbitalaire, le site le plus électrophile est :

**Décomposition en CLOA des OM 9 à 13 de l'acroléine, axe z
perpendiculaire à la molécule.**

ENERGY = 9-() 10-() 11-() 12-() 13-()
 -16.8816 -15.5204 -11.4571 -4.1946 6.0040

1 O	2 s	0.36649	0.00000	0.00022	0.00000	0.00000
1 O	2 px	0.67268	0.00000	0.51934	0.00000	0.00000
1 O	2 py	-0.47838	0.00000	0.79571	0.00000	0.00000
1 O	2 pz	0.00000	0.59530	0.00000	0.60700	0.44655
2 C	2 s	-0.05109	0.00000	0.02879	0.00000	0.00000
2 C	2 px	-0.28998	0.00000	-0.11710	0.00000	0.00000
2 C	2 py	0.11895	0.00000	-0.10178	0.00000	0.00000
2 C	2 pz	0.00000	0.24701	0.00000	-0.54715	-0.80342
3 C	2 s	0.03243	0.00000	0.12243	0.00000	0.00000
3 C	2 px	0.20633	0.00000	0.27896	0.00000	0.00000
3 C	2 py	0.03801	0.00000	0.12707	0.00000	0.00000
3 C	2 pz	0.00000	-0.42649	0.00000	-0.43235	0.85275
4 C	2 s	-0.03627	0.00000	-0.02426	0.00000	0.00000
4 C	2 px	-0.12244	0.00000	-0.07863	0.00000	0.00000
4 C	2 py	-0.01754	0.00000	0.01111	0.00000	0.00000
4 C	2 pz	0.00000	-0.52527	0.00000	0.72555	-0.52577

Charges de Mulliken

1 O	2 C	3 C	4 C	5 H	6 H	7 H	8 H
-0.392	0.454	-0.087	0.027	-0.076	0.040	0.016	0.017

Sous contrôle de charge, le site le plus électrophile est :